

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Оренбургский государственный университет»

На правах рукописи



Дубинецкий Виктор Валерьевич

**КЕРАМИЧЕСКИЙ КИРПИЧ С ПРИМЕНЕНИЕМ
КАРБОНАТСОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДА БУРЕНИЯ**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
В.А. Гурьева

Оренбург - 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ.....	12
1.1 Состояние и проблемы отрасли отечественной строительной керамики...	12
1.2 Основные направления совершенствования технологии строительной керамики.....	16
1.3 Опыт применения кальцийсодержащих материалов в производстве изделий строительной керамики.....	24
1.4 Технология образования промышленных отходов бурения нефтегазовой промышленности.....	36
1.5 Выводы по главе.....	37
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	38
2.1 Методы оценки свойств исходных материалов, структуры и свойств керамики.....	38
2.2 Исследование структурно–минералогических и технологических особенностей исходного сырья	42
2.3 Выводы по главе.....	61
ГЛАВА 3. СКРИНИНГ ТЕХНОЛОГИИ СТЕНОВОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СУГЛИНКА И КАРБОНАТСОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДА БУРЕНИЯ.....	63
3.1 Разработка опытных составов керамического кирпича на основе легкоплавкого суглинка и карбонатосодержащего отхода бурения.....	64
3.2 Исследование влияния совместного помола шихты отхода бурения и легкоплавкого суглинка на физико–механические показатели керамического кирпича.....	69
3.3 Моделирование технологических параметров формования, сушки и обжига изделий опытных составов	82
3.4 Исследование влияние обработки КОБ на режим обжига и структурные свойства керамических изделий на основе легкоплавких суглинков.....	102
3.5 Исследование морозостойкости керамического кирпича на основе суглинка и ОКОБ.....	109
3.6 Выводы по главе.....	112

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНО–ФАЗОВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА.....	114
4.1 Термодинамический расчет вероятности образования кальцийсодержащих кристаллических фаз.....	114
4.2 Физико–химические процессы, происходящие в пироге при синтезе керамического кирпича на основе умеренно – пластичных глин – суглинков и карбонатосодержащего отхода бурения.....	118
4.3 Структура и организация порового пространства керамического кирпича.....	132
4.4 Выводы по главе.....	136
ГЛАВА 5. АПРОБАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА С ПРИМЕНЕНИЕМ КАРБОНАТОСОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДА БУРЕНИЯ.....	138
5.1 Результаты заводских испытаний.....	138
5.2 Расчет себестоимости кирпича опытного состава	144
5.3 Экономическая эффективность производства керамического кирпича с учетом диверсификации природоохранных мероприятий.....	154
5.4 Выводы по главе.....	158
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.....	159
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	162
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	163
Приложение А. Технологический регламент на производство керамического кирпича с применением карбонатосодержащего отхода бурения.....	182
Приложение Б. Акт о внедрении научно – исследовательской работы.....	190
Приложение В. Протокол испытания.....	191

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В условиях постоянно растущих цен на сырье и энергоносители одной из основных задач является разработка энергоэффективных, ресурсосберегающих технологий строительных материалов, среди которых особый интерес благодаря комплексу физико-механических показателей, экологичности и архитектурной выразительности представляют керамические стеновые изделия. Это определяет актуальность развития отрасли производства строительной керамики.

Стабильность технологии производства и получение конечной продукции с заданными свойствами определяют повышенную потребность в качественном сырье. Однако ограниченность разрабатываемых месторождений кондиционных глин на территории РФ, существенные расходы на его добычу и транспортировку вынуждают предприятия отказываться от качественного привозного сырья и использовать в производстве местные глины, как правило, характеризующиеся низкой пластичностью и присутствием в их составе различных примесей.

В то же время для регионов, где развита промышленная добыча и переработка газа и нефти, актуально решение проблемы утилизации отходов бурения скважин, характеризующихся многотоннажностью (более 25000 т/год) и для складирования которых необходимо устройство шламовых амбаров, что усиливает загрязнение окружающей среды.

Таким образом, для решения перечисленных проблем в области строительного материаловедения перспективной является разработка технологии керамического кирпича, отвечающей требованиям ГОСТ Р 52108-2003, на основе местного широко распространенного легкоплавкого глинистого сырья - суглинков и отходов бурения скважин при добыче нефти.

Диссертационная работа выполнена на кафедре «Технология строительного производства» ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет» в соответствии с договором на выполнение НИР № 266/13 от «15» мая 2013 г.

«Разработка технологии и исследование структуры строительных материалов, модифицированных техногенными продуктами минерального и органического происхождения», программой «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники», подпрограммой «Архитектура и строительство».

Степень разработанности темы исследования. Исследования отечественных и зарубежных ученых: В.Д. Котляр, Б.К. Кара-Сал, Л.Л. Масленникова, А.Ю. Столбоушкин, Н.Г. Чумаченко, Н.Д. Яценко, R. Socolar, S. Gerl и др. направлены на расширение сырьевой базы и разработку технологии керамических материалов. Однако, вопросы разработки технологии керамического кирпича на основе композиции широко распространенных глинистых пород - суглинков, супесей, характеризующихся нестабильностью составов и свойств, не соответствующих требованиям стандартов, предъявляемым к сырью для керамических материалов, и карбонатсодержащих отходов бурения (далее КОБ), влияние химического и минералогического составов КОБ на процессы формирования структуры, технологические параметры производства и свойства кирпича данного состава, ранее не изучены и требуют решения.

Объект исследования – керамический кирпич на основе суглинистого сырья и карбонатсодержащего отхода бурения.

Предмет исследования – технология производства композиционного керамического материала, процессы фазо – и структурообразования, свойства кирпича.

Цель диссертационной работы – разработать керамический кирпич с улучшенными физико-механическими параметрами на основе композиции умеренно – пластичной глины – суглинка и карбонатсодержащего отхода бурения.

Для достижения поставленной цели предусматривалось решение следующих задач:

– обосновать возможность применения отходов бурения с повышенным содержанием карбонатных пород в качестве эффективной добавки в композиции с суглинком для производства керамического кирпича;

– выявить оптимальное количество карбонатосодержащего отхода бурения в керамических массах и разработать методику подготовки сырья с целью повышения его активности в условиях пирогенного синтеза кирпича;

– изучить влияния композиции КОБ и суглинка на физико-химические процессы фазо - и структурообразования керамического кирпича и его морозостойкость;

– разработать рациональные технологические принципы, обеспечивающие формирование структуры керамического кирпича на основе суглинка и КОБ, физико-механические характеристики которого удовлетворяют условиям ГОСТ 530-2012;

– провести опытно-промышленную апробацию полученных результатов исследований и оценить их технико-экономическую эффективность.

Научная новизна работы. Теоретически обосновано и подтверждено экспериментальными исследованиями причинно-следственные связи свойств исходного сырья (КОБ и умеренно-пластичных суглинков) и технологических принципов с процессами фазо- и структурообразования керамического кирпича, физико-механические характеристики которого удовлетворяют требованиям ГОСТ 530-2012. При этом:

– доказано и научно-обосновано применение КОБ в производстве кирпича, обеспечивающее в композиции с суглинком его активное влияние на свойства формовочных масс, процессы фазо- и структурообразования керамического черепка в условиях пирогенного синтеза, физико-механические свойства керамического кирпича;

– разработана методика обработки карбонатосодержащего отхода бурения на амбаровых площадках 3 % раствором HCl, обеспечивающая: химическое разрушение структуры арагонита, доломита до обжига, безопасное выделение

CO₂ и воды, образование CaCl₂ в твердом виде с плотностью 2,51 г/см³ и раствора CaCl₂[OH₂], который при t= 260 °С обезвоживается и плавится в интервале t = 772 – 782 °С CaCl₂, интенсифицируя образование жидкой фазы в структуре и спекание кирпича, что позволило снизить температуру его обжига на 100 °С;

- установлено, что легкоплавкая суглинистая оболочка частиц ОКОБ оплавляется фрагментарно, определяя точечный механизм спекания частиц пресс-порошка, и их последующую агрегацию расплавом. Диссоциация кальцита суглинка при обжиге обуславливает укрупнение диаметра пор и формирование переходной, безопасной и опасной пористости в соотношении 1:7,9:8,9, что обеспечивает паропроницаемость и работу кирпича в естественных условиях;

- выявлены в структуре синтезированного керамического композита кальцийсодержащие кристаллические новообразования: анортит CaAl₂[Si₂O₈], геденбергит CaFe[Si₂O₆], твердые растворы сложного состава с волластонитовой структурой Ca(Mg_{0,41}Fe_{0,59})·[Si₂O₆]. Установлено формирование на оплавленных поверхностях гранул спутанно-волоконистых агрегатов, в которых длина волокон изменяется от десятых долей до 1—2 мм, что характерно для анортита и подтверждает его образование. Вследствии изоморфного замещения в силикатах кальция Ca²⁺ ионами Fe²⁺, Mg²⁺ из расплавов образуется геденбергит.

Теоретическая значимость работы заключается в том, что:

- выявлены особенности химического и минералогического составов и термические свойства исходного сырья, обеспечивающие его активное влияние на свойства формовочных масс, процессы фазо- и структурообразования керамического черепка в условиях пирогенного синтеза, физико-механические свойства керамического кирпича,

- разработанная методика обработки КОБ на амбаровых площадках 3 % раствором HCl обеспечивает принципиально новое техническое решение и определяет его активацию при подготовке к процессам термического синтеза;

- теоретически обоснованы закономерности взаимосвязи содержания КОБ и ОКОБ и режимов технологии на переделах помола, формования, термической

обработки с физико-механическими характеристиками керамического кирпича в соответствии с требованиями ГОСТ 530-2012;

– установлено, что образование анортита происходит по двум схемам: в результате перекристаллизации полевых шпатов и частичного замещения атомов кремния атомами алюминия, и, при избыточном содержании СаО в шихте, кристаллизацией продукта взаимодействия метаксаолинита с СаО.

Практическая значимость диссертационного исследования:

– внедрена в ходе опытно-промышленных испытаний в условиях производства методика обработки КОБ 3 % раствором НСІ, позволяющая при хранении ОБ на полигоне химически разрушить структуру карбонатных пород с удалением СО₂ и исключить при обжиге в результате газовойделения разрыхление структуры и снижение плотности готового кирпича;

– разработан патентозащищенный технологический регламент на производство керамического кирпича на основе умеренно - пластичного суглинка с добавкой ОКОБ в количестве 40 %, обеспечивающий по отношению к заводскому изделию-аналогу увеличение предела прочности при изгибе на 5,3 %, предела прочности на сжатие - на 21,2 %, снижение водопоглощения на 0,2 %, повышение морозостойкости до 75 циклов;

– апробирована на предприятиях: ООО «Керамик» (г. Бугуруслан), ООО ТД «Бузулукский кирпичный завод» (г. Бузулук) разработанная ресурсо- и энергосберегающая технология производства керамического кирпича с улучшенными свойствами на основе композиции суглинистого сырья и 40 % ОКОБ методом полусухого прессования, обеспечивающая: сохранение целостности и однородности структуры сырца в течении всего технологического цикла, снижение температуры сушки на 50 °С, обжига до 100 °С, высокую плотность кирпича 1875 кг/м³, марки М150 и F75, общую пористость менее 30 %;

– определены перспективы практического использования керамического кирпича с эффективной добавкой ОКОБ до 40 % в строительстве и смежных отраслях промышленности. Применение комплекса разработанных

технологических решений позволяет снизить себестоимость кирпича на 4,9 %, уменьшить расходы нефтедобывающей компании на строительство и эксплуатацию шламохранилищ на 20 % и затраты на восстановление экологии региона на 8,5 %.

Методология и методы исследования базировались на аналитическом обобщении известных научных и технических результатов, применении стандартных методик и методов определения составов, структуры, физико–механических свойств керамического материала, физическом и математическом моделировании, обработке экспериментальных данных методами математической статистики, сопоставлении полученных автором результатов экспериментальных исследований, выполненных в лабораторных условиях с соответствующими теоретическими результатами других авторов.

Положения, выносимые на защиту:

- установленные особенности составов умеренно–пластичных суглинков и КОБ и влияние их композиции на технологические режимы переделов подготовки, формования, сушки и обжига изделия–сырца;
- результаты комплексных экспериментальных исследований влияния КОБ на фазовые и структурные превращения, происходящие при термической обработке и свойства кирпича;
- разработанный метод обработки КОБ при его хранении в амбарах и установленные закономерности активации фазообразования и формирования микроструктуры композита, математические и физические зависимости результирующих технических параметров синтезированного кирпича;
- результаты опытно–промышленной апробации, позволяющие оценить технологическую эффективность разработанных рецептур масс и принципы ресурсо – и энергосберегающей технологии производства керамического кирпича на основе суглинка и КОБ по критериям соответствия требованиям ГОСТ 530–2012 и экономическую эффективность.

Достоверность результатов исследований, основных научных положений, сформулированных выводов и разработанных рекомендаций, представленных в работе, обоснована применением основ теории дисперсных систем, фундаментальных основ и закономерностей материаловедения, научных положений и технологий, разработанных ведущими учеными данной области А.И. Августиник, П.И. Боженков, П.П. Будников и др., а также современных методик проведения научных исследований, сходимость, полученных автором результатов теоретических и экспериментальных исследований в пределах относительной погрешности с доверительной вероятностью 0,95, и получением прогнозируемых результатов в практической реализации.

Апробация диссертационной работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на региональных, всероссийских и международных научно-технических конференциях: «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры» (г. Оренбург, 2013–2019 гг.), «Актуальные проблемы интеграции науки и образования в регионе» (г. Бузулук, 2013), МНПК «Строительство» (г. Ростов–на–Дону, 2015 г.), «Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации» (г. Оренбург, 2015 г.), «Развитие керамической промышленности России» КЕРАМТЕКС (г. Казань 2015 г., г. Тула 2018 г., г. Уфа 2019 г.); «Актуальные вопросы современного строительства промышленных регионов России» (г. Новокузнецк, 2016 г.); I международный молодежный образовательный форум «Евразия» (г. Оренбург, 2016 г.), «Engineering and Technologies for Production and Processing» (г. Нальчик, 2018 г.), «Sludge of the Fuel-Energy and Oil-Producing Complex in the Production of Wall Ceramic Products» (г. Владивосток, 2018 г.).

Публикации. Основные результаты исследования опубликованы в 14 научных статьях, в том числе **6 статей** в российских рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень рекомендованных ВАК, **2 статья** в издании,

входящем в международную реферативную базу данных и систем цитирования Scopus. Получен патент на изобретение РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 170 наименований и 3 приложений. Диссертация изложена на 191 странице, содержит 56 рисунков и 31 таблицу.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

1.1 Состояние и проблемы отечественной отрасли строительной керамики

Увеличение объемов роста и инвестиций в объекты капитального строительства и жилищного фонда, ставят задачи по увеличению производства экологически чистых и долговечных материалов, в которых ведущая роль отводится керамическим строительным материалам различного спектра: стеновые, кровельные, теплоизоляционные, отделочные.

Анализ изменений темпов роста потребления основных видов мелкоштучного стенового материала, к которым можно отнести керамический и силикатный кирпич, а также широкий сектор блоков, выполненных из различного материала, позволил установить, что на долю керамических стеновых материалов в целом по РФ приходится более 50 % от всего перечня стеновых материалов (рисунок 1). Активно развиваются проекты, связанные с такими новыми для российского потребителя видами строительных материалов, как клинкерный кирпич и поризованные керамические блоки [1].

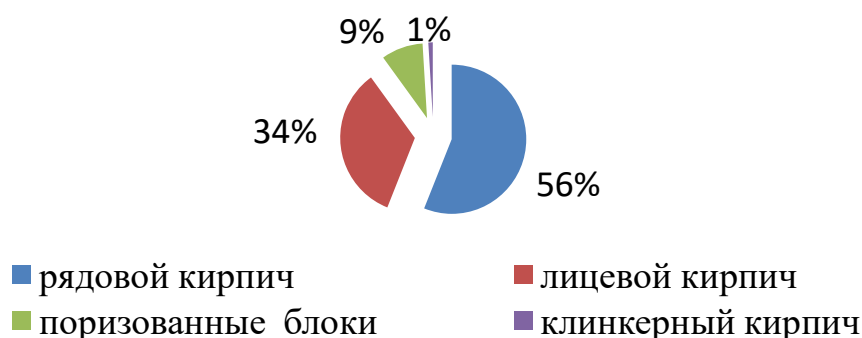


Рисунок 1 – Структура выпуска керамических стеновых материалов в России на 2018 год

Номенклатура выпуска отечественной отрасли керамических изделий в общем объеме включает следующие виды изделий кирпич, блоки, плитка,

кровельная черепица. Производимая продукция отличается по форме и широкой линейкой цветовой палитры (заказчику может быть представлено выбрать из 250 оттенков по шкале RAL–Classik), что позволяет воплотить в реальность множественные технические и архитектурные проекты, гарантирующие создание комфортной среды для жизнедеятельности и проживания граждан в муниципальных образованиях городов, районов, сельских поселений.

Новый этап динамично развивающейся отрасли по налаживанию производства керамического кирпича в стране отмечался в середине 90–х годов прошлого столетия, что продиктовано требованием рынка в более качественной выпускаемой продукции (на смену обиходным маркам М 50 и 75 был начат выпуск керамического кирпича М 150 – 300) и внедрения инновационных западных технологических решений на реконструируемых и вновь строящихся предприятиях [2].

При этом следует отметить дисбаланс между темпами роста объемов потребления керамических материалов и производительностью предприятий, вызванный рядом факторов [3], которые связаны с отсутствием единой государственной технической политики в области производства строительных материалов; наличием высокого процента устаревшего технологического оборудования на заводах; снижением количества и запасов разрабатываемых месторождений высококачественных кирпичных глин; сокращением разведанных запасов пластичного сырья; использованием в технологии некондиционного местного глинистого сырья и увеличением применения в производстве объемов промышленных многотонажных отходов. По мнению ряда ученых [4, 5], решение данной задачи связано с необходимостью технического переоборудования заводов, разработкой, и внедрением ресурсо– и энергосберегающих технологий керамического производства.

Анализ вопросов состояния и тенденций развития производства керамического кирпича в России, в том числе в Приволжском федеральном округе, обозначил необходимость процессов строительства новых заводов и

глубокой реконструкции действующих с доведением их производственных мощностей до 30–60 млн. шт. усл. кирпича. Современное кирпичное производство в РФ базируется на внедрении передовых технологий и оборудования ведущих зарубежных компаний Германии, Испании, Италии и др. [6], однако модернизация производства, с целью получения высококачественной продукции возможна только при создании крепкой сырьевой базы, отвечающей технологическим параметрам зарубежного оборудования. При этом непостоянство химико–минералогических составов и технологических свойств глинистого сырья в зависимости от глубины его залегания или места расположения карьера оказывает существенное влияние на физико–механические свойства готового материала [7].

До настоящего времени одним их основных компонентов масс для изделий строительной керамики остаются глины [8]. Однако большинство местных месторождений глинистых пород РФ представлены преимущественно умеренно – и малопластичными, тощими, средне– и неспекающимися суглинками, супесями, опоками, которые до настоящего времени не находят широкого применения в производстве керамики. По результатам анализа отечественной и зарубежной научной литературы [9 – 11] установлено, что в настоящее время важнейшей задачей в производстве строительной керамики является получение изделий с заданными свойствами (прочность, морозостойкость, декоративный внешний вид и др.) на основе малоперспективного местного сырья из композиции «умеренно–пластичная глина + техногенное сырье», разновидностью которого является побочный продукт бурения.

Оренбуржье занимает девятое место в России по количеству образующихся в результате деятельности нефтегазовой промышленности отходов, складированных в шламохранилищах и шламовых амбарах. Это приводит к изъятию из землепользования территорий, в том числе Национального парка «Бузулукский бор», и существенному ухудшению экологической ситуации в регионе. Вместе с тем исследованиями ряда ученых (П.И. Боженков, С.Ф. Коренькова, Л. Я. Крамар,

А.И. Кудяков, В.В. Прокофьева, Н.Г. Чумаченко и др.) показана возможность использования техногенных продуктов – шламов в производстве строительных материалов: вяжущие вещества, материалы для дорожного строительства и др. [54]. В то же время, в результате анализа научных работ установлено, что в производстве строительной керамики отходы нефтепереработки – минеральная составляющая отходов бурения ранее не применялись. Это указывает на перспективность исследуемой темы и позволило сформулировать рабочую гипотезу, заключающуюся в том, что комплексная переработка композиции минеральной составляющей отходов бурения и умеренно-пластичной глины на этапах подготовки, формования, сушки обеспечит в условиях низкотемпературного обжига в системе $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O--RO--Fe}_2\text{O}_3$, направленное фазо – и структурообразование керамических изделий, что определяет соответствие физико-механических свойств кирпича требованиям ГОСТ 530–2012 и их сохранение в процессе длительной эксплуатации.

Таким образом, основное направление исследований – формирование структуры керамического рядового кирпича методом последовательного комбинаторного моделирования составов формовочных масс и основных параметров ресурсосберегающей технологии производства изделий. Результаты исследований планируется применить на предприятиях по производству керамического кирпича с последующей реализацией изделия для устройства стеновых конструкций при строительстве зданий и сооружений различной этажности.

Решение данных задач возможно при использовании современных методов исследований, аппарата математического планирования эксперимента, предназначенных для изменения технологических параметров обработки и теплотехнических режимов сушки и обжига, направленных на получение фазового состава и структуры изделия, обеспечивающих требуемые ГОСТом физико-механические свойства материала.

1.2 Основные направления совершенствования технологии строительной керамики

Существенное сокращение в регионах ранее разведанных и разрабатываемых месторождений отвечающих всем требованиям кирпичных глин и классических природных компонентов для выпуска керамических стеновых материалов предопределило необходимость использования местного низкосортного, малопластичного и трудноспекающегося глинистого сырья, которое не находило применения до настоящего времени из-за низкого качества, получаемой продукции, не соответствующей требованиям действующего стандарта [13]. По результатам исследования ВНИПИИстройсырье, объем добычи глинистого сырья заводами керамической промышленности ежегодно увеличивается и в 2015 году достиг 29,8 млн³ [14, 15].

Томским политехническим университетом [16] разработаны различные методы и способы получения качественной керамики: производство лицевой керамики высокой прочности и морозостойкости с декоративной поверхностью; регулирование процессов сушки; введение в шихту добавки цеолитовых пород, способствующих перераспределению свободной воды в керамической массе. Получение высокомарочного светложгущегося керамического кирпича. Активацией процессов структурообразования масс на основе глинистого низкокачественного железосодержащего сырья, карбонатного мергеля и волластонитового концентрата. Разработка технологии получения теплоизоляционного кирпича с использованием цеолитовых пород с внутрикристаллической пористой структурой и другие.

Проведенные научные исследования являются актуальными способствуют направленному развитию процессов формирования структуры и свойств строительной керамики. При этом необходимо отметить, что повышение качества продукции данного типа напрямую связано с применением армирующих добавок и вводом цеолитовых, волластонитсодержащих пород, месторождения и переработка которых расположены на территории Западно-Сибирского

экономического региона. Поэтому, для получения керамического материала высокого качества из низкосортного глинистого сырья в других регионах России необходима разработка новых эффективных методов, направленных на получение продукции с требуемыми физико–механическими и декоративными характеристиками.

При получении высококачественной стеновой керамики должно внимание уделяется технологическим процессам производства, особенно на ключевых стадиях такие как формование, сушки и обжига керамического материала. Авторы работы [16] указывают на распространенное положение о том, что «перед обжигом изделие–сырец высушивается до влажности 5 – 7 %», но на практике данное условие, как правило, не выполняется. Опытным путем ими было установлено, что изделия, укладываемые для обжига в штабель, должны иметь влажность не ниже критической. Только соблюдение данных условий на начальных стадиях обжига позволяет избежать возникновение и развитие деформаций на стадии обжига.

По мнению автора, [17] изменение времени выдержки, при максимальной температуре обжига, существенно меняет прочностные характеристики изделия, что подтверждают результаты экспериментов, в которых длительность изотермической выдержки изделий во время обжига не менее 5 часов, а с учетом объемного фактора – 7–8 часов. В то же время выявлено, что фазовый состав изделия, полученного с использованием вышеописанного приема, не меняется.

Современные тенденции увеличения уровня эффективности технологических процессов в производстве различных видов керамических изделий в сложной экономической ситуации и высокой конкуренции на рынках сбыта определяют необходимость реализации программ ресурсо– и энергосбережения. Особенно актуальна данная проблема для производства строительной керамики, которая отличается высокой материалоемкостью и затратами на сырье [18]. Данные статьи затрат составляют наибольший удельный вес в себестоимости продукции. При этом необходимо отметить эффективность

повторного вовлечения в производство строительных материалов техногенных продуктов, в том числе для получения керамических, отвечающих требованиям нормативных документов. Такой прием целесообразен при использовании современных методов подготовки сырья на переделе тонкого и сверх тонкого измельчения и последующей термообработки изделия – сырца.

На современном этапе большая часть кирпичных заводов переходит на низкокачественное, малопластичное, трудноспекающееся природное и техногенное сырье. В связи с этим особое значение в организации и построении технологического процесса производства керамического кирпича приобретают задачи по выбору и разработки методов подготовки исходного сырья, а также формовки изделий. Например, фирма Roben Klinkerwerke (Германия), применяет сухую массоподготовку с использованием маятниковой мельницы вместо традиционной полусухой технологии. Такой способ позволяет из низкосортного сырья – красных легкоплавких глин с большим процентным содержанием пиритов и базальтов - выпускать лицевой высококачественный кирпич [19].

Однако получение керамических изделий со свойствами, отвечающими эксплуатационным параметрам, зависит от разработки эффективных способов управления технологическими и физико–химическими процессами фазо – и структурообразования, энерго– и ресурсосберегающих технологий низкотемпературной строительной керамики.

В процессе становления и развития керамической промышленности были сформированы и разработаны научные и практические основы изготовления стеновых материалов. Традиционно кирпичные глины должны иметь хорошие формовочные качества, быть устойчивыми к образованию трещин на стадии сушки и обжига, иметь требуемые показатели по прочности, морозостойкости и водопоглощению [20]. При этом качество сырьевой базы в большинстве регионов страны имеют в основном невысокое качество, что в ряде случаев привело их к списанию как непригодных в качестве кирпичных глин [21].

Указанная проблема, несомненно, имеет важное значение как при новом строительстве кирпичных заводов, так и при реконструкции и технической модернизации существующих мощностей, что приводит к истощению запасов высококачественных глин. Пути решения данного вопроса, по мнению многих исследователей [22], могут лежать только на пути расширения сырьевой базы, путем внедрения в производство не классического глинистого сырья и многотонажных техногенных отходов, а также применения эффективных методов подготовки компонентов на всех этапах производства, что позволит получить качественную керамическую продукцию.

Применение низкокачественного глинистого сырья и промышленных малопластичных, неспекающихся отходов в производстве керамического кирпича с улучшенными физико–механическими показателями требует внедрения технологических приемов для более глубокой переработки сырья, включая тонкий помол и механоактивацию, которые в свою очередь влияют на энергетические затраты [23, 24]. Практика показала, что при использовании карбонатосодержащего глинистого сырья или техногенных отходов с большим содержанием карбонатных соединений, необходим помол до размера частиц менее 0,3 мм, с целью исключения на поверхности изделий «дутиков». Хотя выполнение данного условия даже с учетом использования современного оборудования весьма затруднительно [25].

В работе [26] авторами в качестве основного компонента в условиях отсутствия кондиционных глин использован суглинок Бий–хемского месторождения. Минералогический состав суглинка характеризуется высоким содержанием монтмориллонита (20 – 22 %), кварца (41 – 44 %), ортоклаза (10 – 14%) и железистыми соединениями. Данное сырье по химическому и гранулометрическому составу непригодно для получения плотных керамических материалов. После формования и обжига изделий при температуре 1100 °С образуется керамический черепок с водопоглощением 9–10 %, что существенно превышает требования стандартов к изделиям данной группы изделий. Для

улучшения физико–механических показателей керамического материала в шихту дополнительно вводилась измельченная цеолитсодержащая добавка с насыпной плотностью 1540 кг/м³. Данное решение позволило повысить прочностные показатели до 32 МПа. Результаты химического анализа показали высокое процентное содержание в шихте железистых соединений, щелочноземельных оксидов (СаО и MgO более 7 %), щелочных оксидов (K₂O и Na₂O), что привело к образованию низкотемпературного расплава. Минералогический состав, полученных керамических образцов, представлен цеолитом (27 – 33 %), кварцем (23 – 27 %), полевым шпатом (36 – 41 %), гидроксидом железа (7 – 8 %). Разработанный состав относится к плавням I класса по механизму флюсующего действия – образование жидкой фазы происходит посредством собственного плавления. Установлено, что ввод в состав шихты цеолитсодержащей породы позволяет получить керамический материал с низким водопоглощением от 0,8 до 1,2 % в условиях термической обработкой 1080 °С и указывает на интенсивный процесс спекания масс при температуре более 1050 °С. Необходимо отметить, что степень измельчения дополнительно вводимой цеолитсодержащей добавки способствовала улучшению формуемости пресс–порошка; повышению площади контакта между пластичными и твердыми частицами в массе; снижению внутреннего трения в процессе прессования [27].

Разработки авторов [28, 29] о возможности использования глин и суглинков с высоким содержанием карбонатных включений имеют весомое научное и практическое значение. Представленные данные апробированы при возведении кирпичного завода под Казанью, с производственной мощностью 60 млн. шт. усл. кирпича в год.

Брянская область относится к Центральному региону России, где имеются значительные запасы природного сырья для промышленного производства строительных материалов. В то же время, строительная индустрия области испытывает постоянный дефицит стеновых керамических материалов, общая потребность в которых покрывается не более чем на 60 – 70 % за счёт

собственного производства [30, 31]. В совокупности суммарное число запасов, находящихся в реестре насчитывает 24 месторождения глин и глинистого сырья с общим объемом в пределах 36 млн. м³ относящихся к категории А+В+С1 и более чем 2 млн. м³ относящихся к категории С2. Данные условия могут позволить наладить выпуск керамического кирпича, что благоприятно скажется на экономической стабильности региона и позволит создать дополнительные рабочие места. Выгонический район области представлен большими залежами трепельных и мергелистых пород. Институтом «НИИСМ» был проведен ряд исследований, направленных на изучение соответствия пригодности данного сырья при выпуске кирпича методом пластического формования. По полученным результатам исследований выявлено, что образцы попадают под классификацию в соответствии с ГОСТ 9169 – 75 «Сырьё глинистое для керамической промышленности. Классификация», данные породы попадают под классификацию грубодисперсного для трепельной и низкодисперсного сырья, для мергелистой породы. Показатель пластичности в обоих случаях предписывает их к группе умеренно пластичного глинистого сырья. Исследованы дообжиговые и обжиговые параметры керамических образцов оптимального состава. Разработанная технологическая линия, позволяет получить требуемую годовую производительности и выпускать высококачественную стеновую керамику, с широкой линейкой которая соответствует, действующему межгосударственному стандарту.

Облицовочный керамический кирпич занимает лидирующие позиции при выборе финишной отделки фасадов зданий, высокий рейтинг продиктован его долговечностью, экологической составляющей и архитектурной выразительности, а расширение цветовой гаммы еще более укрепило его позиции на рынке.

На текущий момент разработано и повсеместно используется несколько методов достижения требуемого цветного исполнения лицевого кирпича, при этом наиболее востребованным является технология объемного окрашивания керамической массы введением хромофорных компонентов [30]. Также

необходимо отметить, что указанный метод имеет ряд преимуществ по отношению к глазурованию или ангобированию: кирпич, полученный по данной технологии имеет более высокую долговечность и технология производства не предусматривает введение нестандартных узлов и оборудования в общую технологическую схему. При этом объемное окрашивание керамического кирпича, в случае необходимости выпуска более насыщенных цветовых решений, требует увеличения процентного содержания красящих компонентов, что сказывается на конечной стоимости продукции. Уменьшение доли затрат на выпуск лицевого кирпича с учетом решения данного обстоятельства возможно за счет применения в составе шихты многотонажных техногенных продуктов, в составе которых имеется большое количество цветообразующих оксидов. Которые при должной подготовки могут придать лицевому керамическому кирпичу в процессе термической обработки требуемую цветовую гамму.

На базе лаборатории АОЗТ «Завод «Красный Октябрь» расположенного на территории Украины проводилось опытное изучение промышленного отхода, полученного от электросталеплавильного производства на метизно–металлургических заводах Белгородской и Харьковской областей. Цель исследования заключалась в возможности применения железосодержащей пыли в керамическом производстве в качестве окрашивающего компонента для выпуска облицовочного кирпича темно–коричневого оттенка [32]. Железосодержащая пыль в тонкодисперсном состоянии, представлена следующим химическим составом, мас. %: Fe_2O_3 – 31,5; FeO – 1,9; $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ – 3; SiO_2 – 7,4; Al_2O_3 – 0,8; Na_2O – 15,4; K_2O – 3,8; MgO – 1,9; CaO – 5,7; ZnO – 26,8. Пигментальная составляющая компонента достигается наличием в нем оксидов железа и марганца, комбинация которых, предполагает использовать железосодержащий отход в качестве красящей добавки, с темными оттенками.

В процессе подбора опытного состава глинистого сырья необходимо провести исследования цель которых определить процентное содержание в нем оксидов Fe_2O_3 и CaO , как основополагающих цветовой гаммы после обжига

глины. Опираясь на существующие научные исследования можно констатировать взаимосвязи химического состава опытных глин и получаемого цвета керамики [33]. В процессе обжига, маложелезистой глины и закарбонированной супесью, продукт будет иметь темно-желтый или светлый тон. Получение светлого цвета объясняется наличием в сырье СаО, который способствует отбеливанию черепка, при соотношении $Fe_2O_3/CaO = 0,65$ получается черепок красного цвета, снижение данного соотношения до 0,5 придает керамическому черепку желтую окраску. Данные экспериментальные исследования были подтверждены в процессе обжига опытных образцов в диапазоне температур 1000–1050 °С.

По результатам выполненных опытно-исследовательских разработок выявлена возможность применения тонкодисперсной железосодержащей металлургической пыли в качестве пигментирующей добавки для получения высокомарочного лицевого кирпича с темной цветовой гаммой при температуре обжига 1050 °С. Установлено оптимальное соотношения $Fe_2O_3/CaO > 1$, при котором керамический кирпич приобретает темную окраску. Внедрение в производство в качестве добавки металлургической пыли, обеспечит уменьшение себестоимости выпускаемой продукции и позволит решить экологический аспект металлургического производства и снизить негативную нагрузку на окружающую среду.

Широкое развитие промышленного производства в стране привело к накоплению значительного количества техногенных отходов, занимающих большую территорию под их складирование и ухудшающих экологию региона. Установлено, что горнодобывающими и обогащающими отраслями промышленности Российской Федерации ежегодно попутно производится более 13 млн тонн техногенных продуктов, основная масса которых хранится в шламовых отвалах [34]. В настоящее время во многих регионах используются карбонатные, сернистые и другие суглинки, ухудшающие свойства керамического кирпича. Для минимизации данного влияния и улучшения качества стеновых керамических изделий из низкокачественных глин, применяют различные

технологические приёмы, используют разнообразные добавки, корректирующие химический состав природного сырья. Максимально эффективным являются введение добавок, в которых содержится значительное процентное содержание оксидов алюминия и железа, которые способствуют ускорению процессов муллитизации керамического черепка при температуре обжига равной 950 °С [35]. Увеличение качества суглинков по средству введения в состав шихты корректирующих добавок, позволяет значительно расширить сырьевую базу регионов, параллельно утилизируя многотонажные техногенные шламы [36]. При этом необходимо подчеркнуть, что использование корректирующих добавок необходимо выполнять в соответствии с требованиями ГОСТ 21–78–88, который предписывает процентное содержание каждого отдельно взятого оксида в составе шихты для производства стеновой керамики. Во многих примерах данные показатели существенно превышают рекомендации это относится к Fe_2O_3 , присутствие которого достигает 7–8 %. Не смотря на выше сказанное, выпуск керамического кирпича на основе карбонатных опок с введением корректирующих добавок остается актуальным, что подтверждают исследования [37].

Авторы исследований [38] применили ультразвуковой метод обработки исходного сырья как один из видов механической активации реакционной способности керамических масс. Установлено, что в процессе действия ультразвука в течении 3 – 4 минут на опытное сырье суглинков месторождений Республики Татарстан, средний размер их частиц равен 15 мкм, а при распределении частиц по размерам выделено 3 максимума: 10 мкм, 40 мкм и 300 мкм. При этом процентное содержание частиц размером менее 10 мкм существенно увеличивается с 10 до 40 %. Анализ результатов проведенных экспериментов по изменению гранулометрического состава суглинков показал, что при температуре обжига 950 °С формируется прочный черепок, отличающийся большой плотностью.

Таким образом, анализ результатов научных работ позволяет утверждать, что замена традиционного сырья на более дешевое техногенное, разработка составов и внедрение научно обоснованных технологий керамических изделий, позволяющих активизировать исходные материалы на этапах подготовки, формования, термической обработки сырца, приобретают особую актуальность в совершенствовании механизмов фазо– и структурообразования при производстве строительной керамики.

1.3 Опыт применения кальцийсодержащих материалов в производстве изделий строительной керамики

Свойства строительной керамики напрямую зависят от керамических свойств сырьевых материалов. С целью получения изделий с соответствующими физико–механическими показателями, в состав шихты дополнительно вводятся добавки различного назначения, среди которых особое место занимают плавни [39, 40]. Наибольший практический интерес имеют плавни первой группы, имеющие низкую температуру плавления и инициирующие образование легкоплавких эвтектик при температурах обжига 1050 °С и выше [41]. В результате повышается огневая усадка изделий, их плотность и прочность, что является традиционным в процессах жидкофазового спекания. Представителями этой группы плавней относятся карбонатные соединения кальция и магния: мел, доломит, мрамор, известняки др. [42, 43].

Процессы, протекающие при декарбонизации данных материалов подробно рассмотрены [44]. Так, диссоциация CaCO_3 протекает достаточно плавно при 900 °С, а разрушение структуры доломита – $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ характеризуется на термограмме двумя эндотермическими эффектами: при 630 °С вследствие диссоциации MgCO_3 , и в интервале от 810 до 855 °С – кальцита CaCO_3 . Дальнейшее повышение температуры обжига масс, изначально с высоким содержанием карбонатных соединений, приводит к образованию эвтектик, что увеличивает содержание расплава, который напрямую влияет на условия

протекания процессов спекания. Так, в присутствии CaO интервал спекания масс сужается, а совместное влияние образованных CaO и MgO оказывают сильное плавящее действие.

В европейских странах глины с высоким содержанием карбонатных материалов имеют широкое применение в производстве изделий строительной керамики, что обусловлено качественной глиноподготовкой [45 – 47].

В работах И.А. Альпировича с применением карбонатного сырья [66] в виде мела доказывалась возможность получения лицевого кирпича широкого цветового ассортимента с повышенной прочностью по отношению к рядовому кирпичу.

Учеными Татарстана изучена возможность использования карбонатосодержащего сырья – глинистого мергеля в качестве модифицирующей добавки к красножгушим глинам в производстве различных изделий строительной керамики [49]. Содержание кальцита, по данным химического анализа, достигает 44 %, что позволяет отнести его к высококальциевым. Исходя из результатов электронно – микроскопического анализа, ими определено, что в используемом глинистом мергеле кальцит имеет органогенную природу и является дисперсным образованием, сопоставимым с размерами глинистых частиц. Установлено, что температурный максимум эндоэффекта диссоциации кальцита в данной модификации составляет 760 – 780 °С, тогда как анализ литературных источников [48, 49, 50] указывает на то, что термическая диссоциация кальцита, связанная с его разрушением до оксида кальция и углекислого газа, протекает при температуре более 800°С (максимум эндоэффекта 850 – 950 °С). Исследователи выявили высокую эффективность ввода мергеля (до 30 %). Добавка к полиминеральной глине глинистого мергеля, позволила улучшить реологические свойства глиномассы, а также обеспечила снижение образования трещин при сушке. Модификация керамического черепка мергелем позволила изменять его цветовую гамму (от розового до светло-желтого) и увеличить прочностные характеристики керамики [51 – 53].

Использование горелых пород, как продукта низкотемпературного обжига, при самовозгорании породы в терриконах в окислительной среде, в качестве отошителя [54], позволило получить керамический кирпич методом полусухого прессования марочной прочности М175. Процессу спекания при относительно невысокой температуре 1000 – 1050 °С способствовало присутствие СаО, содержание которого по данным химического анализа составляет 19,5 %. Спекание происходит с участием жидкой фазы, от свойств которой зависит формирование структуры керамического материала.

Влияние карбонатов кальция и магния в процессах спекания керамического черепка при температуре обжига выше 1050 – 1100 °С исследовалась многими учеными. Особенно большой объем работ по исследованию роли карбонатов кальция и магния в процессах спекания при температуре обжига выше 1050 – 1100 °С с обоснованием их влияния на интенсификацию спекания керамики при заданных температурах, выполнен В.Ф. Павловым [55]. Как утверждает автор, соотношение щелочных и щелочземельных оксидов зависит от химико–минералогического состава глин, и для масс на основе малощелочных – каолинитовых глин должно находиться в пределах от 0,25 до 1,0; каолинито–гидрослюдистых от 0,5 до 1,7; каолинито–монтмориллонитовых от 0,25 до 2,7. Результаты проведенных экспериментов подтвердили высокие эксплуатационные характеристики изделий за счет образования жидкой фазы путем ввода щелочных компонентов, а так же образования легкоплавких эвтектик с щелочземельными оксидами при высоких температурах. Однако эти соотношения указаны для масс с применением щелочесиликатных стёкол заданного химического и фазового состава. Они позволяют регулировать процессы жидкофазового спекания в результате ввода определённого количества того или иного щелочного компонента. При этом автор отмечает, что большое количество расплава негативно сказывается на показателях деформативности материала в виду скоростного обжига керамической облицовочной плитки [56 – 60]. Однако в

производстве кирпича, размеры и объем которого существенно превышает аналогичные параметры плитки, скоростной обжиг отсутствует.

Сибирским федеральным университетом проведены исследования отхода бурения в качестве заменителя волластонита [62 – 63]. Исследован синтез волластонита в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ в структуре облицовочных керамических материалов. Выявлен оптимальный зерновой состав отхода бурения и проведена оптимизация зернового состава с целью изменения плотности упаковки керамических масс на различных стадиях (подготовка, формование, обжиг). Приведенные экспериментальные исследования позволили определить наименьшее водопоглощение в соответствии с требованиями стандарта (менее 12 %) и наибольшую удельную плотность составов при минимальном соотношении $\text{CaO} - \text{SiO}_2$. Полученный состав обеспечивает достаточно высокий выход волластонита и высокий предел прочности образцов при изгибе (18 – 22,5 МПа).

Кроме того, результаты исследований позволили установить возможность применения волластонитовой руды в качестве корректирующей добавки в составе керамической шихты на основе техногенного и природного сырья и определить рациональное ее содержание для существенного улучшения свойств керамического черепка [64]. Установлено, что после помола волластонитовой руды увеличивается общее количество игольчатых частиц и их форма зависит от размера фракций. Экспериментально доказано, что введение волластонита влечёт за собой снижение огневой усадки независимо от вида опытного сырья, определяет воздействие тонкодисперсной добавки в виде волластонитовой руды на процессы структура и фазообразования керамического кирпича, полученных в композиции шламов обогащения железных руд, шламов углеобогащения и новокузнецкого суглинка. В процессе жидкофазного спекания игольчатые частицы волластонита играют роль армирующей составляющей и положительно сказываются на протекающие процессы структурообразования керамического материала из глинистых пород и шламов углеобогащения, повышая их прочность. Необходимо отметить, что при отсутствии глинистых минералов дополнительное

введение волластонита в состав шихты из шламовых железорудных отходов снижает физико–механические характеристик керамических образцов.

Керамика на основе силикатов кальция также была получена на глинах Салмановского месторождения Республики Татарстан с содержанием CaO 20 % и Al_2O_3 14,5 %. В состав глин входит 33 % монтмориллонита, 28 % кальцита, 11 % каолинита и хлорита, 10 % гидрослюда, а также незначительное содержание арагонита, гипса и полевого шпата. По мнению авторов, [65] количественное соотношение щелочеземельных и щелочных оксидов влияет на формирование структуры и свойств материалов. Если соотношение данных оксидов находится в пределах от 1,5 до 2,5, то керамические образцы плитки имели небольшую усадку – от 1,0 до 1,3 % и водопоглощение – не более 16 %. При этом подчёркивается, что только при наличии большого количества CaO устанавливается оптимальное сочетание между структурными составляющими системы. При этом часть CaO расходуется на образование анортита, формируя кристаллическую основу, а другая – способствует образованию легкоплавких эвтектик.

По данным работы [61], присутствие в глинистом сырье карбонатов при отработанных режимах обжига позволяет получить строительную керамику широкого цветового спектра с высокими прочностными и теплоизоляционными параметрами. Результаты рентгенофазового анализа образцов, прошедших обжиг при температуре 1100 °С из глины Салмановского месторождения, указывают на то, что отсутствие аморфного гало подтверждает процессы твердофазного спекания. Данные электронной микроскопии выявили слоистую структуру без признаков оплавления, что также подтверждает твердофазный процесс спекания. Добавка к глине Салмановского месторождения аморфного кремнезема, привела к изменению микроструктуры образцов, что объясняется авторами изменением атомного соотношения оксидов $\text{CaO} - \text{SiO}_2$. При этом содержание атомов CaO и SiO_2 (на микроскопической площадке в 5 мм^2) соответственно составило 7,3 % и 19,2 %. Ввиду различного процентного соотношения атомов данных оксидов при обжиге происходит образование различных силикатов кальция.

Анализ показателей термических характеристик, полученных при помощи прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 JUPITER, сырьевой двухкомпонентной шихты Салмановского и Алексеевского месторождений с добавкой аморфного кремнезема и диатомита подтвердили выводы эндотермическим пиком, который происходил при температуре 908 °С. Показатель эндотермического эффекта повышается в экспериментальных сырьевых массах при росте процентного содержания глины Салмановского месторождения с содержанием оксида кальция, при этом происходит потеря массы. Данные процессы, проходящие при обжиге образцов из глины Салмановского месторождения, характерны и для других глин, подобных по составу. Добавка к глине 2–х процентов аморфного кремнезема Ключищинского месторождения и до 10 % СаО определяют образование при обжиге силиката кальция [67].

Трепел Ново–Айбесиновского месторождения Республики Чувашия [68], который содержит повышенное количество карбонатов кальция, был использован в качестве модификатора для глин Ключищиского месторождения Республики Татарстан. Данные электронно – микроскопического исследования трепела позволили выявить высокую дисперсность карбонатов, которые диссоциируют в результате обжига, вступая во взаимодействие с аморфным кремнеземом и образуют силикаты кальция. В ходе эксперимента при помощи вакуумного экструдера были отформованы образцы размером 128x29x18 мм. Обжиг выполнялся в муфельной печи с набором скорости температуры в пределах 2°С/мин с изотермической выдержкой на максимальной температуре в течение 1, 3 и 6 ч. В итоге была получена керамика с высокими эксплуатационными характеристиками.

Диссоциация карбонатов, входящих в состав глины Ключищинского месторождения с трепелом Ново–Айбесиновского месторождения происходит при низкотемпературном обжиге в пределах 950 °С на основании взаимодействия с аморфным кремнеземом и образованием силикатов кальция.

Полученные данные свидетельствуют о снижении температуры обжига по отношению к традиционной на 100 °С и получения стеновой строительной керамики с высоким содержанием силиката кальция. Апробирование готовой продукции на кирпичном заводе ОАО «Алексеевская керамика» подтвердило, что полученный керамический кирпич с повышенным содержанием CaSiO_3 , имеет высокие эксплуатационные характеристики, схожие с керамическими материалами, имеющими кристаллические новообразования в виде муллита [69 – 71].

Влияние добавки CaO на технические характеристики керамического материала на основе глины Хлыстовского месторождения исследованы авторами [72]. В качестве добавок были использованы оксиды кремния и кальция, т.к. они являются составными частями основных промышленных технологических добавок в количестве, %: 2,5 и 10. Проведенные эксперименты установили, что равномерное распределение минерала по образцу достигается при 4% концентрации CaO . С увеличением концентрации CaO цвет становится более ярким и насыщенным и достигает своего пика при 8% добавки. Увеличение концентрации оксида кальция в образцах приводит при температуре обжига в пределах 1100–1130 °С к образованию оплавлений и деформаций. Образцы с содержанием CaO в количестве 5% имели прочность не менее 45 МПа, при максимальном значении 94 МПа, а для образцов с содержанием 8 % CaO прочность составила около 87 МПа. По показаниям плотности, водопоглощения и прочности, композиция глины Хлыстовского месторождения и оксида кальция может быть использована в качестве сырья для производства клинкерного кирпича.

Исследования Яценко Н.Д [73] подтверждают процессы жидкофазового спекания с формированием алюмосиликатов кальция, одним из которых является анортит. При твердофазовом спекании преобладают новообразования алюмосиликатов кальция, в частности, геленита, что наряду с высокими прочностными свойствами снижает усадку изделий. При этом практический

интерес проведенных исследований заключается в использовании в качестве карбонатосодержащих материалов и минерализующих добавок техногенных продуктов с повышенной реакционной способностью.

В работе [74] рассмотрена проблема переработки и утилизации твердых шламовых отходов железосодержащего концентрата с содержанием CaO в своем составе 16,68 %. Использование шламового концентрата позволяет изменить цветовую гамму образцов (от красно-коричневого до черно-коричневого), что указывает на высокое процентное содержание соединений железа в сырьевой шихте. При обжиге изделий из масс с содержанием шлама в пределах 3 % в интервале 950 – 1000 °С происходят реакции дегидратации и разложения основных глинистых минералов сырья – монтмориллонита и каолинита. По итогам эксперимента установлено образование устойчивой модификации анортита по схеме $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 = \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, что способствует улучшению физико-механических показателей изделия.

В ходе исследований с целью повышения морозостойкости керамического кирпича из глинистого сырья Шахтинского завода вводом минеральной добавки «Сатен» [75], в химическом составе которой содержится 45,77 % CaO, получен опытный кирпич с морозостойкостью 52 цикла при оптимальном содержании добавки до 4%. Проведенные полузаводские испытания подтвердили исследуемые экспериментальные данные и принципиальную возможность получения облицовочного морозостойкого керамического кирпича, модифицированного кальцийсодержащей минеральной добавкой. Научно-исследовательским отделом института «ЮжНИИСтром» были проведены исследования в области совершенствования технологии производства с целью получения полнотелого лицевого кирпича [76, 77].

Авторы [78, 79], применяя современные методы исследования, провели комплексную оценку состава, структуры и свойств глинистого сырья с целью углубленной его оценки. Установлено, что глинистый материал Самойловского месторождения обусловлен пелитовой структурой, минеральный состав которой,

представлен в виде тонкодисперсного кварца, кальцита, гидроксида железа. Глинистая составляющая Самойловского месторождения относится к типу гидрослюдистой, с небольшим процентным содержанием монтмориллонита. Песчано–алевритовая фракция выражена кварцем, гидроксидами железа, известняком, доломитом и полевым шпатом. В сырье присутствует большое количество средне – и малоактивных карбонатных частиц размером до 1,5 мм.

В ходе исследований установлено, что Самойловское глинистое сырье, обожженное при температуре в пределах 950 – 1000 °С, содержит высокий процент свободного оксида кальция. При помоле карбонатных включений крупностью менее 250 мкм при условии увеличения температуры обжига до 1050 °С в образцах наблюдаются признаки пережога.

Результаты РФА показали, что ввод в состав минерализующей добавки обеспечивает полную диссоциацию карбонатов при температуре 830 °С, а повышение температуры обжига до 980 – 1000 °С обеспечивает связывание свободного оксида кальция в черепке и способствует развитию реакций в твердой фазе с образованием сложных соединений типа алюмоферритов и алюмосиликатов кальция. Ввод в состав глины 10 % каолина позволил увеличить температуру обжига изделий до 1100 °С без признаков пережога черепка. Повышение температуры обжига привело к реакции образования анортита и геленита, что сказалось положительно на физико–механических показателях керамических образцов с учетом их изотермической выдержки при максимальных температурах.

Автор [80, 81] исследовал влияние различных ПАВ, в том числе триэтанолamina, на увеличение связующей способности формовочной смеси для повышения прочностных свойств изделий. При проведении исследований установлено, что для отощенного лессовидного глинистого сырья повышение формовочной влажности способствует улучшению сушильных свойств. Данный процесс происходит, возможно, за счет усиления сцепления частиц при сравнительно небольшом содержании глинообразующего материала путем

увеличения воды затворения до 21 % и времени вылеживания шихты, что обеспечивает повышение прочности высушенных образцов при изгибе. Следует отметить, что бездефектные образцы, отформованные из опытных керамических составов после обжига в температурном интервале 950–1100 °С характеризовались водопоглощением от 19,5 % до 12,9 % и выдержали более 50 циклов объемного замораживания и оттаивания без видимых изменений. Данный результат свидетельствует об оптимальной поровой структуре, создающейся при обжиге высококарбонатного лессовидного глинистого сырья. Так же следует отметить, что увеличение температуры обжига до 1050 – 1080 °С определяет повышение прочности образцов и способствует более полному связыванию водорастворимых солей. Это экспериментально подтверждено при испытании образцов на капиллярный подсос и определении содержания водорастворимых солей в обожженном черепке.

В ходе исследований [82] авторами изучена возможность устранения отрицательного воздействия сульфат-ионов на качество керамических материалов. Установлен эффективный способ борьбы с выцветами при вводе в состав керамической шихты тонкомолотого витерита-карбоната натрия, месторождения которого находятся в Сибири. Протекающая обменная реакция $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCO}_3 = \text{BaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$, где ионы SO_4^{2-} остаются в глине связанными, а растворимый карбонат натрия легко реагирует с глинистыми минералами, не образуя при этом белесоватые пятна. Авторами рекомендовано, дополнительное применение корректирующей добавки, которая должна выполнять быстрый подъем температуры в печи до 600 °С, с целью устранения образования сульфатов из сернистого газа в интервале температур 400–500 °С. Положительный эффект на разложение сульфатов может оказать восстановительный обжиг в пределах 700 – 800 °С, для чего рекомендовано дополнительное введение в состав шихты углистых компонентов.

Научные исследования, направленные на получение высококачественного кирпича на основе суглинков с повышенным содержанием оксида кальция,

изложены в работе [83]. В качестве сырья использован суглинок Дорожного месторождения, представленный тремя пластами общей мощностью 15–20 м. Усредненный химический состав суглинков Дорожного месторождения включает, мас. %: SiO_2 – 67,38; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ – 13,37; Fe_2O_3 – 3,78; CaO – 5,6; MgO – 1,57; SO_3 – 0,1; п.п.п. – 8,2. В ходе эксперимента особое внимание уделено тщательной подготовке сырьевых компонентов: тонкое измельчение суглинка в шаровой мельнице, роспуск в пропеллерной мешалке и последующее вылеживание глиняной массы в течение 5 суток во влажном состоянии. Образцы изготавливались методом полусухого прессования при влажности пресс порошка 8 % и давлении прессования 30 МПа. После обжига при 950°C полученные образцы имеют высокие физико–механические характеристики: предел прочности при сжатии до 37–51 МПа и морозостойкость до 50 циклов. Данный результат показывает, что при повышении температуры обжига в продуктах термической обработки значительно увеличивается содержание анортита, который образуется за счет взаимодействия CaO и SiO_2 , а также гематита, образовавшегося в ходе разложения нонtronита, что способствует процессу спекания и улучшению физико–механических свойств образцов. После обжига образцы не имеют трещин и посечек. Частичное снижение механической прочности образцов после обжига при температурах 1000–1050 °С, может быть связано с частичным восстановлением гематита [84].

Таким образом, анализ результатов исследований позволяет утверждать, что применение кальцийсодержащего природного и техногенного сырья в производстве керамических изделий при температуре обжига от 900 до 1100 °С позволяет повысить физико–механические характеристики изделий и расширить номенклатуру выпускаемой продукции на уже действующих кирпичных заводах с использованием местного, в том числе низкокачественного сырья, существенно расширить цветовую гамму керамических материалов [85 – 87].

1.4 Технология образования промышленных отходов бурения нефтегазовой промышленности

В широком спектре промышленных отходов нефтегазовой промышленности отход бурения – это многотонажный техногенный продукт. Только за период с 2014–2018 годы на территории Оренбургской области накоплено более 6 млн тонн отходов бурения и шлама нефтеочистки [89 - 92]. Технология утилизации отходов бурения экономически не выгодна в связи с тем, что отходы бурения складировуются непосредственно на территории кустовой скважины.

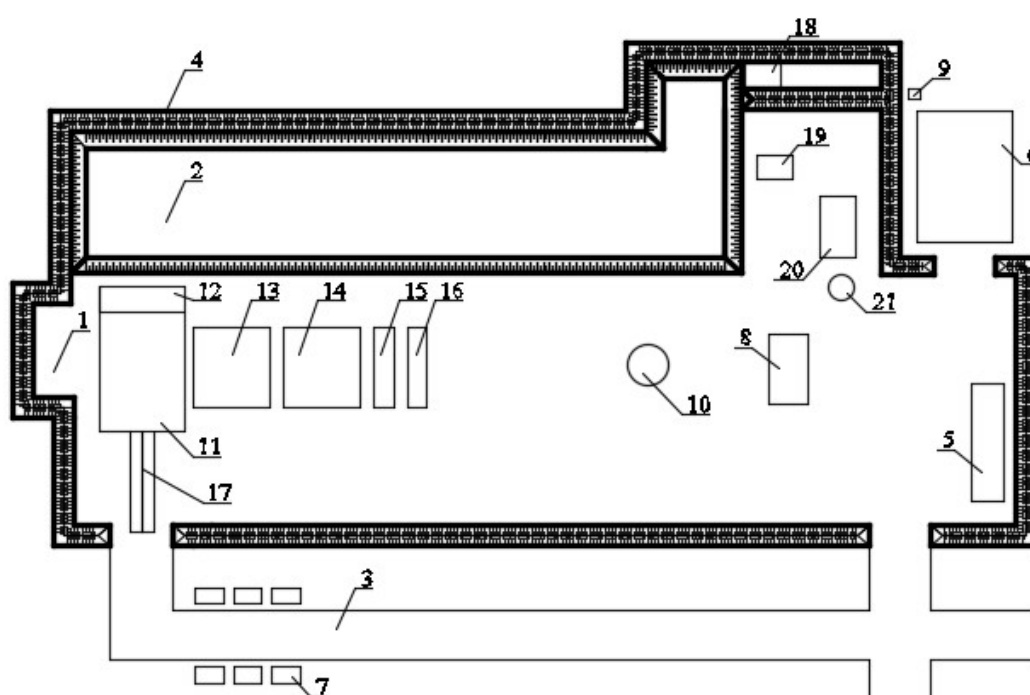


Рисунок 1.2 – Схема расположения элементов на кустовом основании

1. Кустовая скважина. 2. Площадка под складирование шлама. 3. Въезд № 2.
4. Периметральная обваловка. 5. Место укладки сыпучих материалов.

6. Жилгородок. 7. Стеллаж со штангами. 8. Амбар для возведения водозаборной скважины. 9. Котлован–отстойник для бытовых стоков. 10. Водозаборная скважина. 11. Блочно-вышечная лебедка. 12. Оборудование для очистки бурового раствора. 13. Площадка емкостей. 14. Площадка насосный.

15. Площадка компрессорной. 16. Распределительное устройство КРНБ.

17. Мост приемный. 18. Резервуар нефтяной. 19. Установка котельная.

20. Емкость водяная. 21. Высоковольтное распределительное устройство (РВУ).

Для кустового бурения скважин Западного Оренбуржья используется установка БУ–3000 ЭУК–1М с эшелонным расположением оборудования (рисунок 1.2). При этом необходимо отметить, что в процессе бурения происходит разрушение выбуренной породы шарошечным долотом. Это обеспечивает при использовании продукта бурения в качестве сырья для керамического производства уменьшить затраты на помол и облегчает массоподготовку.

1.5 Выводы по главе

1. В процессе эксплуатации керамического кирпича под воздействием внешних и внутренних факторов в его структуре происходят необратимые изменения, определяющие снижение физико–механических свойств и эксплуатационную надежность кирпича. В связи с этим выявлена необходимость моделирования технологических параметров направленного формирования в процессе производства структуры кирпича, обеспечивающей длительность его эксплуатации и сохранение технических параметров в естественных условиях.

2. Анализ существующих в настоящее время способов повышения качества керамического кирпича позволил установить, что в связи с ограниченностью запасов высококачественных керамических глин актуальным является разработка ресурсосберегающих технологий, направленных на вовлечение в производство местного сырья: легкоплавких малопластичных глин – суглинков и супесей, и техногенных продуктов, различного состава.

3. Анализ литературы позволил установить, что перспективным направлением, обеспечивающим управление формированием фазового состава, структуры и свойств изделий строительной керамики в процессе низкотемпературного обжига, является ввод в состав шихты кальцийсодержащих добавок различного происхождения. В связи с этим в технологии керамического кирпича перспективным является использование минерального кальцийсодержащего отхода бурения.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В соответствии с целью исследования и поставленными задачами по разработке ресурсосберегающей технологии строительной керамики при низкотемпературном обжиге использованы методы научного обобщения результатов лабораторных исследований, а также результатов апробации в производственных условиях.

При выборе объектов исследований исходили из следующих требований:

– получение на основе умеренно – и малопластичных глин в процессе синтеза керамического кирпича, фазовый состав и структура которого определяют требуемые физико–механические свойства согласно ГОСТ 530–2012 «Кирпич и камень керамические. Общие технические условия»;

– вовлечение в производство керамического кирпича с целью регулирования его свойств техногенного продукта, для хранения которого требуется строительство амбаров или хранилищ.

2.1 Методы оценки свойств исходных материалов, структуры и свойств керамики

В производстве керамического кирпича жесткие требования предъявляются к качеству сырья, что определяет способ подготовки исходных материалов и формования изделия–сырца, условия сушки и обжига. Совокупность технологических режимов на основных переделах позволяет направленно управлять структурно–фазовыми преобразованиями сырья и изделия–сырца для достижения физико–механических свойств кирпича, удовлетворяющих требованиям ГОСТ 530–2012.

При проведении исследований в качестве основного компонента использовалось глинистое сырье с Бузулукского и Бугурусланского месторождений, расположенных на северо–западе Оренбургской области. Отбор

проб по каждому карьеру производился в теплое время года с разных горизонтов и усреднялся.

Для регулирования технологических свойств глинистого сырья, фазо- и структурообразования керамического кирпича в качестве непластичного компонента сырьевой смеси применялись попутные продукты – отходы бурения скважин с объектов ПАО «Оренбургнефть» (далее ОБ), значительные запасы которых загрязняют окружающую среду, нанося экологический ущерб, и представляют большой интерес для исследования возможности их рециклинга.

Для физико-механических исследований отбор средней пробы производился методом квартования, что определяет точность оценки качества сырья [93]. Операция квартования повторялась несколько раз до получения усредненной пробы сырья в количестве, требуемом для исследований (250 – 350 г). При этом оставшийся материал также считается усредненным.

С целью получения объективных результатов анализа с малой погрешностью для достижения поставленной цели применялись современные методы исследования, результаты которых использовались комплексно.

При изучении физико-химических особенностей и технологических свойств сырьевых материалов, масс и готовых изделий, а также процессов структуро – и фазообразования в исследуемых объектах при нагревании использовались рентгенофазовый метод, дифференциально-термический анализ, оптическая и растровая электронная микроскопия, ртутная порометрия.

Рентгенофазовый анализ использовался для определения минералогического состава сырья, а также при исследовании процессов фазообразования при синтезе керамического материала. Анализ выполнялся с использованием дифрактометра ДРОН – 3М, снабженного рентгеновской трубкой БСВ–24 с $\text{CuK}\alpha$ – излучением и $\text{CoK}\alpha$ – излучением ($2\theta = 10 - 90$ град.) и никелевым фильтром. Скорость съемки составляла 2–4 град/мин, напряжение анод–катод 30–40 кВ, анодный ток 15–25 тА. Расшифровка дифрактограмм

проводилась по таблицам Я.Л. Гиллера, по американской рентгенометрической картотеке ASTM и по справочным данным [94, 96].

Комплексный дифференциально – термический анализ применялся для исследования природы исходных компонентов, фазовых превращений, наличия химических реакций, протекающих в керамических массах при нагревании [95]. В данной работе применялся дериватограф системы Paulik– Paulik–Erdey марки Q–1500 D и дифференциально–сканирующий калориметр. Нагрев проводился в интервале температур 20 – 1400 °С со скоростью нагрева исследуемых образцов 10 °С/мин.

Для определения структуры синтезируемой керамики и изучения морфологических изменений, происходящих в исследуемых массах при нагревании, использовались оптическая и растровая электронная микроскопия [96]. Определение микроструктурных характеристик исследуемых объектов проводилось с помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа JSM–840 фирмы «Jeol» (Япония), снабженного рентгеновским микроанализатором фирмы "LINK". Непроводящие образцы перед съемкой покрывались тонким слоем платины (10 – 20 нм) для устранения зарядки поверхности. После напыления платины образцы помещались в фокус электронной пушки микроскопа, затем производилась их съемка при следующих режимах: ускоряющее напряжение электронного пучка 10–15 кВ, рабочее расстояние съемки 20 – 50 мм и увеличение до 15000 раз. Изображение образцов фотографировалось на пленку.

Метод ртутной порометрии базируется на принципе, что жидкость, не смачивающая твердое тело, проникает в его внутренние поры только под внешним давлением. Объем жидкости, заполняющей поры, является функцией внешнего давления, что и позволяет получить информацию о распределении пор по размерам. Для определения характеристик мезо– и макропор с максимальным диапазон измерения диаметров пор от 0.003 до 500 мкм использовался автоматизированных ртутных порозиметр AutoPore V.

Отбор и подготовка проб исследуемого сырья, определение основных технологических свойств исходных материалов, физико–механических свойств опытных изделий проводились в соответствии с методиками, изложенными в следующих стандартах: методы отбора и подготовки проб по ГОСТ 26565–85; общие требования к методам анализа по ГОСТ 2642.0–2014; химический состав сырьевых материалов – ГОСТ 2642.4–2016; определение содержания Al_2O_3 , Fe_2O_3 – ГОСТ 2642.0–86, ГОСТ 2642.4–97, ГОСТ 2642.5–97; гранулометрический состав глин – ГОСТ 27707–2007; пластичность глин, содержание тонкодисперсных фракций – ГОСТ 21216–2014; связующая способность глин – ГОСТ 3594.6–77 (с изм.); чувствительность глины к сушке – по методу Носовой; спекаемость – ГОСТ 21216–2014; определение огнеупорности – ГОСТ 4069–69; определение водопоглощения, средней плотности, открытой пористости, морозостойкости кирпича – ГОСТ 7025–91; водопоглощение, предел прочности при изгибе, термическая стойкость глазури, морозостойкость керамической плитки – ГОСТ 27180–2001.

Подготовка сырьевых материалов проводилась в соответствии с действующими методиками [97] и с учетом особенностей производства керамических изделий [98].

В каждой серии опытов для определения физико–механических свойств изготавливалось по 4 вида образцов стандартной формы (цилиндры), полученные результаты в дальнейшем усреднялись.

Образцы для определения физико–механических свойств формовались в соответствии с технологической схемой производства строительной керамики по методу полусухого прессования.

Формование образцов осуществлялось прессованием на гидравлическом прессе при удельном давлении прессования 20 МПа.

Отформованные изделия подвергались сушке для удаления из них механически примешанной воды с целью придания им прочности, достаточной для сохранения формы при садке в печь. Сушка образцов осуществлялась при

температуре 90 °С в течение 4 часов в лабораторном сушильном шкафу до постоянной массы с влажностью 3 % [99].

Обжиг образцов производился в лабораторной муфельной печи в несколько этапов. На первом этапе подъем температуры до 200 °С выполнялся со скоростью подъема температуры не более 2 °С в минуту независимо от минералогического типа сырья, так как данный период является наиболее опасным. На втором этапе подъем температуры от 200 до 800 °С осуществлялся со скоростью, равной 5 °С в минуту, и в промежутке от 800 °С до максимальной температуры скорость подъема составляла не более 1,5 °С в минуту [99]. Выдержка при конечной температуре осуществлялась в течение 3 часов. Конечная температура обжига определялась экспериментально и соответствовала оптимальному интервалу 950 – 1200 °С. За оптимальный режим обжига принималась температура, при которой образцы обладали наибольшим пределом прочности при сжатии. Охлаждение образцов производилось в течение 18 часов.

Оптимальными параметрами для оценки структурных изменений изделий приняты: водопоглощение (W , %), плотность (ρ , кг/м³), открытая пористость (P_0 , %), усадка (%), предел прочности при сжатии и изгибе ($R_{сж}$, $R_{изг}$, МПа). В ходе исследований за оптимальный вариант принимался состав, на основе которого получено изделие, характеризующееся пределом прочности при сжатии не ниже 15 – 20 МПа, водопоглощением 12–14 %, средней плотностью 1600 – 1900 кг/м³.

2.2 Исследование структурно–минералогических и технологических особенностей исходного сырья

2.2.1 Глинистые материалы.

В работе определялись химический, минералогический, гранулометрический составы, а также исследованы сушильные и термические свойства глинистого сырья.

Исследования глинистого сырья проводилось в соответствии с ГОСТ 21216–2014 «Сырье глинистое. Методы испытаний». В лаборатории ФГБОУ ВО

«Сибирского государственного индустриального университета» был определен химический состав глин Бугурусланского и Бузулукского месторождений (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Химический состав глин

Месторождение глин	Химический состав (содержание оксидов), масс. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	п.п.п
Бузулукское	45,02	12,18	4,15	18,17	3,57	2,37	1,97	0,31	12,26
Бугурусланское	60,44	13,53	10,46	3,35	2,81	2,92	2,99	–	3,50

Анализ представленных данных показывает, что глины опытных месторождений по содержанию глинозема (Al₂O₃) в пересчете на прокаленное вещество относятся к группе кислого глинистого сырья; по содержанию оксидов железа (Fe₂O₃ > 3 %) – соответствуют высокому содержанию количества красящих оксидов. Содержание в глине Бугурусланского месторождения CaO и MgO позволяет косвенно судить о присутствии незначительного количества карбонатных примесей, которые не будут оказывать отрицательное воздействие на процессы структурообразования. По содержанию щелочных оксидов о наличии полевошпатных включений.

Анализируя химический состав Бузулукского месторождения, можно предположить ее минералогический состав. Низкое содержание глинозёма (12,18 %) свидетельствует о незначительном содержании каолинита и монтмориллонита. Высокая доля в химическом составе оксидов CaO (18,17 %), MgO (3,57 %) указывает на присутствие в глине карбонатных соединений: кальцит, магнезит и др., которые после диссоциации способны в процессе обжига керамики снизить температуру начала образования жидкой фазы, взаимодействовать в дальнейшем с продуктами разрушения исходных минералов, образуя новые кристаллические образования и оказывать поризующее действие [100]. Содержание щелочных оксидов в совокупности с Al₂O₃ указывают на легкоплавкость глины. Высокое содержание потерь при прокаливании (12,26 %) свидетельствует о наличие органических примесей и гидрослюдистых пород.

Совокупное содержание оксида кремния и глинозёма указывает на низкую огнеупорность и невысокую пластичность глин опытных месторождений.

Минералогический состав глинистого сырья определялся петрографическим анализом в лаборатории ООО «Оренбурггеология» (таблица 2.2) и согласуется с результатами РФА, полученными в лаборатории ФГБОУ ВО «Сибирского государственного индустриального университета» (рисунок 2.1).

Таблица 2.2 – Химический состав глин

Месторождения глин	Каолинит	Кварц	Полевые шпаты		Слюды и гидрослюды		Карбонатные минералы	
			альбит	микроклин	мусковит	хлорит	кальцит	доломит
Бугурусланское	26,4	31,2	16,5	11,8	10,8	2,9	0,4	–
Бузулукское	–	34,5	18,2	5,1	8,3	7,6	22,4	3,9

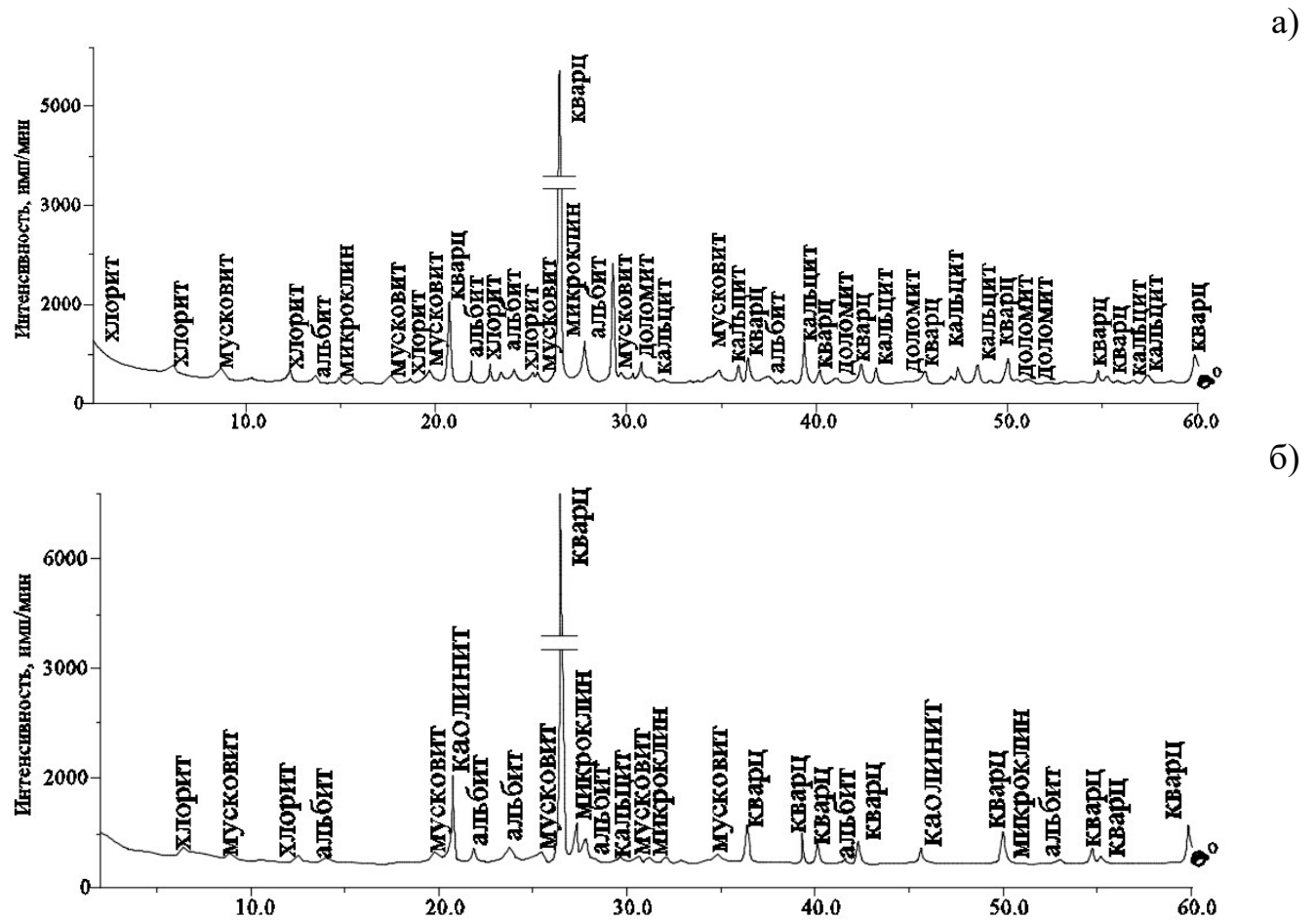


Рисунок 2.1 – Рентгенограммы образцов глин месторождений
а – Бузулукское; б – Бугурусланское

Полученные результаты позволяют квалифицировать глину Бузулукского месторождения, как карбонатсодержащую гидрослюдистую глину с включениями кварца, а глину Бугурусланского месторождения как гидрослюдистую с невысоким содержанием кварца и полевых шпатов. Наличие полевых шпатов (альбита и микроклина) в сумме соответственно 28,3 % и 23,2 % свидетельствует о пластинчатом характере текстуры опытных глин и их низкой температуре спекания [65, 101].

Таким образом, вероятно, что формовочная способность опытных глин, их спекаемость обеспечивается гидрослюдистыми разновидностями глинистых минералов (мусковитом и хлоритом). Можно предположить, что присутствующие в глинах полевые шпаты в процессе спекания керамического черепка согласно [68, 101] будут выполнять роль плавней. Повышенное содержание карбонатов в глине Бузулукского месторождения, не участвующих в процессах кристаллических новообразований, возможно, приведет к увеличению пористости системы, и затруднит спекаемость глины. Свободный кварц, совместно с минералами, образующимися в процессе спекания, окажет влияние на формирование кристаллический новообразований, упрочняющих каркас будущего черепка [16, 101].

В результате определения гранулометрического состава исследуемого глинистого сырья согласно ГОСТ 27707–2007 установлено содержание частиц основных фракций:

- для Бузулукского месторождения, %: глинистых – 11, песчаных – 48, пылеватых – 41;
- для Бугурусланского месторождения, %: глинистых – 12, песчаных – 43, пылеватых – 45.

Для определения типа глинистых пород опытных месторождений в зависимости от гранулометрического состава построена диаграмма Охотина (рисунок 2.2).

а)

б)



Рисунок 2.2 – Результаты определения типа опытных глин по Охотину В.В.

а – Бузулукское месторождение; б – Бугурусланское месторождение

Анализ результатов определения гранулометрического состава позволил установить, что по содержанию тонкодисперсной фракции (менее 0,005 мм = 8–10%) в соответствии с [102] глина Бузулукского месторождения относится к группе легкий песчанистый суглинок; глина Бугурусланского месторождения к группе – легкий пылеватый суглинок.

Для исследования структурно–фазовых превращений, протекающих в опытном глинистом сырье при обжиге, проведен дифференциально–термический анализ. Нагрев проводился непосредственно в дериватографе до заданной температуры. Дериватограмма глины Бузулукского месторождения представлена на рисунке 2.3.



Рисунок 2.3 – Дериватограмма глины Бузулукского месторождения

Анализируя данные ДТА, выделены следующие этапы, происходящих при обжиге структурно–фазовых изменений:

1. Первый эндоэффект (–) в интервале 100 – 200 °С соответствует выделению воды гидрослюдистых минералов с $t_{\max} = 138,9$ °С, падение массы составляет 5,95 мг (1,32%).

2. Экзоэффект (+) в интервале температур 200–400 °С, согласно [95], связан с переходом Fe^{2+} в Fe^{3+} .

3. Второй эндоэффект в интервале температур 500 – 600 °С с $t_{\max} = 570$ °С связан с разрушением структуры гидрослюдистых минералов, и выделением гидроксильной воды, затем происходит распад решетки минералов хлорита при температур порядка 800 °С.

4. Эндоэффект при $t = 850$ °С соответствует диссоциации карбонатных соединений, в которых преимущественное содержание кальцита ($CaCO_3$).

5. Температурный интервал в диапазоне 860 – 1000 °С характеризуется постоянством массы, что свидетельствует о завершении процессов разрушения исходных минералов суглинка.

В процессе обжига суглинка Бугурусланского месторождения (рисунок 2.4) можно выделить аналогичные этапы структурных изменений с отличием в интервале температур 800 – 900 °С.

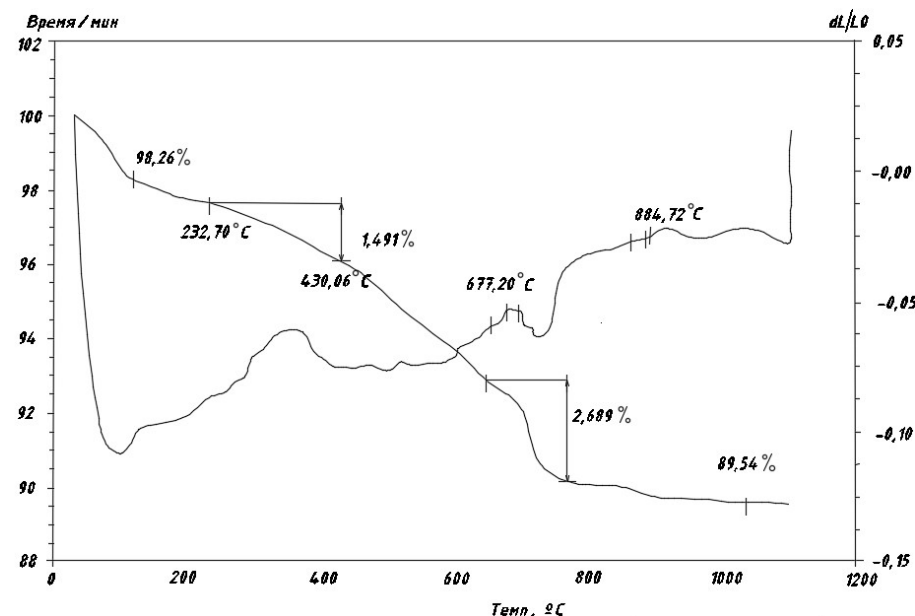


Рисунок 2.4 – Дериватограмма глины Бугурусланского месторождения

1. Первый эндоэффект (–) в интервале температур 150 – 160 °С соответствует выделению воды гидрослюдистых минералов.

2. Экзоэффект (+) в интервале температур 300 – 400 °С, связан с переходом Fe^{2+} в Fe^{3+} .

3. Эндоэффект в интервале температур 520 – 600 °С согласно [95] связан с разрывом связей с ОН и выделением структурной воды гидрослюдистых минералов и каолинита, началом аморфизации остатков разрушения структуры минералов.

4. В результате дегидратации каолинита происходит образование метакаолинита – $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (экзоэффект с пиком 667, 2 °С), который в интервале 700 – 800 °С распадается на первичные оксиды с образованием $\gamma-Al_2O_3$ и кремнезема [95].

5. В интервале температур 850 – 1000 °С $\gamma-Al_2O_3$ переходит в $\alpha-Al_2O_3$ и начинается образование аморфного муллита – $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

6. Температурный интервал в диапазоне 860 – 1000 °С характеризуется постоянством массы, и свидетельствует о завершении процессов разрушения исходных минералов суглинка.

Необходимо отметить, что за этим сглаживающим эндоэффектом обнаруживаются, предположительно, экзотермические эффекты образования новых кристаллических фаз типа: шпинели ($MgO \cdot Al_2O_3$), муллита и кристобалита [95, 138] Сглаживание эффекта можно отнести к развитию стеклофазы.

Формовочные и сушильные свойства глин определяют выбор способа и параметров формования, сушки и обжига изделий. Определение предела пластичности образцов глин выполнено на приборе А.М. Васильева. Результаты, представленные в таблице 2.3, позволяют сделать вывод, что суглинок Бузулукского месторождения относится к группе умеренно пластичного сырья ($\Pi = 10,44$), суглинок Бугурусланского месторождения ($\Pi = 16,46$) – среднепластичного.

Важным сушильным свойством глин является коэффициент чувствительности, который определяет скорость и бездефектную сушку сырца. Известно, [103] что одной из причин образования дефектов изделия–сырца при сушке является величина его усадки. Коэффициент чувствительности указывает на соотношение между объёмом усадки и объёмом воды в порах сырца. Если данное соотношение меньше единицы, то глина считается малочувствительной к сушке и скорость бездефектной сушки может быть высокой. В технологии строительной керамики коэффициент чувствительности глин находится в пределах 0,46 – 3,8. Коэффициент чувствительности глин к сушке ($K_{\text{ч}}$) определялся по методу А.Ф. Чижского. По данным рисунка 2.5 установлен $K_{\text{ч}}$: для суглинка Бузулукского месторождения $K_{\text{ч}} = 0,82$, Бугурусланского $K_{\text{ч}} = 0,78$.

Таблица 2.3 – Результаты определения предела пластичности глин

Наименование сырья	№ бюкса	Масса, г					Влажность, %		П = $\phi_1 - \phi_2$	Классификация грунтов по содержанию глинистых частиц	Наименование глинистого сырья	Необходимое количество заделной воды ω_{ϕ} , %
		сухого бюкса	бюкса с навеской		навески		ϕ_1	ϕ_2				
			влажной, m_1	сухой, m_2	влажной, m_3	сухой, m_4						
Бузулукское месторождение	1	10,21	25,00	20,07	10,02	8,78	24,56	14,12	10,44	суглинок	умеренно пластичное	24,01
Бугурусланское месторождение	2	10,20	24,97	18,49	15,06	12,70	35,05	18,58	16,46	суглинок	средне пластичное	31,59

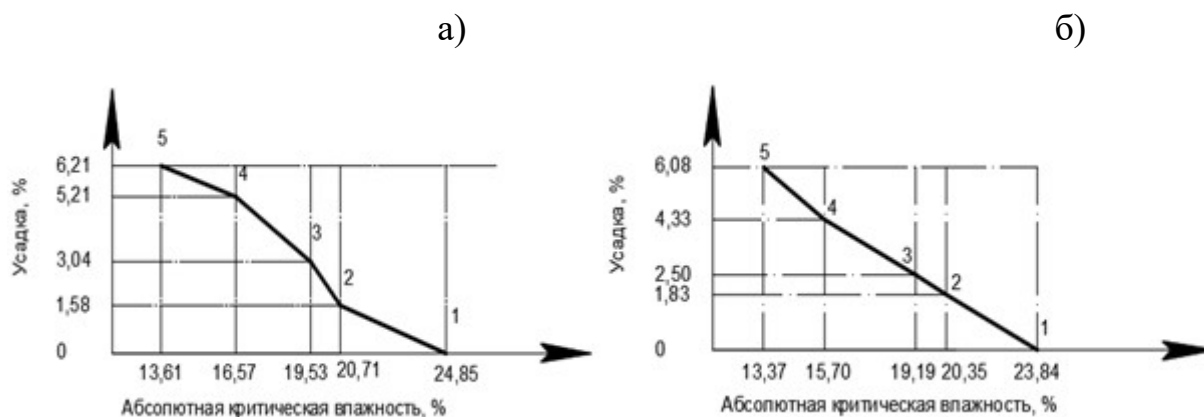


Рисунок 2.5 – Определение K_c глин опытных месторождений
а – Бузулукская; б – Бугурусланская

Таким образом, исследуемое глинистое сырье относится к группе глин малочувствительных к сушке.

Результаты определения линейной и объемной воздушной усадок опытных суглинков приведены в таблица 2.4, 2.5. Установлено, что их величина зависит от гранулометрического состава, увеличиваясь с повышением содержания тонкодисперсных фракций.

Таблица 2.4 – Линейная усадка глинистого сырья

Наименование месторождения сырья	Расстояние между метками образца, мм		Воздушная линейная усадка, %
	свежеотформованного	сухого	
Бузулукское	50	47,8	4,4
Бугурусланское	50	47,4	5,2

Таблица 2.5 – Объемная воздушная усадка

Наименование месторождения	Свежесформованный образец				Высушенный образец				Воздушная объемная усадка, %
	размеры, см			объем, см ³	размеры, см			объем, см ³	
	h	b	L		h	b	L		
Бузулукское	15	30	67	30,15	14	28,5	63,3	25,26	16,23
Бугурусланское	15	30	67	30,15	14	27,7	62	24,04	20,25

На основании полученных результатов исследований усадки глинистого сырья, можно предположить, что ввод в шихту из Бугурусланского суглинка отощающей добавки позволит стабилизировать деформации и снизить дефекты керамических образцов.

Далее были изучены обжиговые свойства суглинков Бузулукского и Бугурусланского месторождений (рисунок 2.6, 2.7). Формовочная влажность пресс – порошка составляла 10 % согласно заводской технологии, образцы обжигались в интервале температур 900 – 1200 °С, с выдержкой при t_{\max} в течение 3 часов.

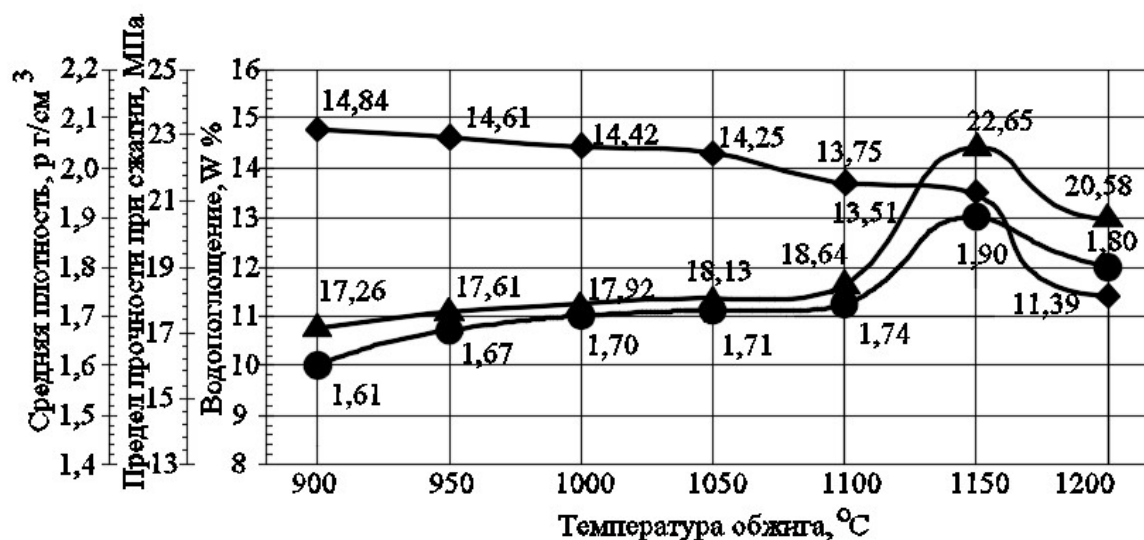


Рисунок 2.6 – Обжиговые свойства суглинка Бузулукского месторождения
 ◆ – водопоглощение, %; ● – средняя плотность г/см³;
 ▲ – предел прочности при сжатии, МПа

Обжиговые свойства в диапазоне рабочих температур 1000 – 1100°С опытных месторождений суглинков: Бузулукского месторождения (рисунок 2.6) – водопоглощение 14,84 – 11,3 %, средняя плотность 1,7 – 1,74 г/см³, предел прочности при сжатии 17,92 – 18,64 МПа, для суглинка Бугурусланского месторождения (рисунок 2.7) – водопоглощение 13,6 – 12,68 %, средняя плотность 1,81 – 1,85 г/см³, предел прочности при сжатии 20,17 – 20,67 МПа позволяют предположить возможность их применения в производстве керамического кирпича. Однако исследуемое суглинистое сырье характеризуется

узким интервалом спекания (50 °С), что согласно [16] может привести к оплавлению поверхности изделий при производстве кирпича и вызвать образование брака.

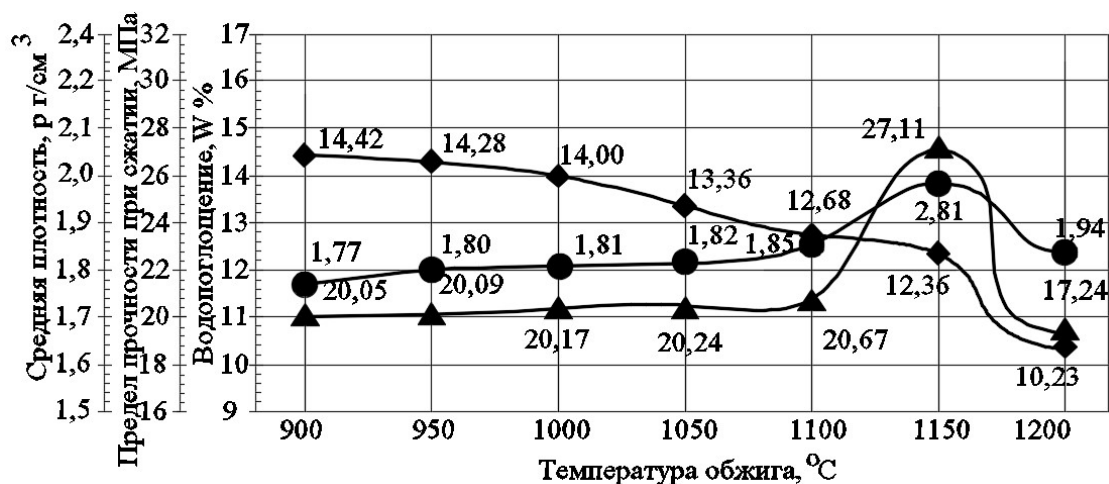


Рисунок 2.7 – Обжиговые свойства суглинка Бугурусланского месторождения
 ◆ – водопоглощение, %; ● – средняя плотность г/см³
 ▲ – предел прочности при сжатии, МПа

Малый интервал спекания определяет практически отсутствие интервала спекшегося состояния [88]. В связи с этим, по степени спекания оба суглинка относятся к неспекающемуся сырью – при обжиге формируют черепок с водопоглощением более 5 %. По огнеупорности 1170 – 1190 °С суглинки относятся к группе легкоплавкого сырья.

Таким образом, применение суглинков опытных месторождений для производства кирпича целесообразно в композиции с регулируемыми добавками, к числу которых относятся и промышленные отходы [36, 37].

2.2.2 Отход бурения.

В исследованиях В.Г. Микульского, Н.А. Сканави, В.П. Князева, Д.В. Орешкина, В.Н. Сокова, Д.Ю. Землянушнова и др. [104, 107] отмечается, что рециклинг техногенных отходов, в том числе в производстве строительных материалов, существенно снижает их негативное влияние на окружающую среду. Одним из видов техногенных продуктов, образующихся в результате добычи нефти, являются многотонажные отходы бурения скважин (далее по тексту ОБ). Отходы бурения на месторождениях представляют собой сложные минерально–

органические суспензии, которые после нейтрализации поступают в шламохранилище. В процессе хранения отходов наблюдается их расслоение по плотности. В результате улетучивания растворимой части компонентов происходит уплотнение минеральной составляющей суспензии, что позволяет извлечь ее из хранилища для дальнейшей переработки.

Для проведения исследований пробы материала ОБ, образующиеся на предприятиях ПАО «Оренбургнефть», отбирались по стандартным методикам из шламохранилищ, расположенных на территории Оренбургской области в Бузулукском районе. При визуальном осмотре проба минеральной части ОБ, предварительно высушенная при температуре 100 °С до влажности 3 %, представляет собой мелкодисперсную массу, аналогичную песку. Исходные свойства ОБ приведены в таблица 2.6.

Таблица 2.6 – Свойства отхода бурения

№ образца	Влажность, %	рН	Плотность минеральной части ОБ в сухом состоянии, г/см ³		
			средняя	истинная	насыпная
1	210	9,58	1,241	2,501	0,701
2	212	9,67	1,211	2,456	0,679
3	881	12,01	1,056	2,560	0,835
4	876	11,78	1,064	2,510	0,841
5	874	12,24	1,067	2,561	0,845

Гранулометрический состав высушенных образцов ОБ определен рассевом на стандартных ситах в соответствии с ГОСТ 8735–88 и ГОСТ 8736–93и представлен в таблица 2.7.

Таблица 2.7 – Гранулометрический состав образца отхода бурения

Показатели, размерность	Размер отверстий сит, мм					Проход через сито 0,16
	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	
Частные, грамм	252	63	43	35	36	18
Частные, %	25,2	6,3	4,3	3,5	3,6	1,8
Полные А _i , %	80,3	86,6	90,9	94,4	98,0	99,8

Модуль крупности частиц определялся по формуле 2.1:

$$M_{\kappa} = \frac{A_{2,5} + A_{1,15} + A_{0,63} + A_{0,315} + A_{0,16}}{100} \quad (2.1)$$

где $A_{2,5}; A_{1,15}; A_{0,63}; A_{0,315}; A_{0,16}$ – полные остатки на соответствующих ситах, %;

$$M_{\kappa} = \frac{81 + 87,3 + 91,5 + 94,8 + 98,2}{100} = 4,54$$

Согласно классификации песков по зерновому составу (ГОСТ 8736–93), минеральная часть отхода бурения по модулю крупности и остатку на сите № 0,63 относится к зерновому материалу средней крупности.

Для проведения исследований в работе выполнены и проанализированы химический, петрографический анализы, ДТА и РФА минеральной части ОБ.

На первом этапе химический состав минеральной части ОБ определен для разных горизонтов бурения скважин (таблица 2.8), Образцы № 1, 2 получены из остатка отхода бурения, оставшегося на сите (позволяющее улавливать крупные и промежуточные частицы от 250 до 2000 мкм); образцы № 3, 4, 5 – из отхода, прошедшего через сита и центрифугирование (позволяющее улавливать сверхмелкие частицы от 250 до 2000 мкм).

Таблица 2.8 – Химический состав проб минеральной части ОБ

Проба сырья	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	п.п.п.
Бобровский горизонт (образец 1)	23,84	10,8	21,28	2,28	1,81	10,83	29,16
Франкийский горизонт (образец 2)	14,4	11,2	28,28	2,57	1,92	11,17	30,46
Пашийский горизонт (образец 3)	22,02	11,2	25,2	2,46	1,17	7,93	30,02
Покровский горизонт (образец 4)	6,2	3,1	42,5	1,95	2,38	8,07	35,80
Фоменский горизонт (образец 5)	54,32	7,3	10,48	2,24	0,8	9,93	15,01

Из таблицы видно, что содержание оксидов существенно различается в зависимости от горизонта забора пробы. Вместе с тем, все пробы характеризуются достаточно высоким содержанием CaO, MgO, что указывает на наличие в них карбонатсодержащих пород, суммарной долей щелочных оксидов и потерями при прокаливании, что указывает на содержание органических продуктов.

Однако отход бурения извлекается на поверхность из скважин не отдельно по горизонтам бурения, а как усредненный продукт поступает на нейтрализацию опасных веществ и складировается в шламохранилищах с различных месторождений. Поэтому в ходе исследований использовался усреднённый ОБ. Химический анализ проведен в лаборатории ФГБОУ ВО «Сибирского государственного индустриального университета» и представлен в таблице 2.9.

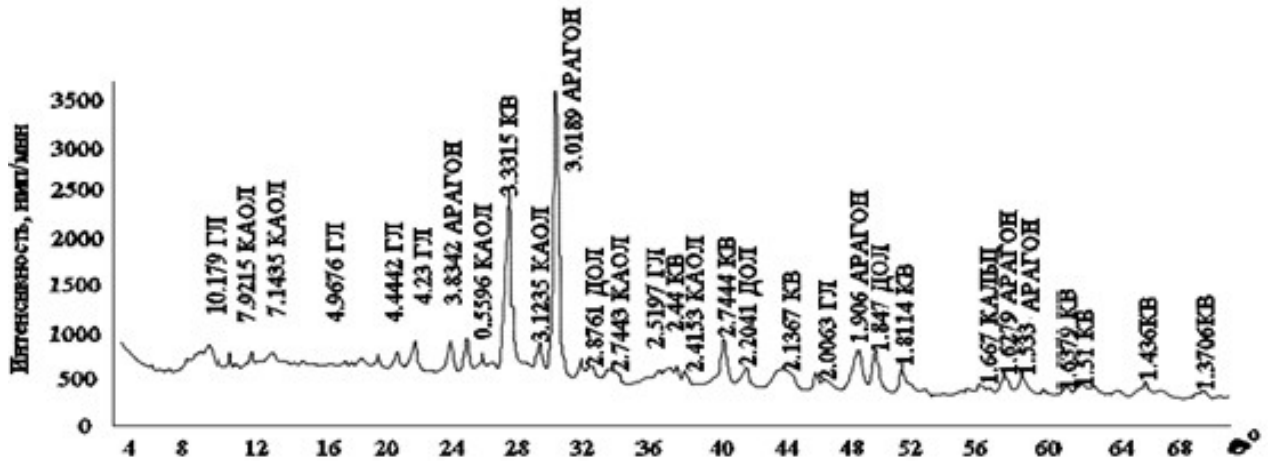
Таблица 2.9 – Химический состав минеральной части хода бурения

Содержание оксидов, масс. %										
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	SO ₃	SrO	TiO ₂
28,45	4,06	43,6	4,96	3,56	0,68	4,50	0,05	9,22	0,28	0,64

Усредненный отход бурения содержит высокое суммарное количество оксидов кальция и магния до 41,99 мас. % и по ОСТ 34–70–542–81 его можно классифицировать как высококальциевый материал.

Для определения минерального состава, усреднённого ОБ выполнен петрографический и рентгенофазовый анализы. Перед исследованием пробы высушились до постоянной массы.

По данным петрографического анализа первичный минералогический состав ОБ включает, %: кварц – 21,13, карбонатные соединения – 41,05 (кальцит, доломит), полевой шпат – 16,25, слюда и гидрослюда – 7,32, глинистый минерал (каолинит) – 14,25. Для подтверждения полученных результатов выполнен РФА ОБ. Расшифровка рентгенограмм проведена по таблицам определителей минералов [95]. Результаты исследований РФА представлены на рисунке 2.9.



KB – кварц; КАОЛ – каолинит; АРАГОН – арагонит; ДОЛ – доломит;
ГЛ – гидрослюды

Рисунок 2.9 – Рентгенограмма отхода бурения

По интенсивности и количеству дифракционных максимумов на рентгенограмме выявлено присутствие частиц кварца, SiO_2 , d : 1,43; 2,44; 2,74; 2,13; 1,37; 1,81; 1,63; 1,53; Å, пики небольшой интенсивности, указывающие на содержание карбонатов в виде доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, d : 2,88; 2,2; 1,84 Å. Однако, при работе с рентгенограммой установлено, что кальцит представлен его полиморфной разновидностью – арагонитом CaCO_3 , d : 3,83; 3,02; 1,91; 1,62; 1,53 Å.

Арагонит характеризуется идентичным химическим составом с кальцитом,

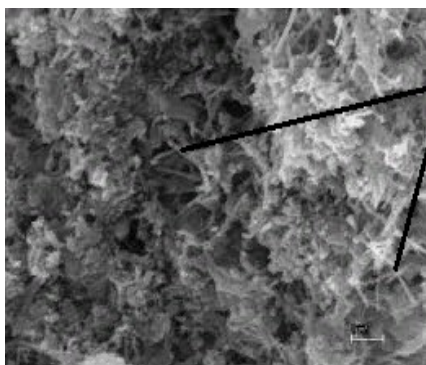


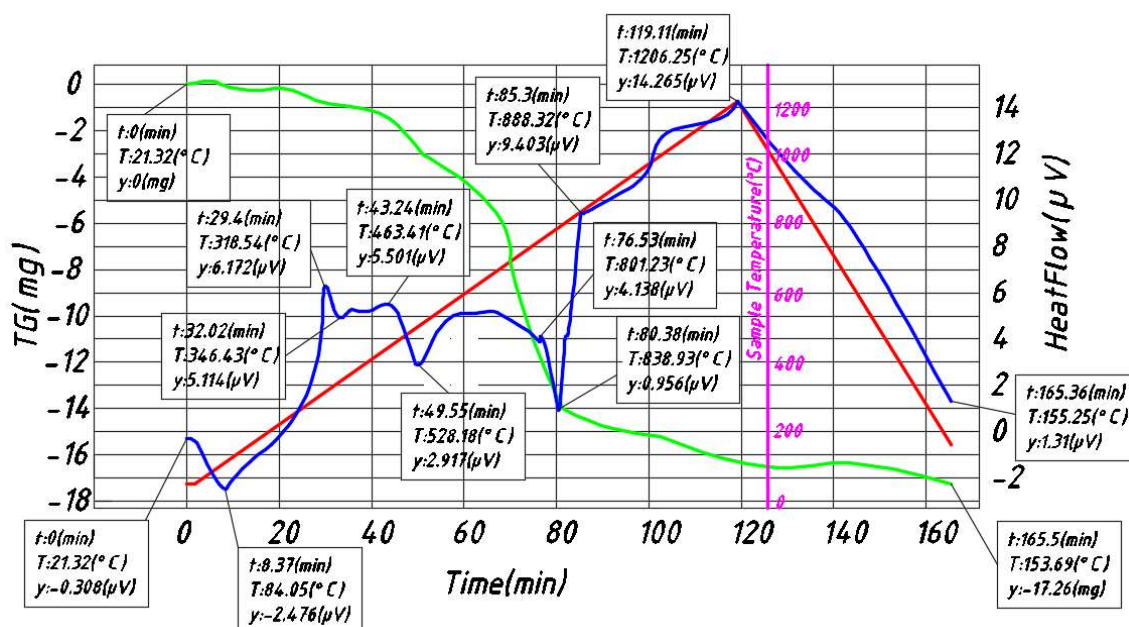
Рисунок 2.10 - Микроструктура в отраженном свете агрегата отхода бурения (x 1000)

но отличается от него кристаллической решёткой, поэтому и свойства минералов имеют некоторое различие. Арагонит в ОБ представлен в виде игольчатых кристаллов (рисунок 2.10), которые собраны в тонкозернистые агрегаты. Твёрдость по шкале Мооса составляет 3,5–4,0, что не затрудняет его тонкий помол в шаровой мельнице.

Незначительно присутствуют в составе ОБ полевые шпаты, слюды и гидрослюды, d : 10,17; 4,97; 4,44; 4,23; 2,52; 2,0 Å, а так же глинистый минерал – каолинита, $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$, d : 7,92; 3,12; 2,74. Исследование глинистых минералов осложняется их структурным подобием, многократными перекрытиями линий, из-за низкой симметрии; большими межплоскостными расстояниями на малых углах и малой интенсивностью на больших углах, что затрудняет определение фаз минералов обладающих подвижностью кристаллической решётки.

Таким образом, по результатам минералогического анализа установлено, что особенностью опытного отхода бурения является высокое содержание карбонатных соединений. Это позволяет классифицировать его как карбонатсодержащий материал, далее по тексту КОБ.

Для исследования структурно-фазовых превращений, протекающих в отходах бурения при нагревании, проведен дифференциально-термический анализ. Нагрев проводился непосредственно в дериватографе до заданной температуры. Дериватограмма отходов бурения представлена на рисунке 2.11.



T – температурная кривая, °C (цвет–красный); TG– кривая изменения массы, % (цвет–синий); DTA – кривая изменения содержания тепла, °C (цвет–зеленый)

Рисунок 2.11 – Дериватограмма минеральной части отхода бурения

Основываясь на данных [95] и анализируя кривые TG, DTG и DTA можно выделить следующие этапы:

1. Температурный интервал в диапазоне 20 – 153,69 °С характеризуется удалением 0,4 % массы и сопровождается эндоэффектом на кривой ДТА с выделением межслоевой молекулярной воды гидрослюдистых минералов с максимумом при 130 °С.

2. При обжиге 310 – 500 °С отмечает эндоэффект при 346,43 °С, который переходит в экзоэффект с максимумом при 483,41 °С. Этот интервал подтверждает присутствие арагонита в ОБ и его монотропное превращение в кальцит. Эндо- и экзоэффекты накладываются друг на друга. В этом температурном интервале Fe^{+2} переходит в Fe^{+3} , что указывает на образование жидкой фазы.

3. Температурный интервал в диапазоне 500 – 540 °С сопровождается потерей 5,6 % массы. В нем присутствует еще один эндоэффект при 528,18 °С, который характеризует выделение конституционной воды из каолинита, гидрослюды, воды, связанной с гидроксильными группами. Это приводит к образованию метакаолинита – $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, имеющего скрыто кристаллическое почти аморфное строение вещества. В этом температурном интервале происходят также модификационные превращения кристаллического кварца

4. При 801,23 °С наблюдается эндотермический эффект, указывающий на процессы диссоциации доломита, распад метакаолинита с образованием γ -глинозема и кремнезема. Происходит потеря 10 % массы.

5. При 838,93 °С наблюдается сильный эндотермический эффект – диссоциация кальцита и образование конечных продуктов – механической смеси оксидов кальция и магния. Происходит потеря 29,0 % массы.

6. Температурный интервал в диапазоне 850 – 1000 °С характеризуется экзотермическим пиком, растянутом до температуры 1206,25 °С, указывающий об полном разрушении кристаллических соединений и образовании рентгеноаморфной фазы.

Реакции, связанные с потерей массы вещества следуют близко одна за другой, местами перекрывая друг друга, и отображаются на кривой DTG.

Далее были изучены обжиговые свойства карбонатосодержащего отхода бурения. Давление формования образцов принято 20 МПа, влажность пресс порошка – 10 %. Изотермическая выдержка при максимальной температуре в течение 3 часов. Динамика изменения обжиговых свойств отхода бурения в интервале температур 900 – 1200 °С (рисунок 2.12) позволяет предположить, что термическая обработка КОБ сопровождается процессами изменения его фазового состава и структуры.

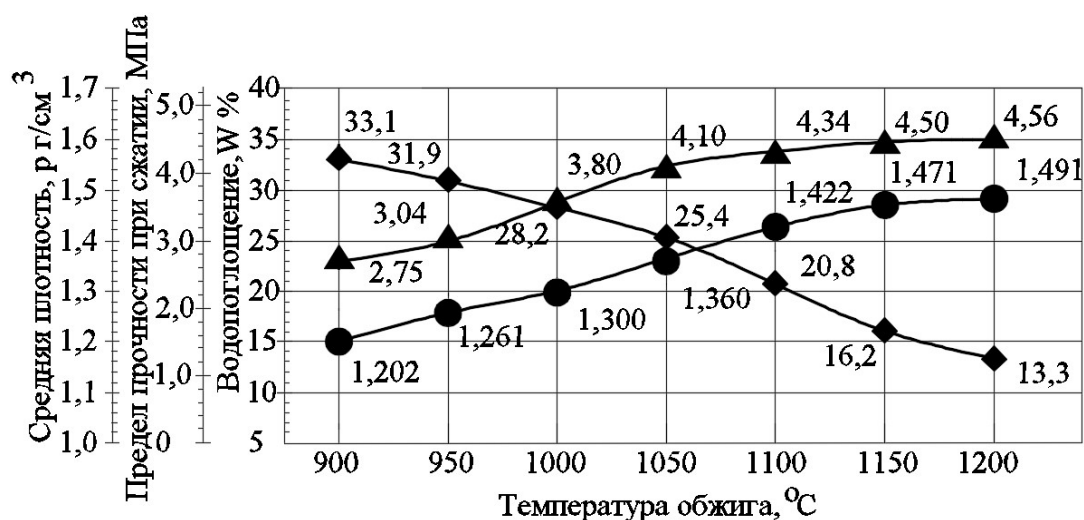


Рисунок 2.12 – Обжиговые свойства отхода бурения

◆ – водопоглощение, %; ● – средняя плотность г/см³
▲ – предел прочности при сжатии, МПа

Для определения огнеупорности отхода бурения приготавливались массы с затворением их 10 % раствором крахмала [88], из которой формовались образцы – пироскопы и обжигались в лабораторной печи. По огнеупорности 1275 °С ОБ относится к группе легкоплавкого сырья.

Таким образом, проведенные исследования позволяют отнести отход бурения к группе легкоплавкого карбонатосодержащего сырья (далее по тексту КОБ) с расширенным интервалом спекания и свидетельствуют о возможности использования его в производстве изделий строительной керамики с целью

регулирования технологических свойств суглинков и проведения при обжиге направленного фазообразования, определяющего формирование структуры синтезируемой керамики.

2.3 Выводы по главе

1. В ходе решения задач исследования, нацеленных на повышение эффективности керамического кирпича в результате направленного структуро- и фазообразования материала, расширение сырьевой базы за счет использования маловостребованного местного легкоплавкого глинистого сырья и техногенных отходов, изучены глины Бузулукского и Бугурусланского месторождений Оренбургской области и минеральный отход бурения с объектов ПАО «Оренбургнефть».

2. Установлено, что глина Бузулукского месторождения относится к группе легкий песчанистый суглинок, умереннопластичный; глина Бугурусланского месторождения к группе – легкий пылеватый суглинок, среднепластичный. Суглинок Бузулукского месторождения характеризуется повышенным содержанием карбонатов (кальцита и доломита) – 26,3 %, которые после диссоциации способны взаимодействовать с минералами, образующимися в процессе обжига керамики. В минералогическом составе суглинка Бугурусланского месторождения присутствует каолинит, улучшающий его технологические свойства. Глины опытных месторождений малочувствительны к сушке. Огнеупорность суглинков составляет 1170 – 1190 °С. Установлено, что суглинки характеризуются узким интервалом спекания – 25–35 °С, что существенно затрудняет их промышленное использование и может привести к потере формы изделий и оплавлению их поверхности при обжиге. оба суглинка относятся к группе неспекающегося сырья, формируя при обжиге черепок с водопоглощением более 5 %. Поэтому для получения на основе экспериментальных суглинков керамического кирпича, физико–механические свойства которого удовлетворяют требованиям ГОСТ 530–2012, необходимо

использовать регулирующие добавки, к числу которых относятся техногенные продукты – отходы бурения скважин месторождений нефти.

3. Анализ данных петрографии, РФА и ДТА минеральной составляющей отхода бурения позволяет охарактеризовать его как продукт с повышенным содержанием карбонатных пород ($\text{CaO} = 43,6 \%$) в виде полиморфной разновидности кальцита – арагонита – игольчатых кристаллов, собранных в тонкозернистые агрегаты твёрдостью по шкале Мооса 3,5 – 4,0, и доломита. Полученные результаты исследования структурно–фазовых превращений, протекающих при термической обработке в отходах бурения, динамики изменения сушильных и обжиговых свойств в интервале температур 900 – 1200 °С позволяют предположить возможность использования легкоплавкого (огнеупорность 1275 °С) карбонатсодержащего отхода бурения, характеризующегося расширенным интервалом спекания до 150 °С, в качестве модифицирующей добавки в производстве керамического кирпича.

ГЛАВА 3. СКРИНИНГ ТЕХНОЛОГИИ СТЕНОВОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СУГЛИНКА И КАРБОНАТСОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДА БУРЕНИЯ

Для различных сырьевых материалов в керамических массах характерны общие закономерности физико–механических превращений в процессе обжига, позволяющие синтезировать конечный продукт с заданными структурой и свойствами. К наиболее важным из них относятся: разрушение структуры минералов исходных компонентов; процессы, протекающие в зоне контакта частиц компонентов шихты в условиях твердофазового и пирогенного синтеза, приводящие к растворению твердых частиц в жидкой фазе и формированию кристаллических новообразований [110]. Совокупность данных превращений на основных технологических переделах: подготовка сырьевой шихты, формование, сушка, обжиг определяет изменение структуры исходных компонентов и развитие вследствие чего необходимых структурных и текстурных особенностей, определяющих длительность эксплуатации кирпича в естественных условиях [166]. Однако для керамических материалов характерно, что их свойства не определяются однозначно схожестью химического и фазового составов сырья. Активность исходных компонентов в твердофазных и жидкофазных реакциях спекания зависит не только от их химической и фазовой индивидуальности, но и от состояния кристаллической решетки, что обусловлено подготовкой исходного сырья и технологическими особенностями [109]. Поэтому комбинаторный метод последовательного моделирования оптимального вещественного состава шихты, технологических параметров производства позволяет создать путем скрининга наиболее эффективную модель керамического кирпича на основе композиции легкоплавкого суглинка и КОБ, структура которого определяет функциональные характеристики, удовлетворяющие требованиям ГОСТ 530–2012, при оптимальных затратах и в соответствии с современным уровнем развития науки и техники.

3.1 Разработка опытных составов керамического кирпича на основе легкоплавкого суглинка и карбонатосодержащего отхода бурения

Перед разработкой составов опытных шихт выбран метод подготовки сырья и формования керамических масс. В настоящее время различают пластический метод формования (полужесткий, жесткий, в т.ч. ручной способ), метод полусухого прессования (компрессионный) и литьевой (шликерный) метод [112, 113].

Способ подготовки и формования образцов выбран на основании результатов проведенных исследований свойств и составов исходного сырья (глава 2) с учетом следующих факторов:

- образцы, отформованные из масс, содержащих КОБ методом пластического формования, после термической обработки показали высокое водопоглощение 18,5 %. На данные результаты существенно влияет показатель пластичности суглинков и содержание в шихте КОБ, который способен вовлекать в систему избыточное количество воды затворения, увеличивая согласно [112] капиллярную пористость глинистой составляющей при сушке сырца. Это приводит к снижению прочности образцов;

- перспективным в технологии производства изделий строительной керамики считается шликерный метод подготовки масс [114]. Он облегчает усреднение и помол сырья в водной среде ($W = 45\text{--}60\%$) и позволяет получить однородную многокомпонентную керамическую массу [114]. Однако для производства изделий простых геометрических форм (в том числе, кирпич) шликерный метод формования нецелесообразен из-за сложности формования, длительности сушки и обжига, высокой энергозатратности и себестоимости;

- для формования изделий из мало компонентных масс (2 – 3 наименования) на основе умеренно– и среднепластичных глин типа опытных суглинков с добавкой техногенного КОБ на основании результатов предварительных экспериментов [115 – 117] установлено, что наиболее

целесообразно применение метода полусухого прессования изделий с формовочной влажностью 8 – 10 %.

После выбора способа переработки сырья и подготовки масс с учетом его дообжиговых свойств, были разработаны составы керамических масс на основе композиции опытных суглинков Бузулукского и Бугурусланского месторождений Оренбургской области и КОБ.

Исходные компоненты подвергались отдельному тонкому помолу в лабораторной шаровой мельнице в течение 30 (15 + 15) минут. Тонкость помола характеризовалась полным прохождением сырьевых материалов через сито 0,63.

Максимальное количество КОБ в 2-х компонентной шихте установлено по связующей способности суглинков и контролировалось показателем – число пластичности формовочных масс, принятое согласно [117] не ниже 7. К глинистому сырью добавлялся КОБ в количестве 5 – 40 %. Результаты приведены в таблице 3.1. Исходя из полученных результатов, методом интерполяции установлена добавка КОБ для опытных суглинков: Бузулукское – 22,3 %, Бугурусланское – 27,5 %.

Таблица 3.1 – Связующая способность формовочных масс в зависимости от содержания в 2-х компонентной шихте КОБ

Содержание суглинка, масс. %	Содержание КОБ, масс. %								
	0	5	10	15	20	25	30	35	40
Бузулукское м/е	100	95	90	85	80	75	70	65	60
число пластичности	10,44	9,7	9,02	8,5	7,7	6,2	5,5	3,95	2,8
Бугурусланское м/е	100	95	90	85	80	75	70	65	60
число пластичности	16,46	15,34	13,53	11,96	9,35	7,81	6,2	5,44	3,25

Для разработки оптимального состава принята двухкомпонентная шихта на основе легкоплавкого суглинка с расширенным диапазоном содержания КОБ (5 – 55) %. На данном этапе подготовка исходных материалов, формование образцов, сушка и обжиг производились по заводской технологии. После помола сырьевые материалы дозировались согласно плана эксперимента, увлажнялись водой в количестве 10 % от общей массы навески, затем вылеживались в течение одних

суток в герметичном эксикаторе и подвергались двухступенчатому формованию на прессе при максимальном давлении 20 МПа с выдержкой в течение 30 сек. Высушенные в лабораторном сушильном шкафу при температуре 120 °С до постоянной влажности 3 % образцы обжигались при температуре 1100 °С. После обжига у образцов в соответствии с ГОСТ 530–2012 определялись важные структурные показатели керамического кирпича: водопоглощение, средняя плотность, которые являются маркерами прочностных показателей изделия, пористости, а также его теплоизоляционных свойств и позволяют оценить долговечность стенового изделия. Полученные результаты (рисунок 3.1, 3.2) сравнивались с принятыми в технологии завода: водопоглощение – 12 – 14 %, средняя плотность – 1620 – 1710 кг/м³.

По результатам проведенных исследований установлено, что ввод КОБ в количестве от 5 до 55 масс. %, в массы из суглинка Бузулукского / Бугурусланского месторождений приводит к снижению как прочности изделия–сырца соответственно $R_{сж}$ с 2,25 до 0,75 МПа (рисунок 3.1) / $R_{сж}$ с 2,6 до 0,8 МПа (рисунок 3.2), так и продукта после обжига соответственно $R_{сж}$ с 18,3 до 15,0 МПа) / $R_{сж}$ с 20,2 до 15,3 МПа. При этом образцы из масс на основе суглинка Бузулукского месторождения характеризуются более высоким водопоглощением, увеличивающимся от 13,9 до 16,3 %, для масс на основе суглинка Бугурусланского месторождения – от 12,9 до 15,2 %. Данные показатели объясняются повышенным содержанием карбонатных соединений в исходном сырье: суглинке Бузулукского месторождения и КОБ, а также протекающей в процессе обжига реакцией декарбонизации. Средняя плотность образцов находится примерно в одинаковом диапазоне, уменьшаясь с увеличением содержания КОБ соответственно с 1710 до 1410 кг/м³ и с 1815 до 1440 кг/м³. Огневая усадка образцов на основе суглинков Бузулукского и Бугурусланского месторождений в результате обжига характеризуется так же примерно одинаковыми значениями, снижаясь от 3,00 до 1,82 %, в зависимости от содержания КОБ.

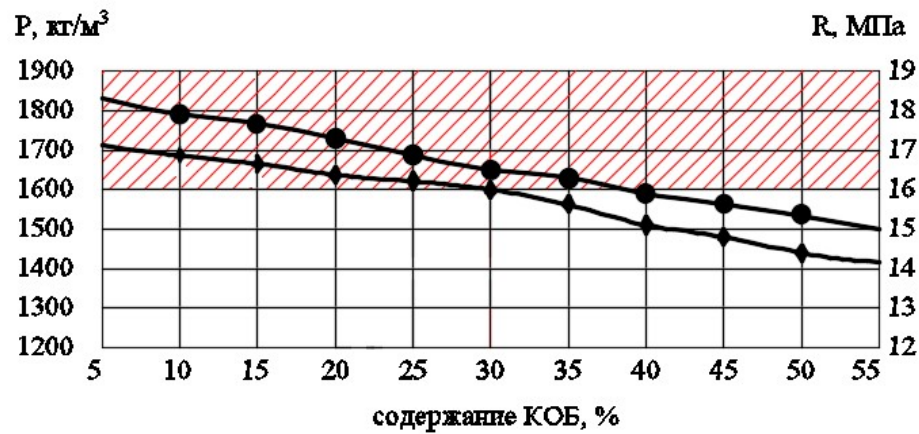
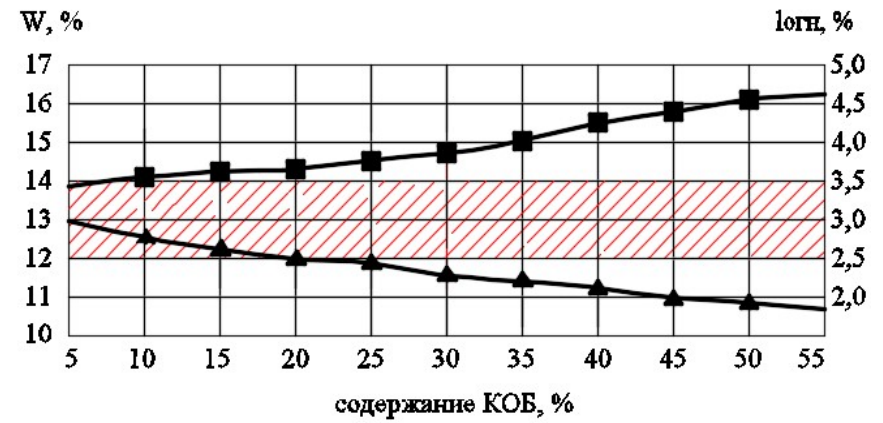
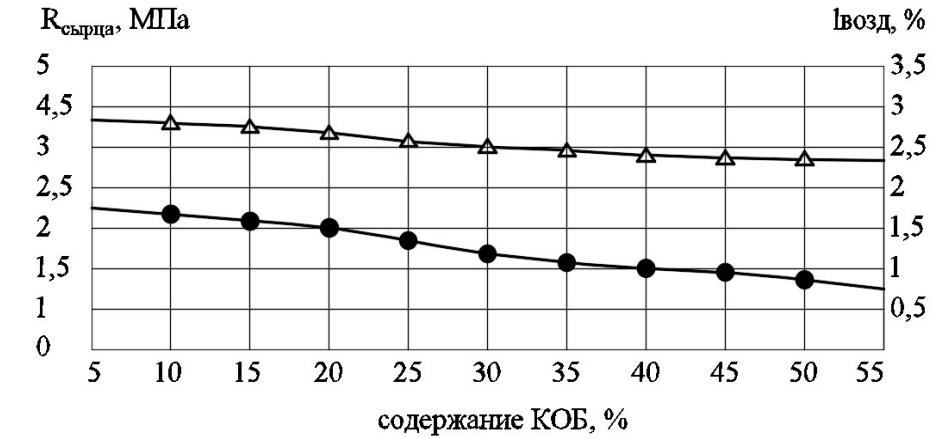


Рисунок 3.1– Динамика изменения сушильных и обжиговых свойств ($t_{обж} = 1100$ °С) образцов в зависимости от состава:

суглинок Бузулукского месторождения + КОБ

- Δ – – воздушная усадка, %;
- \blacksquare – – водопоглощение, %;
- \blacktriangle – – огневая усадка, %;
- \blacklozenge – – средняя плотность, кг/м³;
- \bullet – – предел прочности при сжатии, МПа

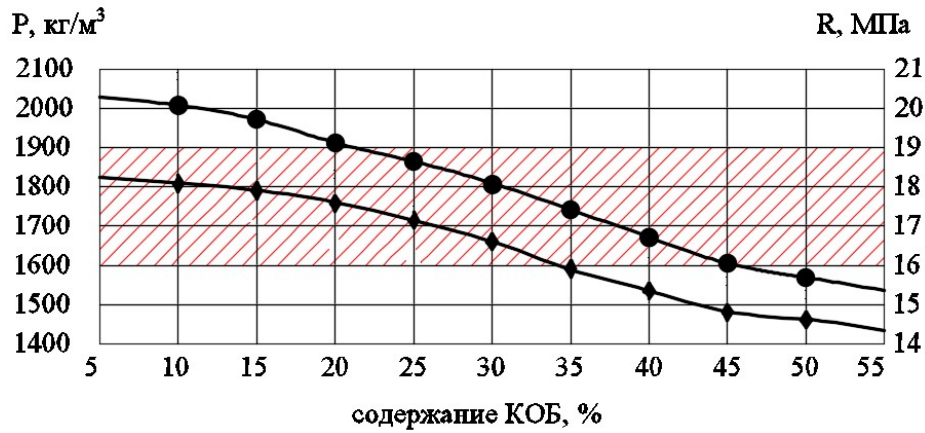
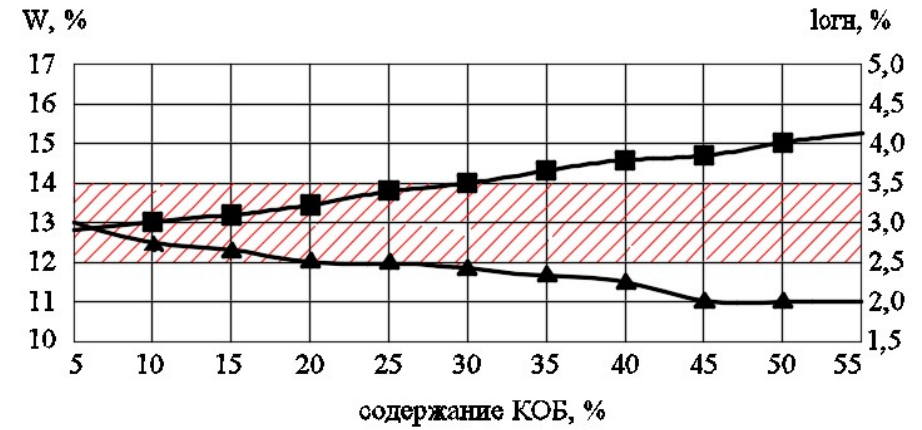
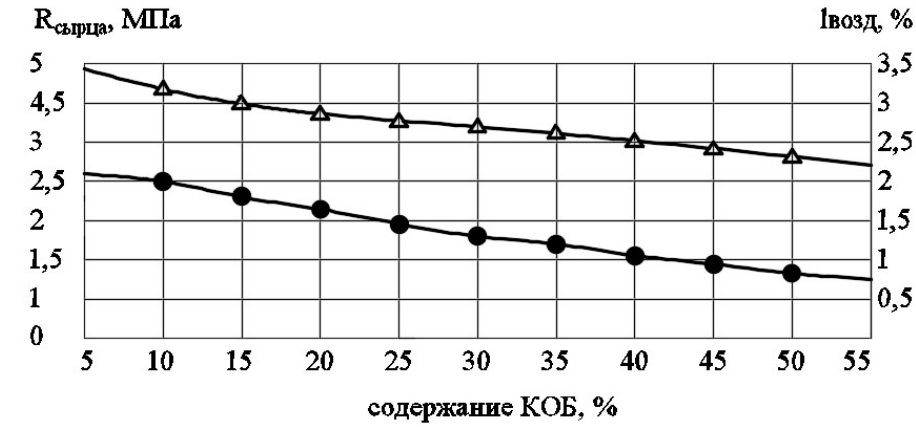


Рисунок 3.2 – Динамика изменения сушильных и обжиговых свойств ($t_{обж} = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$) свойств образцов в зависимости от состава:

суглинок Бугурусланского месторождения + КОБ

- Δ – – воздушная усадка, %;
- \blacksquare – – водопоглощение, %;
- \blacktriangle – – огневая усадка, %;
- \blacklozenge – – средняя плотность, кг/м³;
- \bullet – – предел прочности при сжатии, МПа

Анализ экспериментально полученных результатов позволил установить:

– непосредственное влияние содержания КОБ на процессы, протекающие на переделах сушки и обжига, которые определяют структурно–фазовые преобразования в синтезируемом керамическом материале и формирование физико–механических свойств образцов;

– низкую спекаемость керамических масс с добавкой отходов бурения при подготовке по заводской технологии и температурным режимам сушки и обжига;

– рациональный состав сырьевых компонентов шихты: суглинков Бузулукского/Бугурусланского месторождений 70 %: + КОБ 30 % [115, 117].

Таким образом, необходимо разработать технологические приемы и режимы, которые позволят повысить качество легкоплавких средне– и умереннопластичных суглинков и КОБ, и, управляя процессами фазо– и структурообразования, получить керамический кирпич с техническими параметрами, отвечающими требованиям ГОСТ 530–2012. Один из способов улучшения технологические свойства исходного сырья – изменение его структуры в результате механической подготовки.

3.2 Исследование влияния тонкости помола исходного сырья на физико–механические показатели керамического кирпича

Европейские производители керамических изделий с целью повышения качества продукции выполняют тонкий помол сухим способом, что позволяет интенсифицировать процессы спекания, и снизить энергетические затраты на его обжиг [118, 119]. Помол компонентов шихты приводит к разрушению твердых агломератов, частичной аморфизации зерен с образованием дефектного состояния, энергия которого, в дальнейшем, приводит к образованию новых агрегированных частиц, что влияет на повышение технологических свойств сырья [120, 121]. Разрушение минералов в процессе помола вызывает структурно–химические преобразования – изменение длин и углов межатомных связей; электронной структуры и химического состава шихты. Образуются точечные

дефекты, дислокации, деформации и искажения решетки, при этом происходит разрыв связей между фрагментами структуры и их распад, приводящий к переходу части вещества в рентгеноаморфное высокорекреационное состояние. Согласно результатам авторов [122 – 125] помол шихты приводит к уменьшению размера ее зерен, вызывает увеличение общей удельной поверхности частиц, одновременно увеличивается объем механической энергии в результате роста дефектов первичной структуры глинистых минералов и техногенной добавки, что повышает активность сырья в процессах термического синтеза.

По мнению автора [137] повышенное содержание карбонатных включений в исходном сырье крупностью более 0,32 мм может привести к образованию посечек и дутиков в образцах. Одним из способов решения данной проблемы – проведение помола сырья до размера частиц диаметром менее 0,32 мм [138]. В процессе тонкого помола карбонатосодержащего материала его частицы, уменьшаясь в диаметре, активизируются, примесные оксиды железа переходят в закись. Данные изменения ускоряют начало реакции с кремнеземом и способствуют образованию силикатов, шпинелей сложного состава [126].

В работе [127] установлено, что увеличение реакционной способности пресс-порошков может быть достигнуто за счет уменьшения размера частиц и повышения дефектности кристаллической структуры минералов, входящих в состав керамической шихты. Необходимо отметить, что молекулярно-плотное агрегирование, наряду с деструкцией решётки, делает невозможным выявление прямой зависимости между дисперсностью и химической реакцией пресс-порошков [128].

Для тонкого помола минерального сырья, широко применяются в производстве вибрационные, планетарные и центробежные шаровые мельницы. Интенсификация механического диспергирования достигается только за счет увеличения работы мелющих тел, масса которых не должна изменяться в течение всего процесса. Данное условие обеспечивает высокую дисперсность, форму

частиц, близкую к шарообразной, и необходимый для твердофазных взаимодействий плотный контакт между частицами.

В ходе экспериментов для помола сырьевых компонентов использовалась лабораторная шаровая мельница. В качестве мелющих тел применялись уралитовые шары.

При проведении эксперимента сухой помол сырьевых составляющих шихты производился в два этапа, в результате чего было определено влияние продолжительности помола на дисперсность исходного сырья. Первоначально в барабан шаровой мельницы загружался отдозированный суглинок. Время помола составляло 50 % от общей продолжительности. Затем в шаровую мельницу добавлялся после дозирования КОБ и осуществлялся совместный помол компонентов. Процентное содержание разных фракций после помола определялось по методу Рутковского. Результаты исследований изменения соотношения частиц глинистой, песчаной, пылеватой фракций в зависимости от продолжительности помола представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Изменение гранулометрического состава сырьевых шихт в зависимости от режима помола

Продолжительность помола, мин.	Глинистые частицы (менее 0,005 мм), %	Пылеватые частицы (0,005–0,05 мм), %	Песчаные частицы (0,05–1 мм), %	Удельная поверхность, см ² /г
Суглинок Бузулукского месторождения 70 % + КОБ 30 %				
30	12,57	43,45	43,93	1620
60	13,58	58,24	28,18	1870
90	16,32	60,56	23,12	2200
120	20,01	61,12	18,87	2380
150	13,05	67,31	19,64	2310
Суглинок Бугурусланского месторождения 70 % + КОБ 30 %				
30	13,04	49,16	37,80	1700
60	14,21	60,43	25,36	1930
90	17,12	62,17	20,71	2300
120	21,35	63,05	15,60	2450
150	13,59	69,27	17,14	2400

Анализируя полученные данные, установлено, что увеличение продолжительности помола масс на основе суглинков Бузулукского / Бугурусланского месторождений до 120 минут приводит к росту количества глинистых и пылеватых частиц. В гранулометрическом составе шихты «суглинок Бузулукского месторождения + КОБ» содержание глинистых частиц увеличилось на 59,18 %, пылеватых частиц – на 40,67 %, снизилось содержание песчаных частиц на 57,05 % по отношению к 30 минутной продолжительности помола масс.

Механическая обработка исходных компонентов смесей на основе суглинка Бугурусланского месторождения и КОБ позволила увеличить содержание глинистых частиц на 63,7 %, пылеватых частиц на 28,25 %, снизилось содержание песчаных частиц на 58,7 %, увеличилась дисперсность для опытных суглинков по отношению к исходному сырью, прошедшему помол в течение 30 мин. соответственно на 46,9 % и 44,12 %.

Однако увеличение количества глинистых и пылеватых частиц и уменьшение количества песчаных частиц отмечается при помоле компонентов в течение от 30 до 120 минут. С увеличением продолжительности помола опытных масс до 150 минут уменьшается количество глинистых частиц и увеличивается содержание пылеватых и песчаных частиц. Данные результаты обусловлены двумя причинами: во-первых, по правилу Ле-Шателье тело стремится снизить свою энергию за счет обратных процессов – конгломерации – вследствие слипания частиц под действием адгезионных сил, а во-вторых, полученный порошок практически не разрушается в результате высокой прочности монокристаллических частиц малых размеров [129]. Таким образом, вследствие укрупнения частиц сырья экспериментальных шихт уменьшается их суммарная удельная поверхность, что позволяет утверждать об увеличении пустотности пресс-порошков, вследствие чего могут появиться дефекты при прессовании.

Это положение подтверждается результатами изучения динамики изменения количественного содержания частиц в двухкомпонентной шихте на основе Бузулукского / Бугурусланского суглинка после помола

продолжительностью 90, 120 и 150 минут на лазерном дифракционном анализаторе «Ласка–Т(Д)». Результаты, полученные для опытных сырьевых смесей в виде гистограмм, приведены на рисунке 3.3, 3.4.

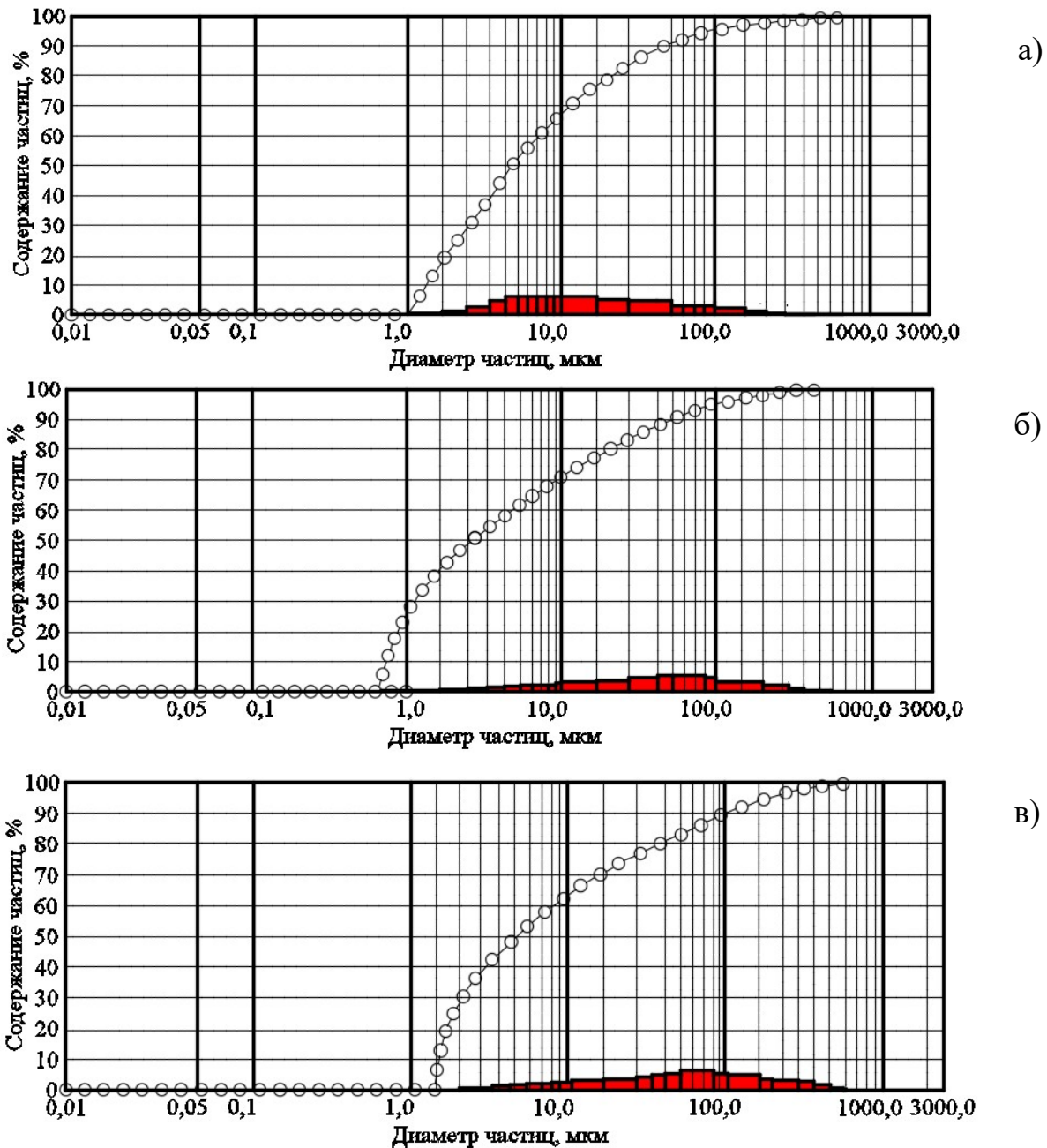


Рисунок 3.3 – Гистограмма количественного содержания частиц измельченной двухкомпонентной шихты состава: суглинок Бузулукского месторождения 70 % + КОБ 30 % в зависимости от продолжительности помола
а – 90 минут; б – 120 минут; в – 150 минут

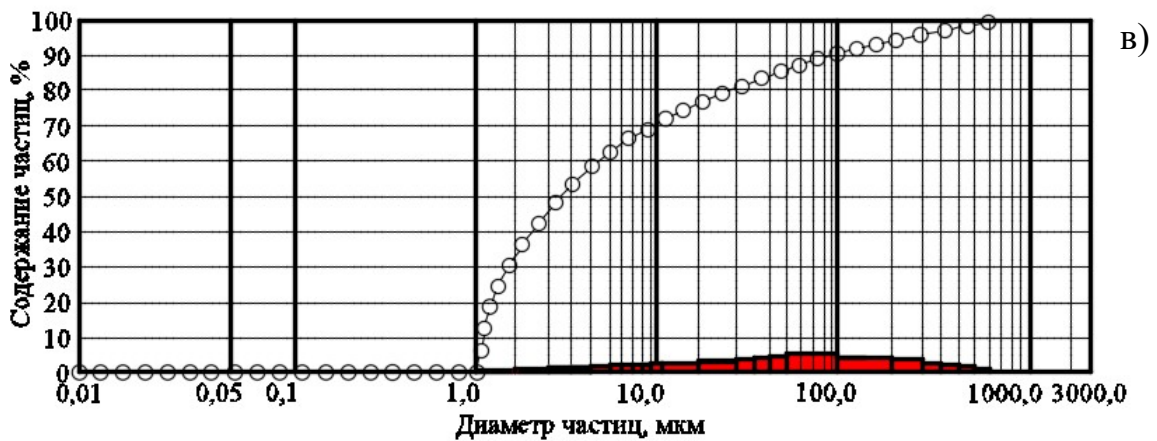
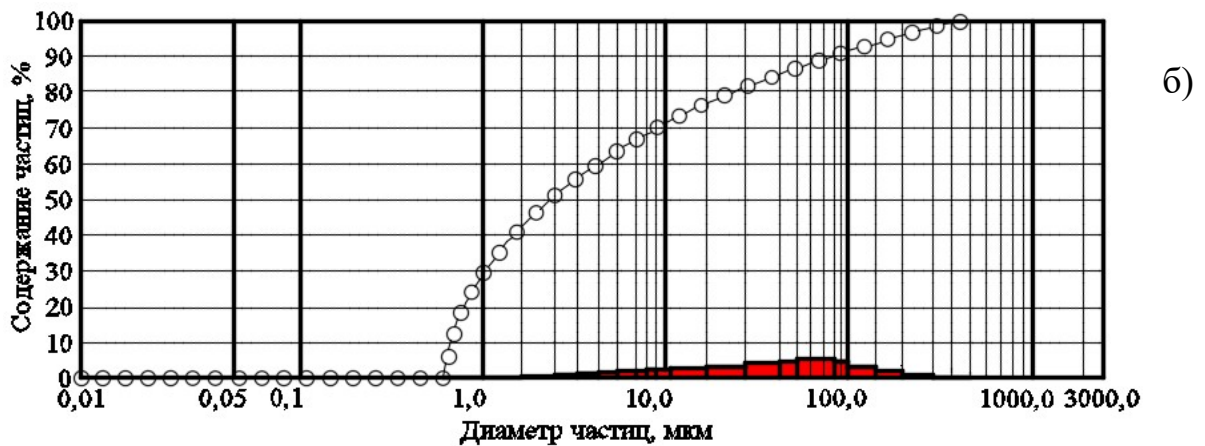
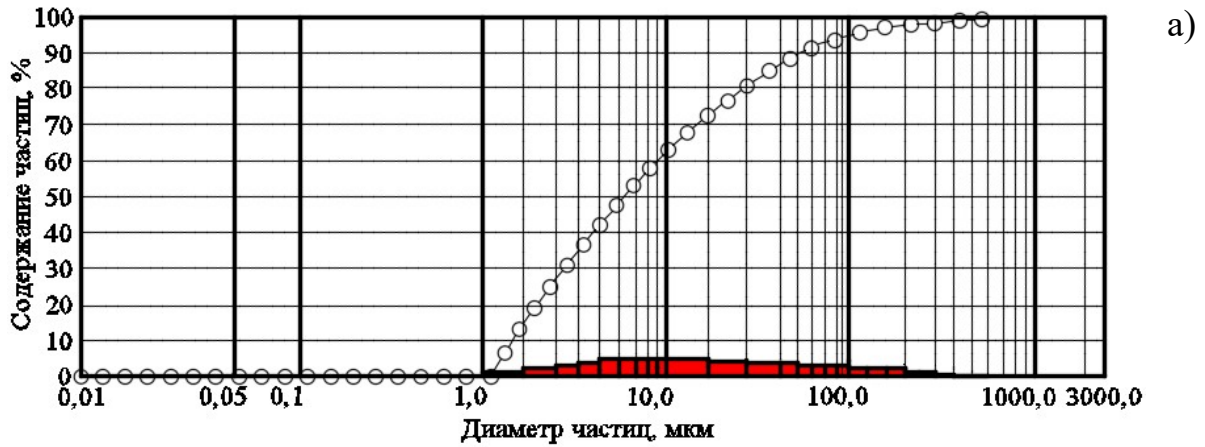


Рисунок 3.4 – Гистограмма количественного содержания частиц измельченной двухкомпонентной шихты состава: суглинок Бугурусланского месторождения 70 % + КОБ 30 % в зависимости от продолжительности помола
а – 90 минут; б – 120 минут; в – 150 минут

Из гистограмм видно, что независимо от месторождения суглинка при помоле сырья длительностью 150 минут интенсивно развивается процесс конгломерации частиц под действием адгезионных сил. Это связано с

увеличением первоначально количества частиц глинистой и пылеватой фракций и накоплением их энергии вследствие повышения дефектности поверхности, что определяет в дальнейшем активацию агрегирования более тонких частиц, обладающих наибольшей поверхностной адгезионной энергией, соединяться между собой и прилипать к поверхности частиц с большей твердостью – зерна кварца, полевого шпата. В результате поверхность этих частиц обволакивается тонкими пленками, способными к агрегации в более крупные частицы.

Результаты проведенных исследований позволили установить интервал изменения диаметра частиц шихты «Бузулукский суглинок + КОБ» при продолжительности помола 150 минут – 2 – 700 мкм, при продолжительности помола 90 минут – 0,85 – 600 мкм. Аналогичная динамика распределения и изменения количественного содержания частиц получена для измельченной двухкомпонентной шихты на основе суглинка Бугурусланского месторождения с добавкой 30 % КОБ в зависимости от продолжительности помола: 1 – 700, 0,8 – 550 мкм.

Полученные результаты согласуются с мнением авторов [130], что в ходе измельчения минерального сырья происходят процессы хрупкого разрушения твердого тела, приводящие, в частности, к изменению состояния самой поверхности частиц суглинка и КОБ и развитию необратимых пластических деформаций поверхностных слоев. По мере уменьшения размеров частиц происходит их упрочнение и последующее агрегирование; снижение энергии мелющих тел в связи с появлением у тонко измельченных веществ вязкости [128]. В результате изменения условий скорость разрушения становится равной скорости агрегирования и процесс диспергирования останавливается [129].

На рисунке 3.5 представлены микрофотографии шихты на основе суглинка Бугурусланского месторождения после помола.

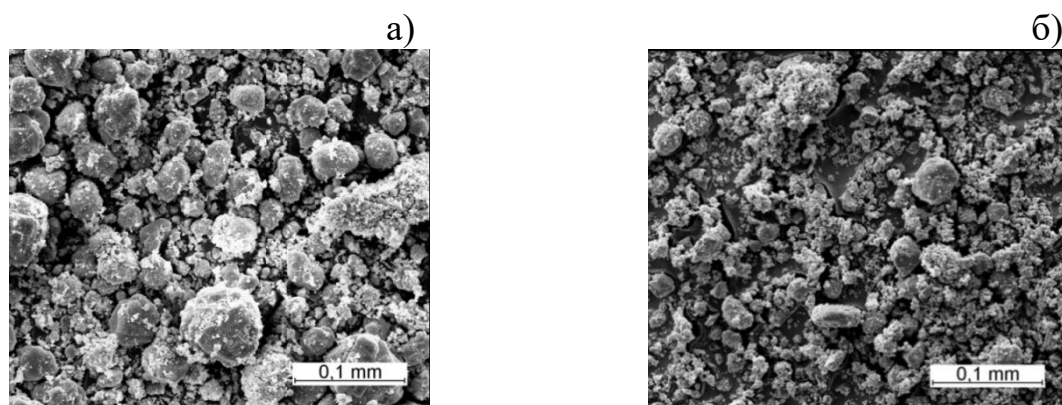


Рисунок 3.5 – РЭМ шихты на основе суглинка Бугурусланского месторождения с добавкой 30 % КОБ после помола в течение
а – 90 минут; б – 120 минут

По микрофотографиям видно:

– зерна сырьевых материалов после помола в шаровой мельнице характеризуются формой, близкой к сферической, что согласно [109] повышает качество изделий, полученных прессованием;

– с увеличением продолжительности помола исходных материалов до 120 минут уменьшается практически в 2 раза диаметр крупных частиц, улучшается качество полученного далее пресс-порошка: сокращается его пустотность, увеличивается плотность засыпки в пресс-форму, что позволяет получить более плотное изделие-сырец и более стойкое к появлению деформаций в процессе дальнейших переделов – сушки и обжига.

На образцах, отформованных методом полусухого прессования из двухкомпонентных пресс-порошков с разной продолжительностью помола сырья и его гранулометрическим составом, исследовано изменение технологических параметров изделия-сырца (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Технологические свойства изделия–сырца

Продолжительность помола, мин	Формовочная влажность, %	Число пластичности	Воздушная усадка, %	Предел прочности при сжатии сырца, МПа
Суглинок Бузулукского месторождения 70 % + КОБ 30 %				
30	7	5,5	2,5	1,09
60	8	6,7	2,54	1,15
90	9	9,5	2,86	1,24
120	10	10,7	3,01	1,26
150	11	10,4	3,05	1,24
Суглинок Бугурусланского месторождения 70 % + КОБ 30 %				
30	7	6,2	2,56	1,5
60	8	7,3	2,72	1,84
90	9	10,0	2,95	2,07
120	10	11,0	3,11	2,21
150	11	10,3	3,11	2,12

Из результатов таблицы видно, что с увеличением продолжительности помола КОБ и суглинков с включениями карбонатных пород с 30 до 120 минут наблюдается общая тенденция улучшения пластичности формовочных масс (на основе суглинков Бузулукского / Бугурусланского месторождений соответственно на 94,6 и 77.4 %), причем продолжительность помола более существенно сказывается на повышение пластичности масс изначально с более низкой данным показателем, и аналогично увеличивается механическая прочность изделия–сырца (на основе суглинков Бузулукского / Бугурусланского месторождений соответственно на 86,51 и 67.87 %).

При использовании пресс–порошков, полученных после помола сырья в течение 150 минут, согласно результатов проведенных экспериментов [126], прочность снижается на 1,58 – 4,07 %. Это объясняется тем, что увеличение процентного содержания пылеватых и песчаных частиц в сырье приводит к увеличению пустотности приготавливаемых пресс – порошков и только частичному заполнению пустот легкоплавкими глинистыми частицами. Оставшееся пространство заполнено воздухом, который согласно [100, 109]

препятствует уплотнению структуры изделия–сырца и сцеплению частиц при относительно малой влажности формовочных масс. Это подтверждается тем, что в ходе эксперимента на отдельных образцах при формовании и сушке сырца выявлено образование трещин (рисунок 3.6).

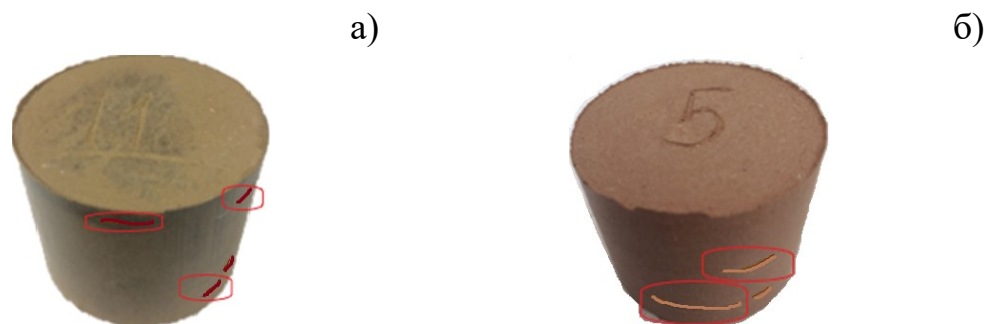


Рисунок 3.6 – Характерные дефекты на образцах опытных месторождений с добавкой КОБ, полученных прессованием пресс–порошков после помола сырца в течение 150 минут
а – свежесформованные образцы (Бузулукское); б – образцы после сушки (Бугурусланское)

Согласно [131] возникновение трещин на стадии прессования связано с тем, что при формировании структуры изделия–сырца затруднено удаление избыточного воздуха из пресс–порошков и это приводит к образованию локальных напряжений внутри образца. Отсюда, возрастает возможность появления трещин при формовании и их раскрытие на стадии сушки сырца.

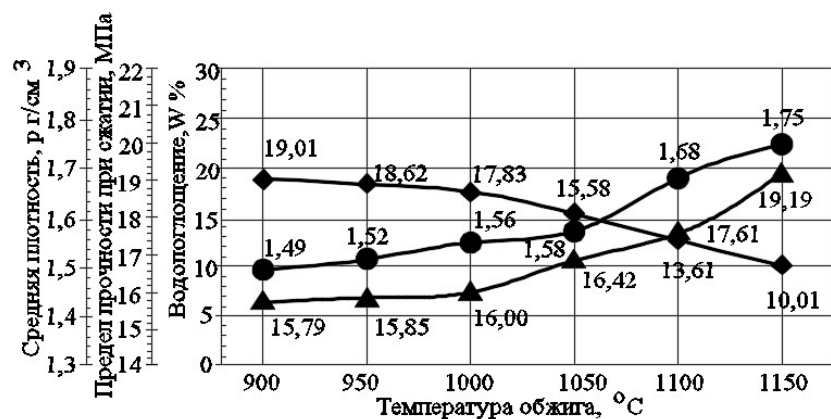
Таким образом, полученные результаты позволяют утверждать, что:

– повышение продолжительности помола исходного сырца в течение 150 минут нецелесообразно, так как приводит к увеличению количества образования частиц пылеватой и песчаной фракций соответственно для Бузулукского / Бугурусланского месторождений с добавкой 30 % КОБ на 10,13 и 9,87 / 4,1 и 9,87 %, уменьшению количества образования частиц глинистой фракций на 34,8 / 36,4 %, росту пустотности полученных в дальнейшем пресс – порошков, вследствие чего при прессовании появляются дефекты –трещины, расслоение спрессованного изделия – сырца.

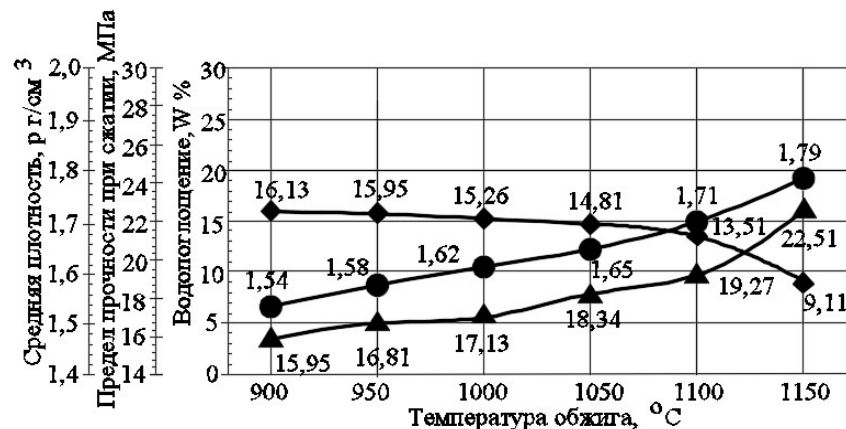
– длительный помол сырья на этапе подготовки компонентов экономически нецелесообразен, так как связан с ростом энергозатрат и влечет повышение себестоимости кирпича;

– продолжительность помола компонентов шихты в течение 120 минут позволяет получить в дальнейшем оптимальную удельную поверхность частиц пресс-порошка 2380 – 2450 см²/г, зерновой состав формовочных масс обеспечивает прессование изделия-сырца без дефектов с наибольшей плотностью и механической прочностью.

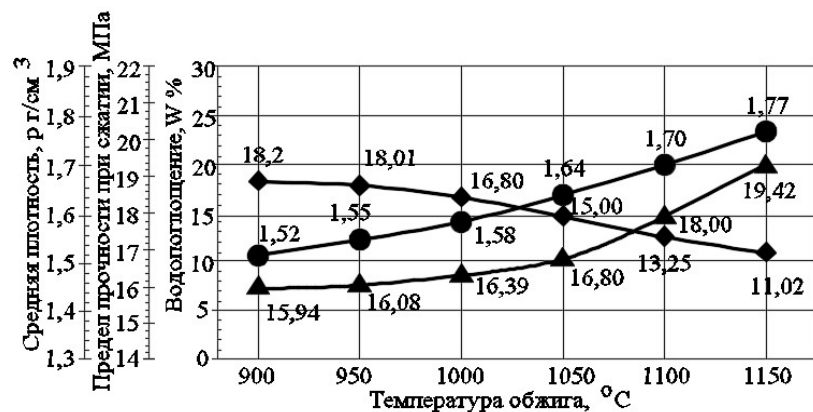
Для подтверждения полученных результатов, образцы, отформованные из масс, сырьевые материалы для которых измельчались в течение 90 и 120 минут, обжигались в интервале температур от 900 до 1150 °С. Обжиговые свойства образцов приведены на рисунок 3.7, 3.8. Для образцов из Бузулукского суглинка после помола компонентов в течение 120 минут (рисунок 3.7, б) и обжиге при $t_{обж}=1050$ °С установлено: водопоглощение – 15,0 %, средняя плотность составляет 1,64 г/см³, $R_{сж}= 16,8$ МПа. Полученные результаты показывают улучшенные показатели по сравнению с образцами из сырья, измельчаемого 90 минут: увеличиваются средняя плотность на 3,26 % и $R_{сж}$ на 2,26 %, водопоглощение снижается на 3,72 %.



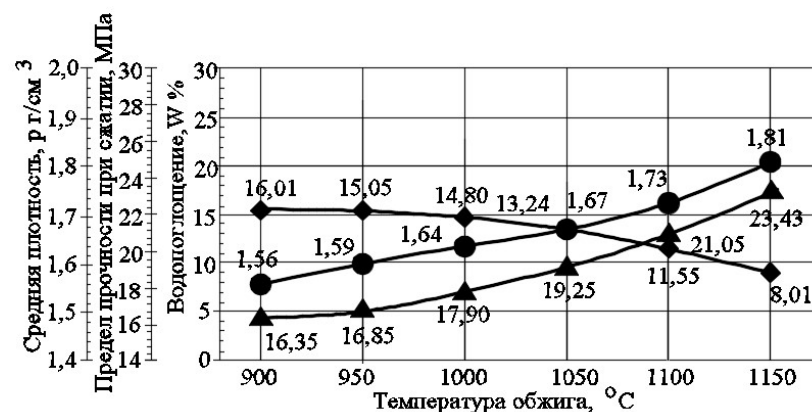
а)



а)



б)



б)

продолжительность помол в течение: а – 90 минут; б – 120 минут

Рисунок 3.7 – Обжиговые свойства образцов состава:
суглинок Бузулукского месторождения 70 % + КОБ 30 %

Рисунок 3.8 – Обжиговые свойства образцов состава:
суглинок Бугурусланского месторождения 70 % + КОБ 30 %

—◆— — водопоглощение, %; —●— — средняя плотность, г/см³; —▲— — предел прочности при сжатии, МПа

В образцах с суглинком Бугурусланского месторождения, прошедших помол в течение 120 минут, уже после обжига при $t_{\text{обж}}=1000$ °С водопоглощение снижается до 14,80 %, средняя плотность составляет 1,64 г/см³, $R_{\text{сж}}=17,9$ МПа (рисунок 3.8). При сравнении данных показателей с аналогичными для образцов из сырья, измельчаемого 90 минут, отмечается: увеличиваются средняя плотность на 1,21 % и $R_{\text{сж}}$ на 4,3 %, снижается водопоглощение на 3,01 %.

Сравнение полученных результатов обжига с данными рисунок 3.1, 3.2 позволяет сделать вывод о возможности снизить температуру обжига изделий с добавкой 30 % КОБ:

- для изделий на основе суглинка Бузулукского месторождения с 1100 до 1050 °С,
- для изделий на основе суглинка Бугурусланского месторождения с 1100 до 1000 °С.

Таким образом, в результате модификации гранулометрических составов масс вследствие увеличения продолжительности помола сырья установлено:

- снижение температуры обжига изделий с добавкой 30 % КОБ на 50–100 °С в зависимости от минералогических особенностей композиции суглинков и КОБ;
- образцы опытных составов по отношению к заводским изделиям характеризуются улучшенными показателями (таблица 3.4).

По мнению автора, создание необходимого количества тонкодисперсных фракций при помоле определяет рост активности непосредственно с поверхности самих частиц и способствует интенсивному протеканию реакций структурных изменений в изделиях при обжиге, снижению температуры образования расплава и синтеза новообразований в условиях жидкофазного спекания. Это согласуется с результатами авторов [132, 133]. Поэтому для дальнейших исследований принята длительность помола сырья 120 минут.

Таблица 3.4 – Сравнение физико–механических показателей продукции базовых заводов и экспериментальных

Параметры	ООО ТД «Бузулукский кирпичный завод»	ООО «Керамик»	Экспериментальные составы	
	суглинок Бузулукского месторождения 100 %	суглинок Бугурусланского месторождения 100 %	суглинок Бузулукского месторожде– ния 70 %+ 30 % КОБ	суглинок Бугурусланского месторождения 70 %+ 30 % КОБ
Подготовка сырья	измельчение по технологическому регламенту завода (рисунок – 5.2)		тонкий помол сырья осуществляется в шаровой мельнице сухим способом в течении 120 минут (рисунок – 5.2)	
Температура обжига, °С	1100	1100	1050	1000
Водопоглоще ние, %	15,52	15,01	15,0	14,8
Средняя плотность, г/см ³	1,74	1,79	1,64	1,64
Предел прочности при сжатии МПа	14,32	16,41	16,8	17,9

3.3 Моделирование технологических параметров формования, сушки и обжига изделий опытных составов

Для производства бездефектного керамического кирпича, способного к длительной эксплуатации в условиях окружающей среды, требуется разработать технологический инструментарий, обеспечивающий изготовление изделий из шихты оптимального состава, определяющей в условиях энергосберегающих режимов структурно–фазовые преобразования исходного сырья, обеспечивающие получение изделий стеновой керамики с техническими параметрами,

удовлетворяющими требованиям ГОСТ 530–2012 [31, 32].

Одной из первостепенных технологических характеристик производства качественного керамического кирпича является оптимальная формовочная влажность, при которой частицы пресс–порошка обладают наибольшим сцеплением, характеризуясь одновременно предельным напряжением сдвига [137, 138]. При этом значении влажности наиболее полно развиваются гидратные оболочки. В адсорбированных на глинистых частицах пленках воды максимально проявляют свое влияние силы молекулярного взаимодействия. Капиллярное давление, создаваемое жидкостью, формирует сжимающую систему. При сжатии жидкость, находящаяся на поверхности частиц, в межчастичных прослойках и капиллярах, оказывает пластифицирующее действие, влияние которого характеризуется ее количеством и равномерностью распределения в материале [120]. Пресс–порошок приобретает улучшенные деформативные свойства.

На переделе сушки из отформованного сырца удаляется влага. Этот процесс сопровождается уменьшением объема изделия и развитием усадочных деформаций, при равномерности которых обеспечивается сохранение целостности изделия и увеличение его прочностных показателей [103]. Согласно [85] процесс сушки керамических изделий характеризуется изменением скорости, временем сушки, температурой, снижением влагосодержания и возникновением внутренних усадочных напряжений.

С увеличением температуры сушки сырца происходит увеличение его пористости и скорости миграции влаги, при этом снижается внутренний градиент влажности и замедляется скорость сушки [98]. Для ускорения процесса сушки и снижения объема усадки используются различные технологические приемы: ввод в сырьевую массу отошающих компонентов, в том числе содержащих катионы кальция, вакуумирование шихты и другие [26, 101].

Опираясь на вышеуказанные теоретические положения, изучались формовочные особенности пресс–порошков из композиционной шихты суглинков

и кальцийсодержащего отхода бурения, прошедших помол длительностью 120 минут, моделировался режим сушки. Для получения бездефектных изделий в процессе сушки, учитывались факторы: чувствительность сырьевых компонентов к сушке и ее продолжительность [7, 8, 97].

Положительное влияние на ускорение процесса сушки оказывает паропрогрев шихты до температуры 40 – 50 °С, что повышает температуру сырца, начинающего при взаимодействии с теплоносителем более интенсивно отдавать влагу. При формовании изделий из глинистого сырья, чувствительного к сушке, с целью исключить образование трещин, увеличивают относительную влажность теплоносителя или понижают его температуру и скорость [87].

В ходе разработки режима сушки принималось во внимание положение, что сушка разных по геометрии и объему изделий из одной и той же сырьевой массы протекает неодинаково [89].

Исходя из рекомендаций [88] для смесей, малочувствительных к сушке, из малопластичных глин с отощающими добавками, в эксперименте температура теплоносителя на первом этапе принята по заводскому режиму 120 °С. Контроль внешнего состояния образцов проводился по величине усадки и дефектности образцов (изменение формы, появление трещин). Температура определялась с помощью ртутного термометра. Относительная влажность теплоносителя определялась психрометром, представляющим собой два одинаковых термометра, установленных на одной панели.

3.3.1 Разработка режимов производства изделий на основе суглинка Бугурусланского месторождения и КОБ.

На первом этапе разработки режимов производства кирпича на основе суглинка Бугурусланского месторождения и КОБ определялась оптимальная формовочная влажность пресс-порошков в интервале, принятом согласно [114], от 5 до 15 масс. % на образцах, полученных по режиму согласно лабораторной заводской методики: основная масса пресс-порошка (80 %) представлена

фракцией зерен размером 0,2 – 0,5 мм, удельное давление прессования – 20 МПа, максимальная температура сушки в сушильном лабораторном шкафу –120 °С в течение 4 часов, температура обжига для масс на основе Бугурусланского суглинка – 1000 °С. Полученные результаты представлены на рисунке 3.9.

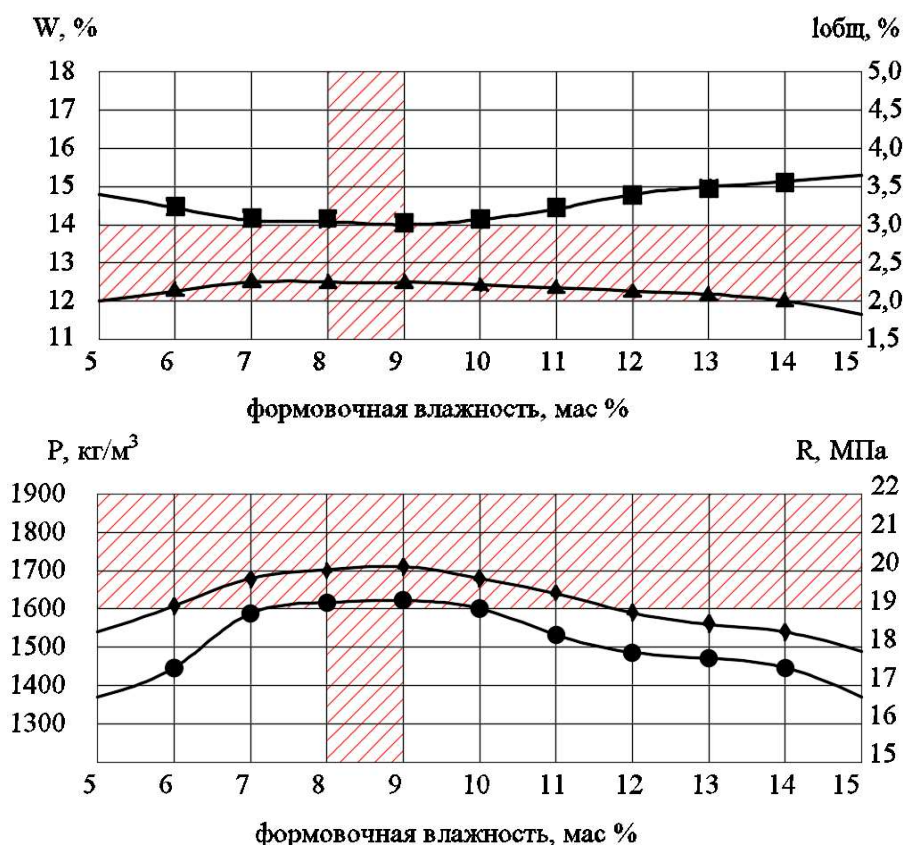


Рисунок 3.9 – Изменение свойств образцов на основе суглинка Бугурусланского месторождения с добавкой 30 % КОБ в зависимости от формовочной влажности при $t_{\text{обж}} = 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$

—■— — водопоглощение, %; —▲— — усадка, %; —◆— — средняя плотность, кг/м³;
—●— — предел прочности при сжатии, МПа

Учитывая требования стандарта по плотности (1600 – 1900 кг/м³) и водопоглощению, принимаем область рациональной формовочной влажности 8 – 9 %. Следует отметить, что образцы с формовочной влажностью 8 % и 9 % характеризуются практически одинаковыми значениями показателей соответственно: $R_{\text{сж}}$ – 19,1 МПа и 19,21 МПа, средняя плотность образцов – 1705 кг/м³ и 1710 кг/м³, водопоглощение – 14,02 и 14,0. Это объясняется тем, что

при увеличении влажности формовочных масс до определенного максимума согласно [137], число контактов между отдельными зернами пресс-порошков возрастает, достигается наибольшая пластическая вязкость, прочность структуры изделия-сырца возрастает. Однако при большей влажности увеличивается толщина гидратных слоев между зернами пресс-порошков, что ослабляет силы молекулярного взаимодействия. Это приводит к снижению механической прочности и средней плотности изделия после обжига. При влажности менее 8 % толщина гидратных оболочек настолько мала, что для получения изделия – сырца с пределом прочности при сжатии и средней плотностью, аналогичными как при влажности 8 %, необходимо увеличивать давление прессования, что экономически нецелесообразно.

Внешний вид образцов на основе Бугурусланского суглинка и КОБ с оптимальными максимальной (9 %) и минимальной (8 %) формовочной влажностью после сушки и обжига показаны на Рисунок – 3.10. Все представленные образцы имеют бездефектный внешний вид.

Исходя из результатов проведенного анализа, для дальнейшего исследования принята оптимальная формовочная влажность шихты на основе суглинка Бугурусланского месторождения – 9 %.

Однако на плотность изделия-сырца и готового керамического изделия существенное влияние оказывают не только величина формовочной массы, но и условия формования – величина удельного давления прессования и стадийность. В связи с этим далее исследована динамика изменения физико-механических показателей кирпича в зависимости от величины давления прессования с сохранением аналогично заводскому двухстадийного режима прессования и выдержкой при P_{\max} в течение 20 сек.

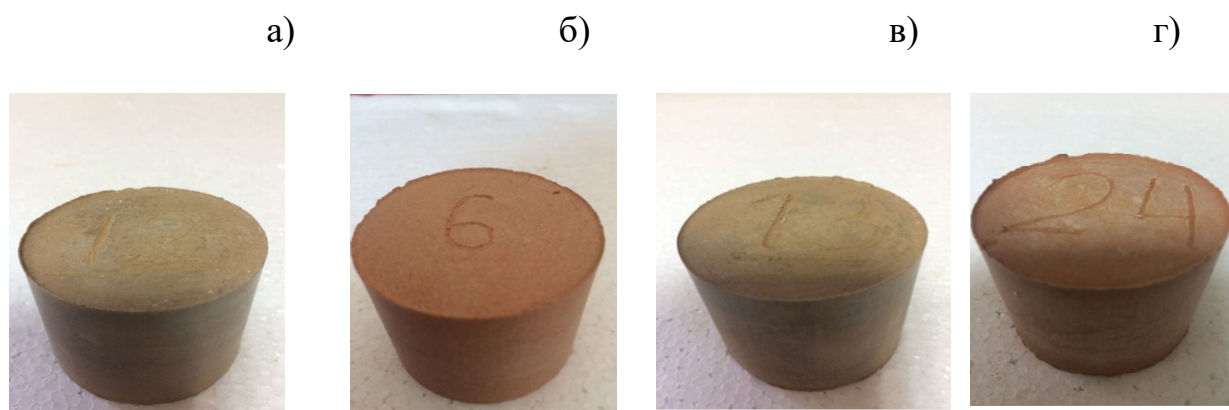


Рисунок 3.10 – Фотографии образцов, отформованных из пресс-порошков состава:

суглинок Бугурусланского месторождения 70 % + КОБ 30%
с формовочной влажностью – 8 масс.%.
а – после сушки; б – после обжига;

с формовочной влажностью пресс-порошков – 9 масс.%.
в – после сушки; г – после обжига

На следующем этапе исследовалось влияние на структурные свойства керамики изменение давления прессования от 7,5 до 45 МПа. Образцы формовались из пресс-порошков с формовочной влажностью 9 %, в две стадии с последующим обжигом при 1000 °С. Полученные результаты приведены на рисунке 3.11.

Из анализа результатов изменения средней плотности и водопоглощения опытных образцов следует, что при формовочном давлении в диапазоне от 20 до 25 МПа достигается максимально плотная структура кирпича (средняя плотность соответственно равна 1760 – 1750 кг/м³, $R_{сж}$ = 22,19 – 21,05 МПа, самое низкое водопоглощение – 13,7 – 13,8 %).

При увеличении формовочного давления более 25 МПа наблюдается рост водопоглощения, снижение средней плотности и предела прочности при сжатии. Такая динамика ухудшение физико-механических показателей объясняется возникновением расслоения образцов вследствие перепрессовки.

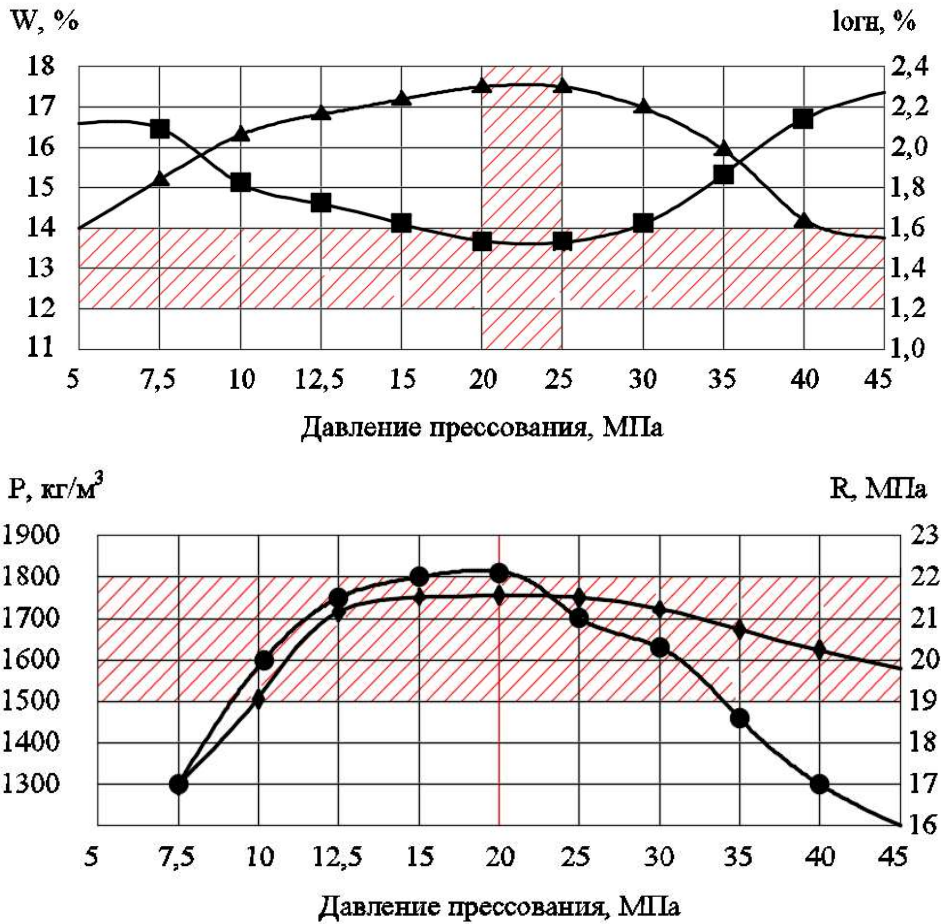


Рисунок 3.11 – Зависимость обжиговых свойств образцов керамики состава: суглинок Бугурусланского месторождения + 30 % КОБ при $W_{\text{форм}} = 9 \%$ в зависимости от давления прессования ($t_{\text{обж}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$)

- – водопоглощение, %; –◆– – средняя плотность, кг/м^3 ;
- – предел прочности при сжатии, МПа; –▲– – усадка, %

Таким образом, при $P=20$ МПа изделие приобретает: максимальные показатели прочности при $R_{\text{сж}} = 22,19$ МПа, что позволяет установить марку М150 и $\rho = 1760$ кг/м^3 , огневую усадку $l_{\text{огн}} = 2,3 \%$, самое низкое водопоглощение – $13,7 \%$. Это подтверждает оптимальность величины давления прессования для состава: суглинок Бугурусланского месторождения + 30 % КОБ.

По разработанным параметрам (длительность помола исходного сырья (120 минут), формовочная влажность пресс-порошков ($W_{\text{форм}} = 9 \%$), удельное давление прессования (20 МПа)) изготовлены образцы, на которых определены дообжиговые свойства: предел прочности при сжатии образца-сырца и воздушная

усадка (рисунок 3.12). Комплекс данных показателей позволяет оценить стойкость структурного каркаса изделия–сырца к образованию дефектов от усадочных деформаций [103]. Воздушная усадка изделий, как и огневая, в технологии строительной керамики имеет важное значение [138]. Величины тепловой и термической усадок позволяют технологам проектировать получение конечной продукции с геометрическими параметрами и внешним видом, соответствующими требованиям ГОСТ 530–2012, и отрегулировать режимы сушки и обжига изделий с учетом развития усадочных деформаций.

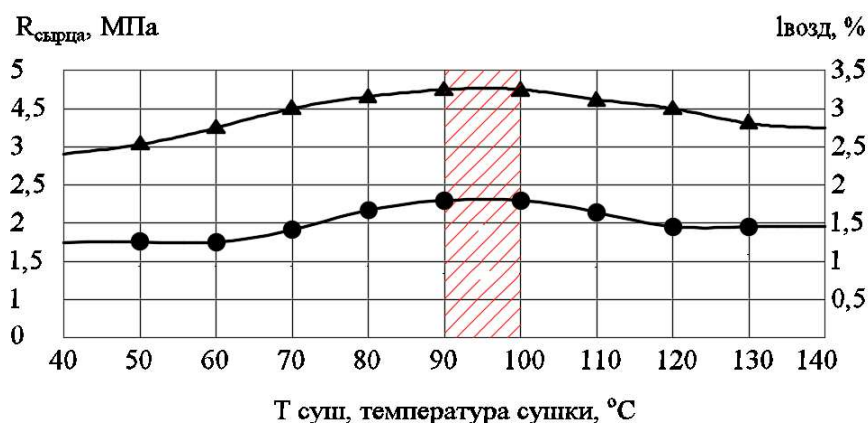


Рисунок 3.12 – Изменение сушильных свойств изделия–сырца из пресс–порошка состава: суглинок Бугурусланского месторождения + 30 % КОБ с $W_{\text{форм}} = 9\%$
 –●– – предел прочности при сжатии, МПа; –▲– – воздушная усадка, %

Из рисунка видно, что сушка сырца в диапазоне 90 – 100 °C позволяет получить изделие с наибольшей прочностью при сжатии – $R_{\text{сж.}} = 2,32$ МПа, характеризующуюся постоянной $l_{\text{возд}} = 3,2\%$. Поэтому рекомендуемая температура сушки установлена $t_{\text{сушки}} = 90$ °C. Полученная механическая прочность керамического полуфабриката аналогична прочности заводского изделия–сырца (Приложение 2,3).

Далее образцы после сушки в опытном интервале температур обжигались при $t_{\text{обж}} = 1000$ °C с изотермической выдержкой при максимальной температуре 4,5 часа и последующим охлаждением по принятому в лаборатории завода режиму в течении 12 часов. Анализ полученных результатов физико–механических свойств (рисунок 3.13) указывает, что образцы, высушенные при температуре 90

°С, характеризуются более высокими параметрами по сравнению с образцами, высушенными при температуре 100 °С: минимальным водопоглощением $W = 13,5\%$, максимальными $\rho_{\text{ср.}} = 1770 \text{ кг/м}^3$, $R_{\text{сж.}} = 23,1 \text{ МПа}$.

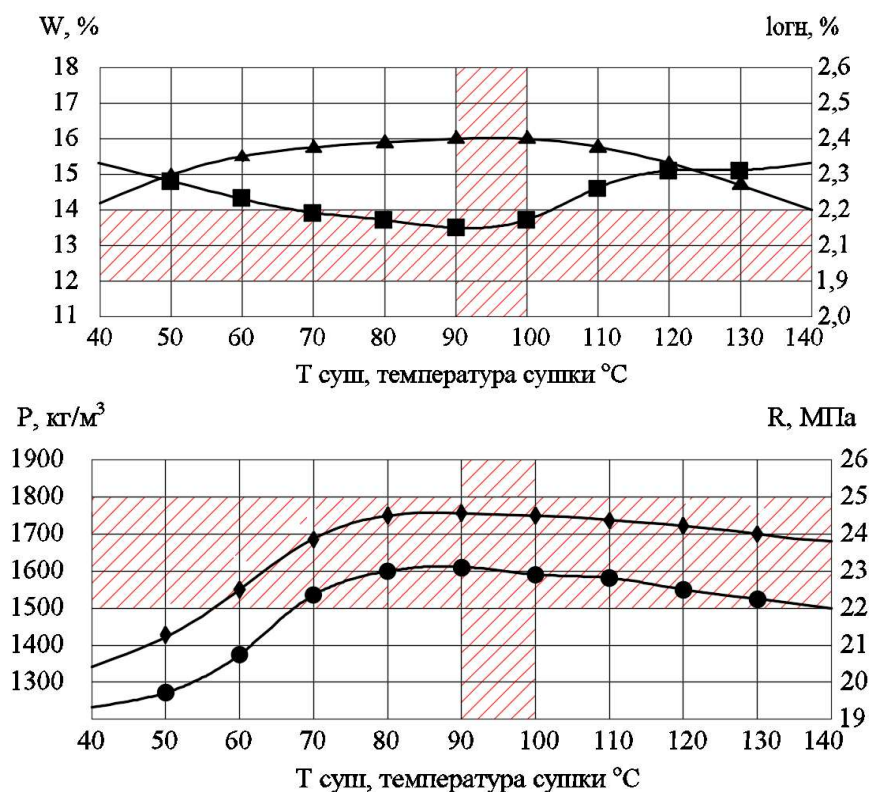


Рисунок 3.13 – Изменение обжиговых свойств керамики из пресс-порошка состава: Бугурусланский суглинок + 30 % КОБ при $W_{\text{форм}} = 9\%$, $P = 20 \text{ МПа}$, $t_{\text{обж}} = 1000 \text{ °C}$

—■— водопоглощение, %; —◆— — средняя плотность, кг/м³;
—●— — предел прочности при сжатии, МПа; —▲— — усадка, %

Для образцов, высушенных при температуре 100 °С, установлено увеличение водопоглощения на 2,2 % – $W = 13,8\%$, снижаются средняя плотность на 1,7 % – $\rho_{\text{ср.}} = 1740 \text{ кг/м}^3$, прочность при сжатии на 0,7 % – $R_{\text{сж.}} = 22,95 \text{ МПа}$. Динамика изменения свойств образцов после обжига указывает на то, что они изменяются аналогично сушильным свойствам.

На следующем этапе исследований изучено влияние на структуру изделий продолжительности сушки при выявленных наиболее оптимальных температурах 90 и 100 °С (рисунок 3.14). Время изотермической выдержки – от 2,0 до 5,0 часов

– принято с учетом литературных данных [129, 121] и размерного фактора образцов, значение температурной выдержки скорректировано с данными термического анализа сырья (глава 2).

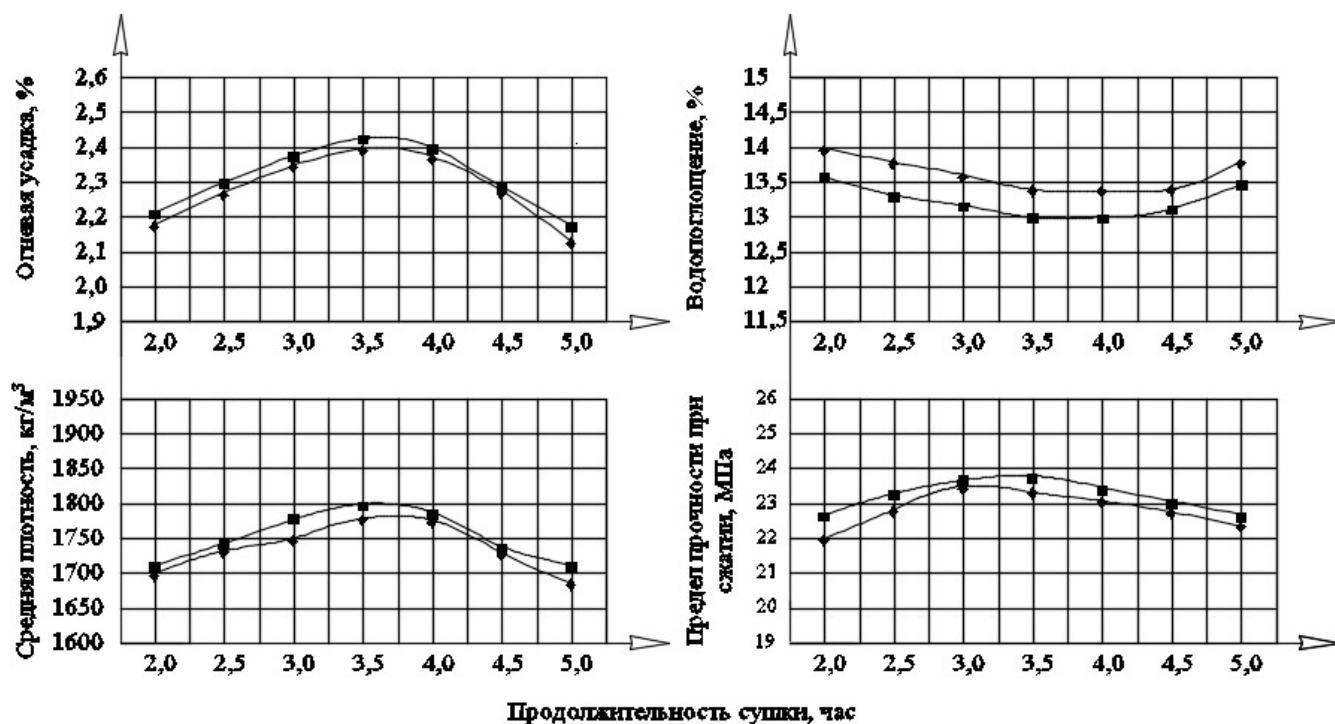


Рисунок 3.14 – Влияние продолжительности сушки на обжиговые свойства изделий состава: Бугурусланский суглинок + 30 % КОБ, $t_{\text{обж}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в зависимости от температуры сушки
 —■— 90 °C; —◆— 100 °C

Из рисунка видно, что точка экстремума на графике средней плотности для температур 90 и 100 °C, соответственно: 1800 и 1771 кг/м³ соответствует продолжительности сушки – 3,5 часа. Аналогично определяется точка экстремума на кривой предел прочности при сжатии – максимальная прочность при продолжительности сушки 3,5 часа составила для температуры 90 °C – 23,8 МПа, для 100 °C – 23,3 МПа. Значения водопоглощения при продолжительности сушки 3,5 и 4,0 часа практически одинаковы, но отличаются несколько для сушки при 90 и 100 °C соответственно 13,0 и 13,45 %. Таким образом, сопоставление полученных результатов (рисунок 3.12, 3.14) подтвердило, что оптимальной температурой сушки является температура 90 °C при продолжительности сушки

отпрессованных изделий 3,5 часа вместо 4,0 часов, принятых ранее по заводские методики.

Учитывая при разработке технологии совокупность полученных результатов после сушки и обжига образцов и требования режима энергосбережения теплоносителя, принимаем $t_{\text{сушки}} = 90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ вместо принятой регламентом на базовом заводе $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Исследуя влияние продолжительности выдержки при оптимальной температуре обжига – $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ на изменение прочности при сжатии и водопоглощение (рисунок 3.15), выявлено, что увеличение выдержки более 4,0 часов нецелесообразно, т.к. достигнутые максимально параметры: $W = 13,1 \text{ } \%$, предел прочности при сжатии на $R_{\text{сж.}} = 24,05 \text{ МПа}$ остаются практически неизменными.

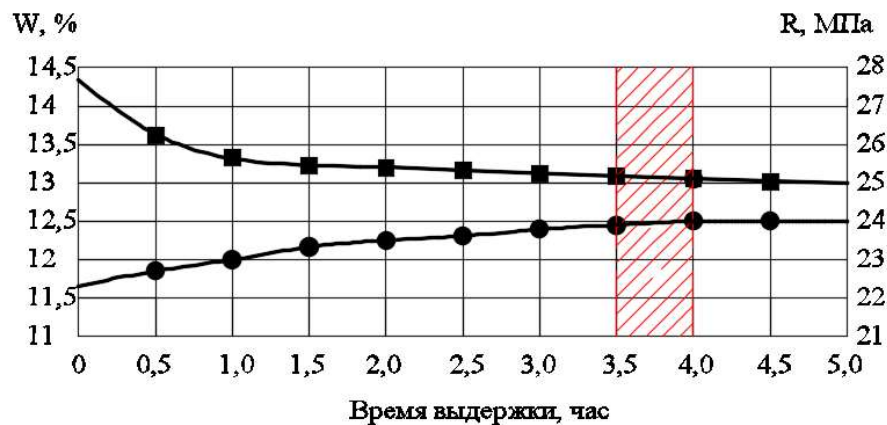


Рисунок 3.15 – Влияние продолжительности изотермической выдержки на обжиговые свойства изделий состава: Бугурусланский суглинок + 30 % КОБ
 —■— водопоглощение, %; —●— предел прочности при сжатии, МПа

Опираясь на совокупность разработанных режимов изучена динамика изменения обжиговых свойств в зависимости от температуры обжига композиционной керамики (рисунок 3.16).

Полученные результаты согласуются с данными, полученными в ходе последовательного моделирования технологических параметров производства, и доказывают возможность получения керамического кирпича состава: суглинок Бугурусланского месторождения + 30 % КОБ, структура которого обеспечивает

требуемые ГОСТ 530–2012 физико–механические характеристики готовых изделий: $R_{сж}$ = 24,05 МПа, $R_{изг}$ = 2,8 МПа, $\rho_{ср.}$ = 1820 кг/м³, W = 13,1 %.

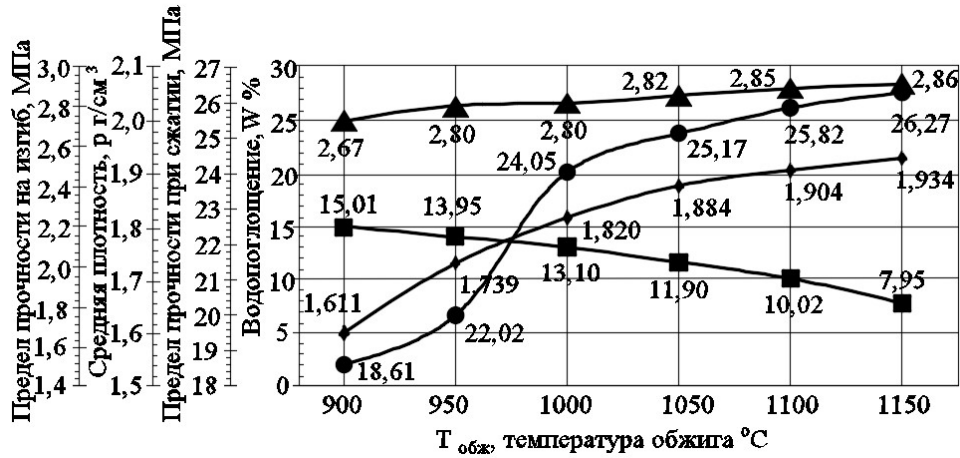


Рисунок 3.16 – Обжиговые свойства образцов состава: суглинок Бугурусланского месторождения + 30 % КОБ, полученные в условиях разработанного оптимального технологического режима

—■— — водопоглощение, %; —◆— — средняя плотность, кг/м³; —●— — предел прочности при сжатии, МПа; —▲— — предел прочности при изгибе, МПа

Разработанные параметры технологии позволили снизить по сравнению с заводскими параметрами: $T_{обж.}$ на 100 °C, продолжительность выдержки при в процессе сушки при t_{max} до 3,5 часов, вместо 4,0 и получить керамический кирпич марки по прочности М150 ($24,05 \times 0,65 = 15,63$ МПа, что соответствует данной марке).

3.3.2 Разработка режимов производства изделий на основе суглинка Бузулукского месторождения и КОБ.

На первом этапе разработки режимов производства кирпича на основе суглинка Бузулукского месторождения и КОБ определялась оптимальная формовочная влажность пресс–порошков в интервале, принятом согласно [115], от 5 до 15 масс. % на образцах, полученных по режиму согласно лабораторной заводской методики: удельное давление прессования – 20 МПа, температура сушки – 120 °C в течение 4 часов. Температура обжига для масс на основе Бузулукского суглинка с учетом данных рисунка 3.7 принята 1050 °C.

Полученные результаты представлены на рисунке 3.17.

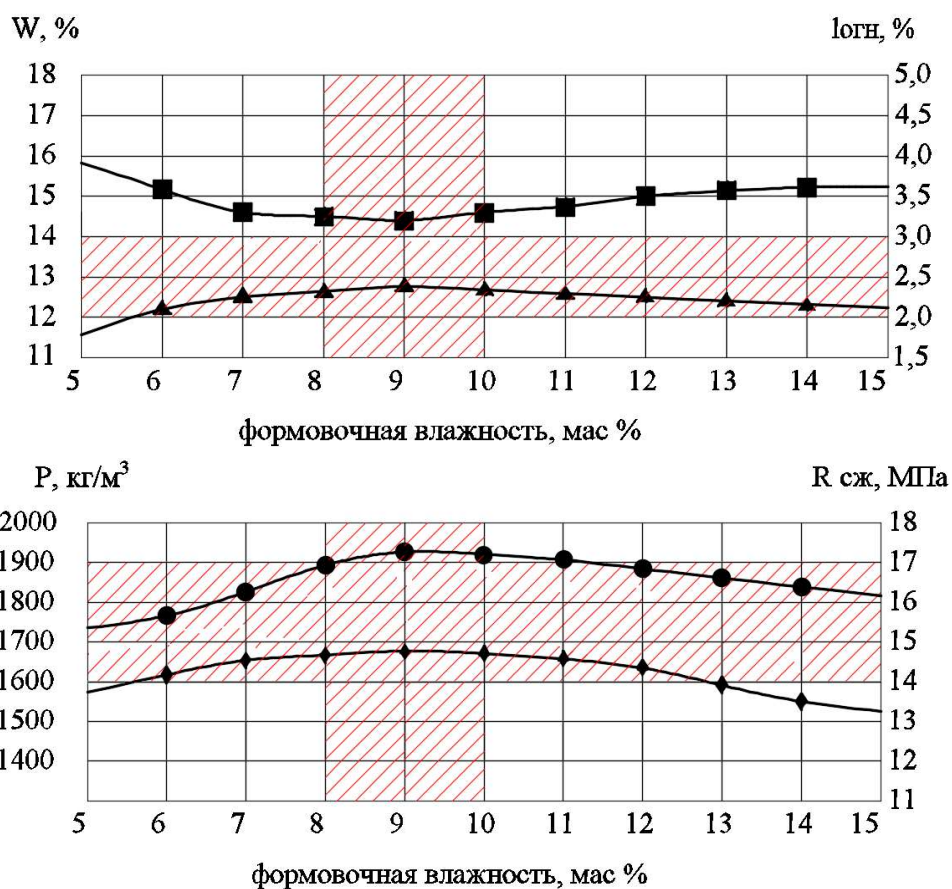


Рисунок 3.17 – Изменение свойств образцов на основе суглинка Бузулукского месторождения с добавкой 30 % КОБ в зависимости от формовочной влажности при $t_{обж} = 1050 \text{ } ^\circ\text{C}$

—■— — водопоглощение, %; —▲— — усадка, %; —◆— — средняя плотность, кг/м^3 ;
—●— — предел прочности при сжатии, МПа

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что максимальными прочностными характеристиками обладают образцы, формовочная влажность которых находится в диапазоне от 8 до 10 масс.%. Минимальное водопоглощение, равное 14,5 % получено на образцах из пресс-порошков с влажностью 9 %. Образцы с меньшей формовочной влажностью (5–7 %) и влажностью от 10 % до 15 % обладают более высоким водопоглощением (15,8 – 14,6 % и 14,6 – 15,2 %). Для образцов, отформованных из пресс-порошка с формовочной влажностью 9 % определено наибольшее значение предела прочности при сжатии (17,2 МПа) и средней плотности (1690 кг/м^3)

характеризуются обожженные. Это объясняется тем, что при низкой формовочной влажности адгезионные водные оболочки на поверхности частиц тонкие и не обеспечивают частицам материала пресс-порошка достаточной адгезионной способности [16, 137]. Увеличение процента влажности формовочных масс в диапазоне от 10 до 15 % приводит к образованию дефектов в виде горизонтальных трещин от перепрессовки, которые увеличиваются в ходе термической обработки, и снижают физико-механические свойства образцов.

На рисунке 3.18 представлены образцы с формовочной влажностью 9 и 10 %, имеющие бездефектный внешний вид после сушки и обжига, характеризующиеся наиболее высокими прочностными показателями.

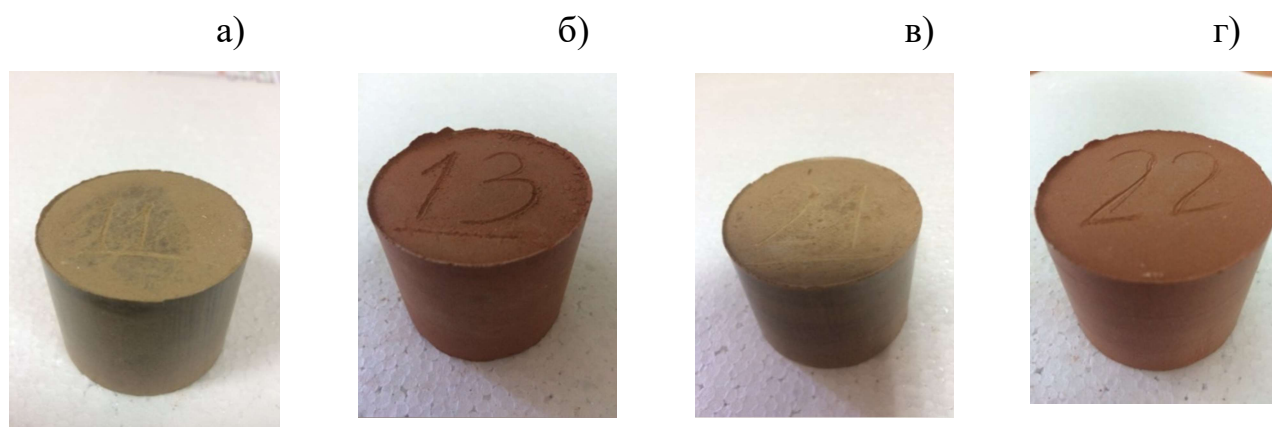


Рисунок – 3.18. Фотографии образцов состава: суглинок Бузулукского месторождения 70 % + КОБ 30 % с формовочной влажностью сырца 9 масс.%.
 а – после сушки; б – после обжига;
 с формовочная влажность сырца 10 масс.%.
 в – после сушки; г – после обжига

Опираясь на полученные данные, при продолжении эксперимента оптимальная формовочная влажность образцов принята 9 %.

При полусухом методе прессования одним из важнейших параметров является удельное давление прессования. Выбор оптимального давления осуществляли по результатам изучения и анализа свойств пресс-порошков на основе опытного суглинка и КОБ. Прессуемость порошков – это их способность уплотняться под действием сжатия с сохранением заданной формы полуфабриката.

Выдавливание свободной воды при прессовании ведет к сближению частиц и уплотнению системы. Однако, по мнению авторов [137, 138, 125], данный процесс вызывает особый вид упругого расширения прессовок после снятия внешнего давления. Расширение происходит ввиду расклинивающего действия жидкости, переходящей под воздействием сил поверхностного натяжения обратно в капилляры, что может повлиять на образование дефектов и разрушение образцов. Зависимость изменения свойств образцов керамики на основе суглинка Бузулукского месторождения с добавлением 30 % КОБ в зависимости от давления прессования представлена на рисунке 3.19.

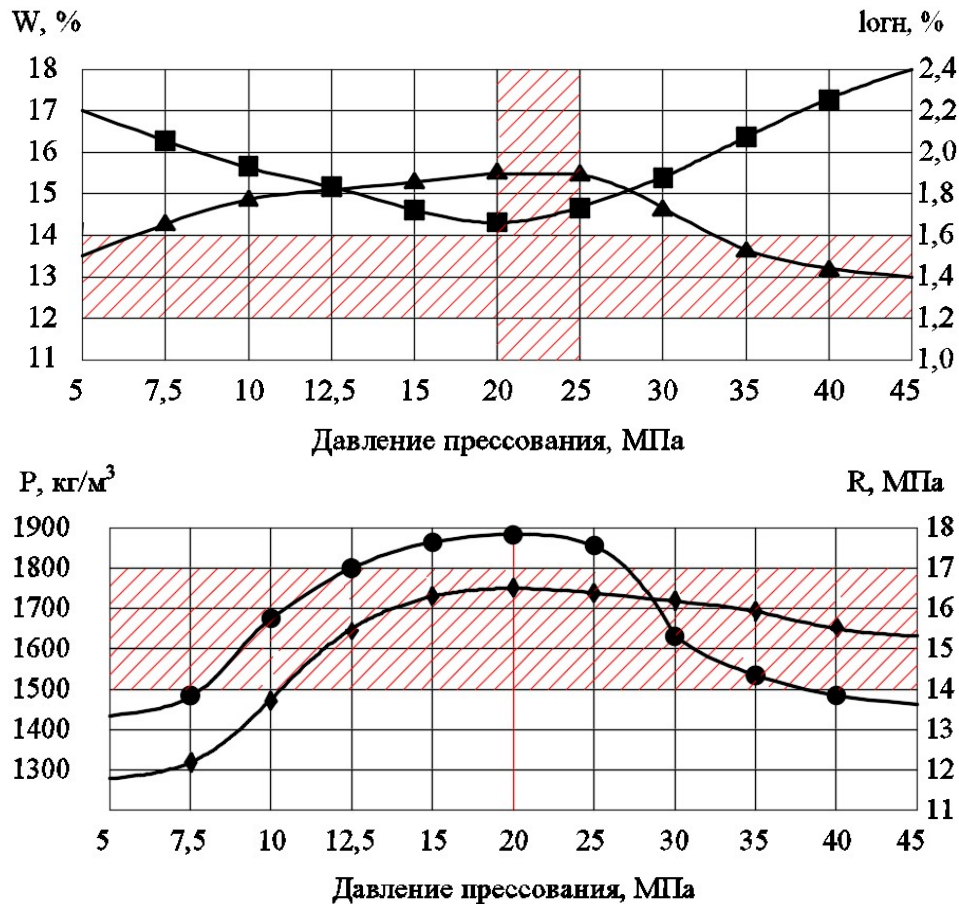


Рисунок 3.19 – Изменение свойств керамики состава: суглинок Бузулукского месторождения + 30 % КОБ при $W_{\text{форм}} = 9\%$ в зависимости от давления прессования

- — водопоглощение, %; —◆— — средняя плотность, кг/м³;
- — предел прочности при сжатии, МПа; —▲— — усадка, %

Анализ полученных данных позволил установить диапазон величины оптимального давления прессования – 20 – 25 МПа, в котором наблюдается повышение плотности структуры изделия. Об этом свидетельствуют снижение на 1,4 % водопоглощения ($W = 14,3 \%$), рост на 3,6 % средней плотности $\rho_{\text{ср.}} = 1750 \text{ кг/м}^3$, прочности на 4,1 % $R_{\text{сж}} = 17,9 \text{ МПа}$, $l_{\text{огн.}} = 2,89 \%$. Однако, несмотря на то, что технические показатели: водопоглощение, плотность, усадка характеризуются одинаковыми значениями, предел прочности при сжатии изделий, отформованных при удельном давлении прессования 20 МПа ($R_{\text{сж}} = 17,9 \text{ МПа}$) после обжига выше на 1,12 %, чем при давлении прессования 25 МПа ($R_{\text{сж}} = 17,7 \text{ МПа}$). Это объясняется тем, что [120, 121] при прессовании в композитах из тонкодисперсных частиц натяжение жидкости в мельчайших капиллярах создает весьма большие удельные давления. Это приводит к повышению прочности сырца. Вместе с тем, с увеличением давления прессования уменьшаются размеры капилляров и увеличивающиеся капиллярные силы приводят к раздвижке частиц пресс-порошка, разрыхлению структуры сырца и снижению прочности изделия в целом. Поэтому оптимальным давлением прессования в технологии керамического кирпича состава: суглинок Бузулукского месторождения + 30 % КОБ принято 20 МПа.

На образцах опытного состава с добавкой 30 % КОБ, полученных при удельном давлении прессования 20 МПа из пресс-порошков с формовочной влажностью – 9 % уточнялся температурный интервал сушки изделия-сырца (рисунок 3.20). Полученные данные указывают на то, что процесс сушки условно можно разделить на два этапа. Первый этап продолжается до 80 °С. При этом отмечается прогрев изделия и интенсивная отдача влаги, которая только механически связана с частицами материала и слабо удерживается. Это обусловлено согласно [139] относительно высокой пористостью материала изделия, значительным количеством развитых микроскопических пор. В интервале скорость 90 – 100 °С скорость сушки снижается и изделие достигает

максимального $R_{сж} = 2,11$ МПа, $I_{возд} = 1,3$ %. Второй период сушки характеризуется практически горизонтальными участками на кривых $R_{сж}$ и $I_{возд}$. Это указывает на то, что скорость сушки численно равна скорости испарения влаги с поверхности сырца и изделие может перемещаться на следующий передел – обжиг.

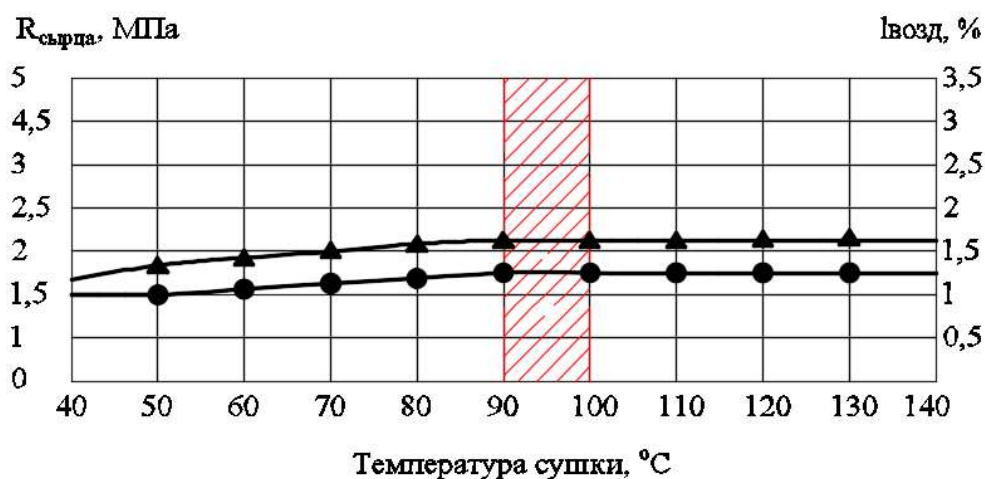


Рисунок 3.20 – Изменение сушильных свойств изделия–сырца состава: суглинок Бузулукского месторождения + 30 % КОБ из пресс–порошка с $W_{форм} = 9$ %, $R_{пресс} = 20$ МПа
 –●– – усадка, %; –▲– – предел прочности при сжатии, МПа

Далее исследовалось влияние на динамику изменения структуры изделий при выявленных наиболее оптимальных температурах сушки 90 и 100 °C ее продолжительность – от 2,0 до 5,0 часов (рисунок 3.21).

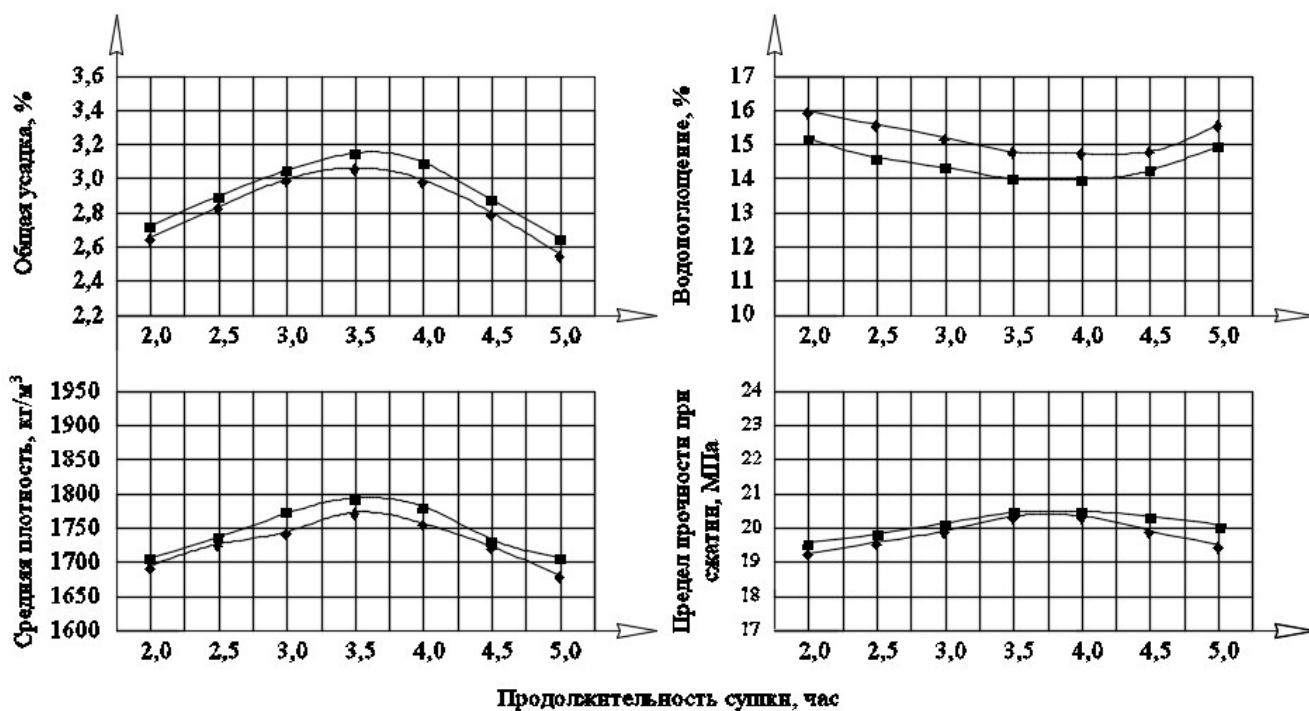


Рисунок 3.21 – Влияние продолжительности сушки на изменение обжиговых свойств керамических изделий из пресс-порошка состава: суглинок Бузулукского месторождения + 30 % КОБ с $W_{\text{форм}} = 9\%$, $R_{\text{прес}} = 20$ МПа, $t_{\text{обж}} = 1050$ °С в зависимости от температуры сушки
 —■— — 90 °С; —◆— — 100 °С

По полученным результатам установлен оптимальный энергосберегающий режима теплоносителя на переделе сушки изделия – сырца – температура сушки – 90 °С, продолжительность сушки 3,5 часа, что позволило получить изделие с улучшенными параметрами: плотность изделия и составила $1,79 \text{ г/см}^3$. $l_{\text{общ.}} = 3,15\%$. $W = 14,0\%$ $R_{\text{сж}} = 20,55$ МПа

Основные технические свойства изделий стеновой керамики, определяющие их долговечность, определяются окончательным формированием в результате обжига структуры кирпича. Результаты исследования влияния продолжительности изотермической выдержки на изменение структуры и обжиговые свойства изделий при максимальной температуре представлены на рисунке 3.22.

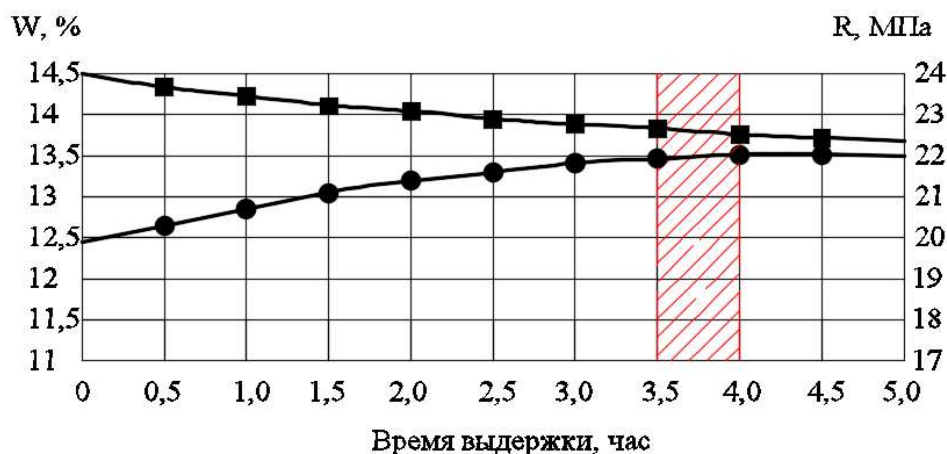


Рисунок – 3.22. Влияние продолжительности изотермической выдержки при $t_{обж} = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ на структура определяющие свойства изделий при содержании КОБ в количестве 30 % по массе

—■— водопоглощение, %; —●— предел прочности при сжатии, МПа

Анализ экспериментально полученных данных позволил установить, что оптимальный период выдержки керамического кирпича опытных составов на основе легкоплавкого суглинка Бузулукского месторождения при добавке КОБ при максимальной температуре обжига с целью образования максимального количества жидкой фазы, поверхностное натяжение которой сближает и связывает частицы дегидратированной глины – суглинка и КОБ, активизируя спекание составляет 4 часа.

Опираясь на совокупность разработанных режимов изучена динамика изменения обжиговых свойств в зависимости от температуры обжига композиционной керамики (рисунок 3.23).

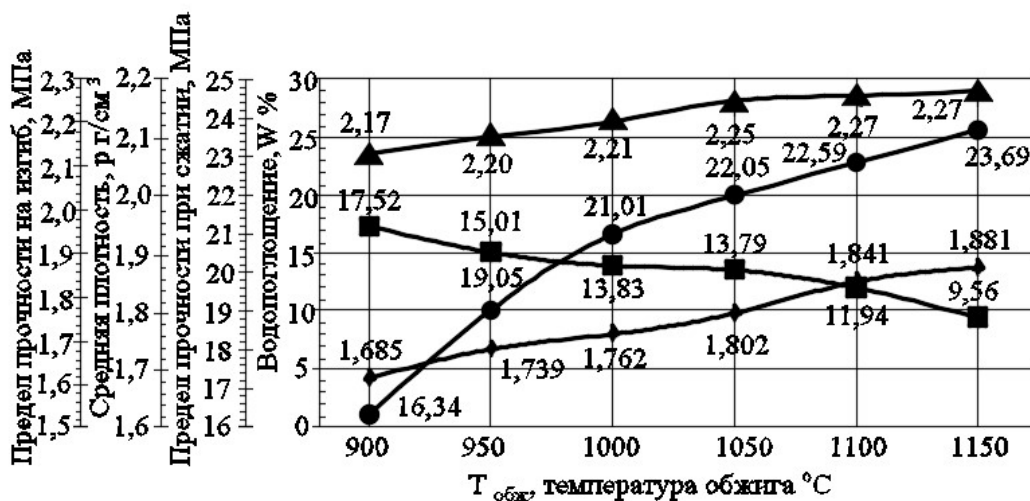


Рисунок 3.23 – Обжиговые свойства образцов состава суглинок Бузулукского месторождения + 30 % КОБ, полученных при оптимальных технологических параметрах

- — водопоглощение, %; —◆— — средняя плотность, кг/м³;
 —●— — предел прочности при сжатии, МПа; —▲— — предел прочности при изгибе, МПа

Полученные результаты согласуются с данными, полученными в ходе последовательного моделирования технологических параметров производства и доказывают возможность получения керамического кирпича состава: суглинок Бузулукского месторождения + 30 % КОБ, структура которого обеспечивает требуемые ГОСТ 530–2012 физико–механические характеристики готовых изделий: $R_{сж} = 22,05$ МПа, $R_{изг} = 2,25$ МПа, $\rho_{ср.} = 1802$ кг/м³, $W = 13,79$ %.

Разработанные параметры технологии позволили снизить по сравнению с заводскими параметрами: $T_{обж.}$ на 50 °C, продолжительность выдержки при в процессе сушки при t_{max} до 3,5 часов, вместо 4,0 и получить керамический кирпич марки по прочности М125 ($22,05 \times 0,65 = 14,33$ МПа, что соответствует данной марке).

3.4 Исследование влияние обработки КОБ на режим обжига и структурные свойства керамических изделий на основе легкоплавких суглинков

Из работ авторов [13, 14, 16, 17] известно, что в настоящее время полиминеральные глины, к числу которых относятся и суглинки опытных месторождений, являются широко применяемым местным сырьем для производства изделий строительной керамики. Особенностью данного сырья и исследуемого отхода производства – КОБ является высокое содержание карбонатных пород, первичное разрушение структуры которых происходит при механическом помоле при подготовке сырья и окончательное – на заключительном этапе производства керамических изделий – обжиге. При температуре от 630 °С начинается диссоциация доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ и в интервале температур 810 – 855 °С – кальцита CaCO_3 . Данные процессы сопровождаются выделением углекислого газа и образованием извести [52–54], что определяет разрыхление структуры формирующегося черепка и влияет на снижение механической прочности стеновых изделий.

Для локализации отрицательного воздействия данных процессов на этапе образования структуры новых кристаллических фаз автором разработан способ предварительной обработки КОБ на стадии его хранения в шламохранилищах 3 % раствором HCl [164]. Установлено (гл. 4, п. 4.2, рисунок 4.1), что в результате обработки происходит разрушение структуры карбонатных пород с выделением углекислого газа, воды, образованием в твердом виде CaCl_2 с плотностью 2,51 г/см³ и небольшого количества раствора $\text{CaCl}_2[\text{OH}_2]$. Полученные результаты использованы при исследовании влияния предложенного способа подготовки КОБ (далее ОКОБ) на изменение структуры кирпича. С применением 2–х факторного эксперимента выполнено моделирование температурного режима обжига, направленного на формирование структуры синтезируемого кирпича,

обеспечивающей комплекс физико–механических свойств, удовлетворяющих требованиям международного стандарта ГОСТ 530–2012.

В качестве основных факторов, влияющих на структурообразование и комплекс свойств изделий, выбраны по результатам проведенных исследований композиционное соотношение сырьевых материалов (X_1 – содержание в двухкомпонентной шихте ОКОБ, % по массе) и температура обжига (X_2 , °С). Уровни варьирования данных факторов, параметры варьирования факторов в натуральных переменных приведены в таблице 3.4, 3.5.

Таблица 3.4 – Уровни варьирования факторов

Уровни варьирования факторов		Интервал изменения факторов	
		X_1 , %	X_2 , °С
–1,4142	Нижний предел фактора	10	900
–1	Нижний уровень фактора	14,4	930
0	Основной уровень фактора	25	1000
+1	Верхний уровень фактора	36	1070
+1,4142	Верхний предел фактора	40	1100

Подготовка сырьевых материалов, формование, сушка образцов проводились по разработанным режимам. Высушенные образцы обжигались в лабораторных условиях при температуре 900 – 1100 ° С, что соответствует температуре, принятой при производстве керамического кирпича [103]. На наиболее опасном этапе удаления гигроскопической воды из сырца, скорость подъема температуры осуществлялась умеренно и составляла 40 – 70 °С/час [103]. Изотермическая выдержка образцов в печи для выравнивания температуры по высоте рабочего канала составляла 4 часа в соответствии с [103].

Опираясь на вышеуказанные положения, учитывая размер образцов и технические характеристики лабораторной печи, установлен в соответствии с

заводской методикой следующий режим обжига: повышение температуры в печи до максимальной производится в течение 180–200 мин., выдержка при максимальной температуре – 4,0 часа, охлаждение – 2 – 2,5 часа.

Согласно матрицы планирования эксперимента выполнен расчет факторов варьирования в натуральных переменных для каждого из 9 опытов в серии и лабораторно определены параметры откликов. Полученные результаты откликов (таблица 3.5, 3.6) обрабатывались с использованием программного комплекса «Градиент», рассчитаны коэффициенты регрессии и определена значимость каждого из них.

Таблица 3.5. Параметры варьирования факторов в натуральных переменных и значения откликов для составов: суглинок Бугурусланского месторождения +ОКОБ

№	В натуральных переменных		Водопоглощение, %	Плотность, кг/м ³	Общая усадка, %	Предел прочности при сжатии, МПа
	X ₁	X ₂				
1	14,4	930	12,08	2063,69	1,96	24,29
2	36	930	14,18	1843,61	1,48	22,07
3	14,4	1070	9,66	1921,66	2,47	45,40
4	36	1070	11,65	1781,02	2,02	33,21
5	10	1000	10,56	2030,46	2,32	35,14
6	40	1000	14,46	1845,71	1,67	25,25
7	25	900	13,32	2002,55	1,62	22,46
8	25	1100	12,33	1793,28	2,31	40,09
9	25	1000	12,71	1952,90	1,92	30,91

Функции откликов представлены уравнениями в виде полинома 2–ой степени (формулы 3.1– 3.4).

$$R_{сж} = 44,060 - 1,697x + 0,047x^2 - 0,001x^3, \quad E = 2,76691, \quad (3.1)$$

$$\rho_{ср} = 1,901 - 0,021x + 0,001x^2 \quad E = 0,00218, \quad (3.2)$$

$$W = 12,407 - 0,806x + 0,064x^2 - 0,002x^3, \quad E = 0,36428, \quad (3.3)$$

$$Y_c^{общ} = 1.513 - 0,027x + 0,001x^2, \quad E = 0,63798, \quad (3.4)$$

Таблица 3.6 – Параметры варьирования факторов в натуральных переменных и значения откликов для составов: суглинков Бузулукского месторождения + ОКОБ

№	В натуральных переменных		Водопоглощение, %	Плотность, кг/м ³	Общая усадка, %	Предел прочности присжатие, МПа
	X ₁	X ₂				
1	14,4	930	13,18	1903,39	1,79	18,18
2	36	930	16,68	1808,34	1,31	14,87
3	14,4	1070	11,06	1341,32	2,28	25,20
4	36	1070	13,85	1561,53	1,93	20,61
5	10	1000	11,66	1850,42	2,19	22,18
6	40	1000	16,03	1605,21	1,41	16,25
7	25	900	14,52	1832,62	1,44	14,76
8	25	1100	13,83	1633,49	2,21	25,49
9	25	1000	13,11	1758,96	1,74	17,98

Функции откликов представлены уравнениями в виде полинома 2 – ой степени (формулы 3.5– 3.8).

$$R_{сж} = 39,012 - 1,569x + 0,043x^2 - 0,001x^3, \quad E = 2,72221, \quad (3.5)$$

$$\rho_{ср} = 1,879 - 0,017x + 0,001x^2 \quad E = 0,00234, \quad (3.6)$$

$$W = 12,413 - 0,824x + 0,071x^2 - 0,002x^3, \quad E = 0,35429, \quad (3.7)$$

$$y_{с\text{общ}} = 1,576 - 0,029x + 0,001x^2, \quad E = 0,65490, \quad (3.8)$$

По полученным уравнениям построены графические модели (рисунок 3.24, 3.25), позволяющие оценить влияние ОКОБ, его количественное содержание в керамическом композите на структурные трансформации по динамике изменения физико–механических показателей образцов после обжига на основании суглинков опытных месторождений.

Из графиков видно, что аналогичные показатели систем на местных суглинках и ОКОБ характеризуются одинаковыми тенденциями и только небольшими расхождениями в их величине, что определяется минералогией глин.

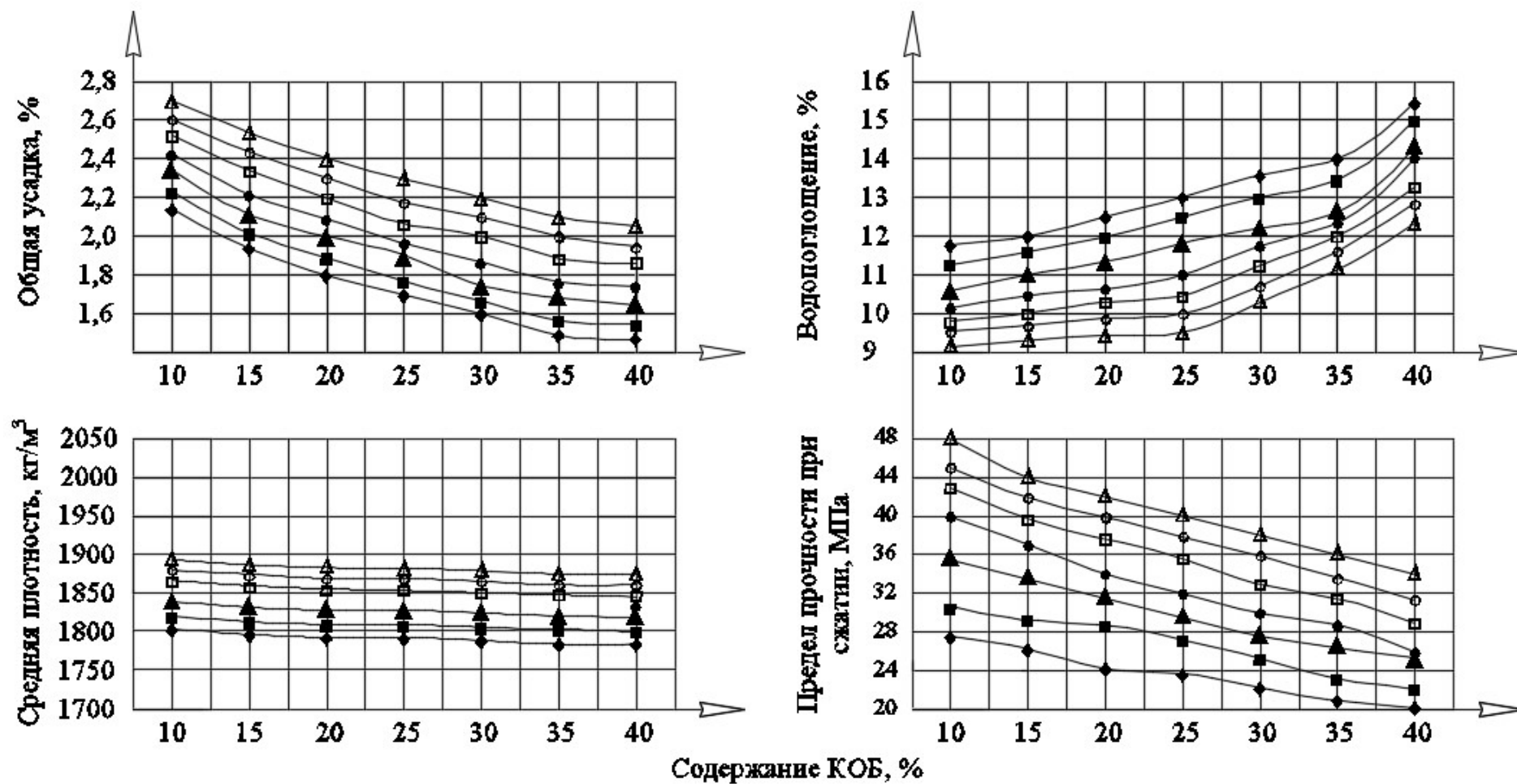


Рисунок – 3.24. Динамика изменения структурных свойств изделия состава: суглинок Бугурусланского месторождения + КОБ при воздействии системы факторов: содержание КОБ в шихте, %, и температура обжига, °С
 —◆— 950; —■— 970; —▲— 1000; —●— 1025; —□— 1050; —○— 1080; —△— 1100

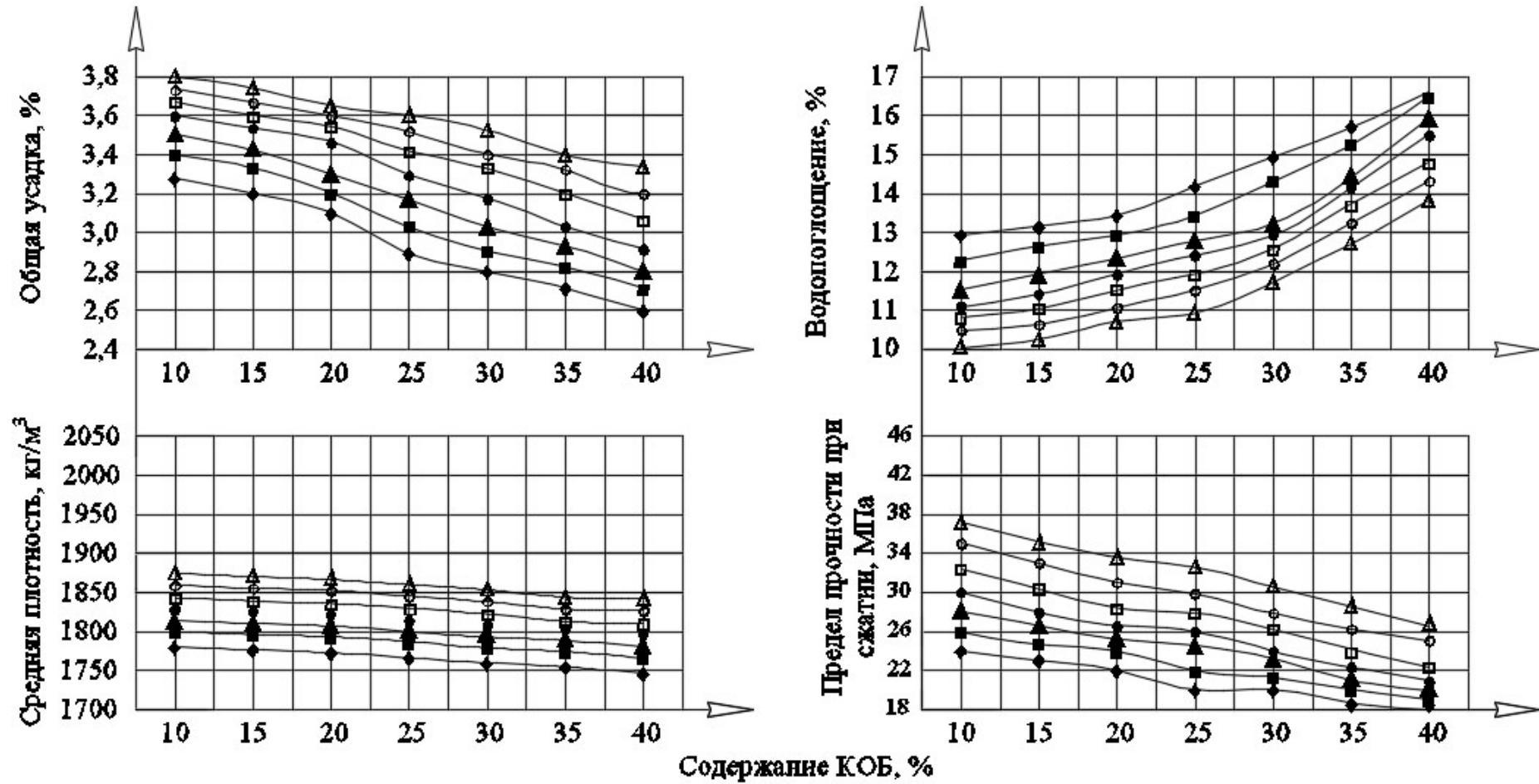


Рисунок – 3.25. Динамика изменения структурных свойств изделия состава: суглинок Бузулукского месторождения + КОБ при воздействии системы факторов: содержание КОБ в шихте, %, и температура обжига, °С
 —◆— 950; —■— 970; —▲— 1000; —●— 1025; —□— 1050; —○— 1080; —△— 1100

В результате анализа полученных зависимостей установлено технологически рациональное количество добавляемого ОКОБ в системы на основе суглинков опытных месторождений (таблица 3.7), определяющее направленное формирование структуры керамического кирпича, удовлетворяющих требованиям ГОСТ 530–2012.

Таблица 3.7 – Технологически рациональное содержание ОКОБ в двухкомпонентной системе в зависимости от месторождения суглинка для производства керамического кирпича

Месторождение суглинка	Содержание ОКОБ, %	Температура обжига, °С	Наименование параметра		
			водо–поглощение, %	средняя плотность, кг/м ³	предел прочности при сжатии, МПа
Бугурусланское месторождение	40,0	1000	13,7	1815	25,0
	37,5	970	13,8	1800	23,0
Бузулукское месторождение	35,0	1050	14,0	1810	24,2
	32,5	1000	14,0	1790	22,0

Таким образом, в ходе математического планирования эксперимента получены аналитические выражения, описывающие изменение структурных показателей двухкомпонентной системы в зависимости от содержания карбонатного отхода бурения после его обработки по разработанной методике, которые:

1 сопоставимы по динамике изменения основных структурных показателей с ранее полученными в ходе проведения исследований комбинаторным методом;

2 доказывают целесообразность применения разработанного способа предварительной обработки КОБ на стадии его хранения в шламохранилищах 3 % раствором HCl;

3 подтверждают получение по разработанным режимам ресурсо – и энергосберегающей технологии керамического кирпича на основе композиции

легкоплавкого суглинка с увеличением содержания ОКОБ до 40 %, структура которого определяет функциональные характеристики, удовлетворяющие требованиям ГОСТ 530–2012, и позволяет получить керамический кирпич марки по прочности М150.

Физико–механические параметры кирпича являются функцией его структуры, синтезированной в процессе спекания. Ее неизменность в условиях воздействия внешней среды определяет постоянство комплекса свойств керамического материала и долговечность. В связи с этим важным показателем является морозостойкость.

3.5 Исследование морозостойкости керамического кирпича на основе суглинка и ОКОБ

Анализ факторов, влияющих на морозостойкость изделий строительной керамики [165], позволил выявить связь данного показателя со способом производства кирпича, соотношением сырьевых материалов в шихте, гранулометрическим составом и влажностью пресс–порошка, характером структуры и текстурой готового материала, и его способностью сопротивляться растягивающим напряжениям. В технологии керамики используют следующие способы повышения морозостойкости [137]:

- создание микропористой структуры с преимущественно замкнутыми порами, что обеспечивает снижение водопоглощения;
- образование в материале воздушных резервуаров, снижающих избыточное давление мигрирующей воды, повышением воздухововлечения;
- формирование в материале преимущественно крупных пор;
- ввод в состав структуры материала высокодисперсного армирующего компонента.

Повышению воздухововлечения и формированию в синтезируемом

материале крупнопористой структуры способствует согласно данным [112] термическое разрушение CaCO_3 , присутствующего в суглинке, и последующей диссоциации высокоактивных порций CaO . При этом разложение CaCO_3 обеспечивает сохранение газопроницаемости шихты и, следовательно, создает среду для более полного выгорания органической составляющей при обжиге.

Одним из показателей, позволяющих косвенно оценить морозостойкость пористых материалов, к числу которых относятся изделия стеновой керамики является коэффициент насыщения пор водой (K_n), определяемый отношением водопоглощения при погружении образца в воду к полному водопоглощению, полученному кипячением образца в воде [137, 138].

В ходе исследований изучено влияние максимального содержания ОКОБ в зависимости от месторождения суглинков и оптимальной температуры обжига на морозостойкость, коэффициент насыщения керамики опытных составов, изменение объема резервной пористости (рисунок 3.26, 3.27).

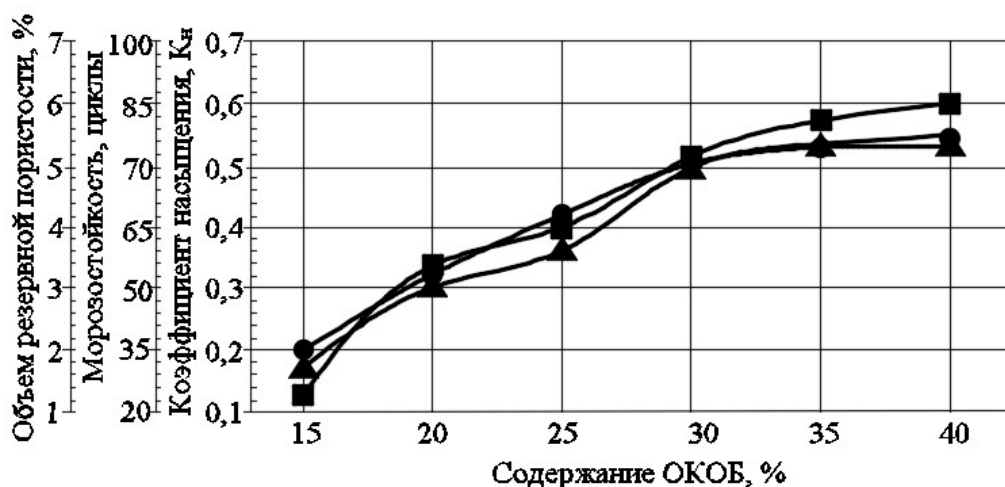


Рисунок 3.26 – Влияние содержания ОКОБ на объем резервной пористости, морозостойкости и коэффициента насыщения керамики на основе суглинка

Бугурусланского месторождения при $T_{\text{обж}} = 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$

—▲— морозостойкость, цикл; —■— резервная пористость, %;

—●— коэффициент насыщения

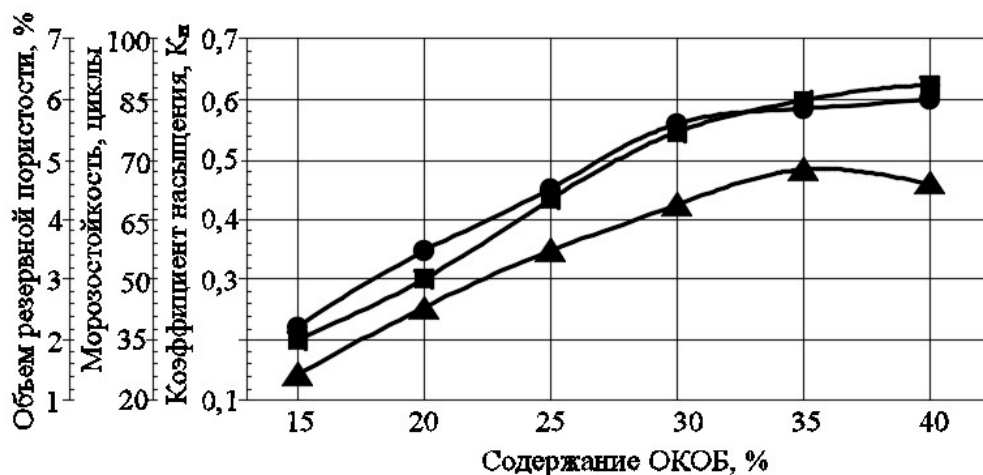


Рисунок 3.27 – Влияние содержания ОКОБ на объем резервной пористости, морозостойкости и коэффициента насыщения керамики на основе суглинка

Бузулукского месторождения при $T_{обж} = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$

—▲— морозостойкость, цикл; —■— резервная пористость, %;
—●— коэффициент насыщения

При изучении микроструктуры образцов на основе суглинка Бугурусланского месторождения содержанием ОКОБ (от 10 до 50 %) после обжига при температуре $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, образцов на основе суглинка Бузулукского месторождения содержанием ОКОБ (от 10 до 40 %) после обжига при температуре $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ установлено увеличение объема пористой фазы, где порядка 90 % пор от общего объема объединены капиллярами, по которым перемещается вода, что согласуется [143, 170]. В то же время увеличение процентного содержания ОКОБ в шихте способствует росту количества крупных пор в изделии (глава 4), вода из которых способна вытекать после изъятия его из воды, что согласно [138] создает более благоприятные условия для компенсации напряжений.

После стандартного насыщения данных образцов водой и последующего замораживания наблюдается снижение структурной прочности образцов, что определяет снижение морозостойкости. Это связано со снижением плотности изделий, ростом водопоглощения образцов выше 14 % и объема открытых пор, увеличением объема так называемых опасных пор. Коэффициент насыщения

возрастает и становится более 0,6. Согласно исследованиям [137] при $K_n \leq 0,6$ материал считается морозостойким, при $0,6 < K_n < 0,8$ морозостойкость материала сомнительна и при $K_n \geq 0,8$ материал считается не морозостойким.

Таким образом, анализ результатов исследований морозостойкости показал, что ввод в шихту в качестве добавки ОКОБ в количестве 35 – 40 % с учетом особенностей месторождения суглинка и дальнейшим обжигом изделий при температуре 1000 – 1050 °С позволяет достичь марки по морозостойкости керамического кирпича F75.

Для эксплуатации изделий стеновой керамики важными являются теплотехнические показатели. Коэффициент теплопроводности, определяющий данное свойство конструкционного материала, коррелируется с показателем плотности. В работе определение коэффициента осуществлялось расчетным способом по методике Некрасова В.П. [147]. Для образцов керамики оптимального состава на основе Бугурусланского суглинка и ОКОБ коэффициент теплопроводности составил 0,59 Вт/м °С, для образцов на основе Бузулукского суглинка и ОКОБ – 0,57Вт/м °С.

3.6 Выводы по главе

1 Разработаны ресурсо– и энергосберегающие режимы производства на основе суглинка и карбонатосодержащего отхода бурения керамического кирпича, структура которого определяет функциональные характеристики, соответствующие требованиям ГОСТ 530–2012, и получение кирпича марки по прочности M125, 150. Механическое диспергирование исходных компонентов продолжительностью 120 минут обеспечивает получение пресс–порошка, зерновой состав частиц которого определяет структурные изменения при обжиге. Разработанные режимы теплоносителя позволили снизить температуру сушки по сравнению с заводом–аналогом на 30 °С, температуру обжига на 50 – 100 °С.

Время выдержки кирпича при максимальных температурах сушки и обжига сокращено на 1 час и составило 7,5 часов.

2 Разработанный способ предварительной обработки карбонатосодержащего отхода бурения 3 % раствором HCl, обеспечивает разрушение структуры карбонатных пород с выделением углекислого газа, воды, образованием в твердом виде CaCl_2 с плотностью 2,51 г/см³ и раствора $\text{CaCl}_2[\text{OH}_2]$ на стадии его хранения в шламохранилищах. Это позволило на стадии обжига изделия–сырца: исключить выделение углекислого газа в результате диссоциации кальцита и доломита ОБ, уменьшить дефектность формирующейся структуры керамического черепка и его разрыхление, снизить образование извести и механической прочности обожжённого кирпича, что определяет длительность эксплуатации кирпича в естественных условиях.

3 Полученные методом математического планирования эксперимента модели сопоставимы по параметрам основных структурных показателей с ранее полученными в ходе проведения исследований комбинаторным методом и доказывают целесообразность максимального содержания карбонатного отхода бурения после его обработки по разработанной методике до 40 %.

4 Установлено, что ввод в шихту в качестве добавки ОКОБ в количестве 35 – 40 % с учетом особенностей месторождения легкоплавкого суглинка и дальнейшего обжига изделий при температуре 1000 – 1050 °С позволяет достичь структурной прочности керамического кирпича ($0,6 < K_n$), обеспечивающей его стойкость к попеременному замораживанию и оттаиванию без внешних изменений поверхности и потери массы и получение марки по морозостойкости кирпича F75.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНО–ФАЗОВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

В процессе обжига изделий происходит образование новых фаз, формирование структуры материала, что определяет ход важнейшего процесса в материале – это спекание. В силу стохастичности структуры керамических изделий и практически неизбежного наличия микротрещин и дефектов физико–механические характеристики кирпича зависят от многих факторов [142, 167]. Возможность управлять свойствами конечного изделия может быть обеспечена моделированием технологических режимов обработки исходного сырья на переделах его подготовки, формования, сушки, обжига изделия–сырца, что позволяет упорядочить состояние материала, формировать в процессе обжига необходимые кристаллические новообразования и структуру. Поэтому приоритетной задачей получения керамического кирпича, отвечающего требованиям ГОСТ 530–2012, на основе легкоплавкого суглинка и карбонатосодержащего отхода бурения является исследование влияния физико–химических процессов, происходящих при обжиге керамического кирпича, на формирование фазового состава и структуры изделия, и использование этих данных в условиях производства,

4.1 Термодинамический расчет вероятности образования кальцийсодержащих кристаллических фаз

По мнению автора, [139] структурные изменения в результате реакций между продуктами распада легкоплавких примесей, содержащихся в глинистом сырье и материалах–добавках, в интервале температур от 500 до 800 °С определяют твердофазовый этап спекания.

Опираясь на полученные экспериментально данные [гл. 3] и анализ литературы [52, 74, 151], можно предположить, что при низкотемпературном

обжиге изделий из масс на основе легкоплавких суглинков с КОБ фазовый состав черепка формируется как на стадии твердофазных, так и жидкофазных процессов. Согласно [73, 89, 146], при определенных условиях в ходе обжига в структуре керамического черепка синтезируются кальцийсодержащие кристаллические фазы, позволяющие получить изделие с требуемыми техническими параметрами.

В исследованиях авторов [89, 135, 138] отмечается, что процесс образования кальцийсодержащих кристаллических новообразований напрямую зависит от химического и минералогического составов сырья. Наличие в массах кальцийсодержащих минералов обеспечивает образование при обжиге фаз анортита, волластонита и других. Ввод в состав шихты известковых глин способствует кристаллизации данных новообразований при более низких температурах в связи с образованием дополнительного количества расплава в полуфабрикате при сгорании органической составляющей [26, 52, 74].

Проведенный анализ фазовых превращений в структуре керамического изделия на основе композиции суглинка Бугурусланского (Бузулукского) месторождений и КОБ в ходе обжига согласно [151, 152, 166] позволяет прогнозировать возможное образование кристаллических фаз в процессе обжига уже на этапе твердофазного спекания. Термодинамический расчет выполнен в диапазоне температур от 600 до 1000 °С с использованием термодинамических характеристик соединений [100, 151] (таблица 4.1).

Таблице 4.1 – Термодинамические характеристики соединений

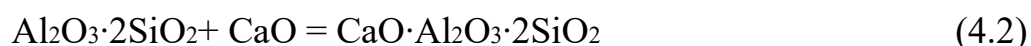
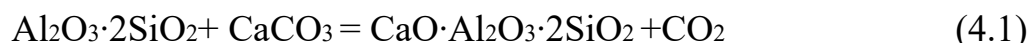
Соединение	$-\Delta H_{t,298}^0$ ккал/моль	$-\Delta Z_{t,298}^0$ ккал/моль	$\Delta C^0 p = a + bT + cT^{-2}$		
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
1	2	3	4	5	6
Карбонат кальция CaCO_3	287,9	269,1	25,02	5,25	-6,22
Оксид кальция CaO	152,1	144,6	11,78	1,11	-1,58
Метакаолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	767,7	719,6	55,12	8,82	-3,52
Анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1014,2	922,9	64,56	13,75	-16,91
Ларнит $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	537,8	513,1	35,03	9,70	-6,28

Продолжение таблицы 4.1

1	2	3	4	5	6
Волластонит $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	378,4	357,9	26,78	3,65	- 6,58
Кальциевый алюминат $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	555,1	527,2	35,95	5,92	- 7,98
Оксид углерода CO_2	93,91	94,34	10,45	2,18	- 2,06
Оксид кремния SiO_2	205,5	192,5	10,89	8,4	- 2,8

Анализ расчетных значений ΔG^0 позволяет отметить, что для всех рассмотренных реакций энергия Гиббса имеет отрицательные значения, что указывает на возможность их протекания. Согласно [132, 154] термодинамическая вероятность протекания реакций с изменением температур в области спекания керамических масс значительно возрастает для реакций образования анортита, волластонита, геденбергита. Установленные закономерности подтверждают значительную взаимосвязь реакций образования анортита и геденбергита от температуры, что согласуется с [152, 153]. Синтез волластонита характеризуется значительно меньшей энергетикой и в значительной степени характеризуется кинетическими факторами [101, 139].

Для термодинамических расчетов применены следующие твердофазовые реакции (4.1 – 4.4).



Однако в температурном интервале от 600 до 800 °С в формирующейся структуре синтезируемого керамического кирпича свободный оксид кальция (CaO) отсутствует как при применении в составе шихты КОБ, так как диссоциация доломита и кальцита еще не происходит (глава 2), так и КОБ, прошедшего предварительную подготовку по предложенному автором способу. В связи с этим в формирующейся структуре керамического черепка протекает

процесс взаимодействия непосредственно карбоната кальция (CaCO_3) с другими составляющими массы. С повышением температуры обжига более $800\text{ }^\circ\text{C}$ происходит реакция декарбонизации доломита и кальцита с образованием оксида кальция. В результате, согласно [100, 138], метакаолинит вступает в реакцию с CaO с образованием различных кристаллических соединений. Значения величин энергии Гиббса реакций образования возможных кальцийсодержащих кристаллических фаз представлена в таблице 4.2.

Таблице 4.2 – Значения величин энергии Гиббса реакций образования возможных кальцийсодержащих кристаллических фаз

№ реак-ции	Реагенты и уравнения химических реакций	Температура, $^\circ\text{C}$	Энергия Гиббса, ΔG_p кДж/моль
1	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{CaO} = \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	600	54,1
		800	107,5
		1000	256,9
2	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 = \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{CO}_2$	600	71,8
		800	142,6
		1000	213,7
3	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$	600	137,3
		800	234,7
		1000	213,9
4	$2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 4\text{CaO} = \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	600	-337,5
		800	-234,4
		1000	-132,6

Опираясь на результаты РФА установлено, что данные термодинамических расчетов о возможном образовании анортита в процессе взаимодействия метакаолинита с CaCO_3 или CaO на этапе твердофазного спекания ($t = 600 - 800^\circ\text{C}$) в структуре синтезированного кирпича не выявлены. Полученные значения ΔG указывают на то, что даже при повышении температуры до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в реакциях 1, 2, 3 (таблица 4.2) образование анортита не происходит. Согласно [89, 166], при условии избыточного процентного содержания CaO кристаллизация анортита происходит по реакции 4 с образованием наряду с анортитом алюмината

кальция и силиката кальция. При этом стоит отметить, что при повышении температуры показатель ΔG^0 указывает на снижение вероятности образования данных фаз в твердофазном спекании [132, 154].

В то же время особенностью обжига опытных изделий стеновой керамики является то, что, начиная с температуры 300 °С, горные породы в составах суглинков, начинают модифицироваться, выгорают органические примеси. В температурном интервале 500 – 800 °С в структуре керамического черепка содержатся продукты дегидратации каолинита – метакаолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), имеющего уже скрыто кристаллическое почти аморфное строение, Fe^{+2} переходит в Fe^{+3} , продукт обработки КОБ – CaCl_2 , плавится, согласно [154], при температуре 772 °С. Совокупность данных процессов указывает на образование в структуре материала жидкой фазы.

4.2 Физико–химические процессы, происходящие при пирогенном синтезе керамического кирпича на основе умеренно – пластичных глин – суглинков и карбонатосодержащего отхода бурения

При повышении температуры более 600 °С ход реакций спекания существенно ускоряется, что обусловлено образованием первичных легкоплавких эвтектик, снижением их вязкости и определяет спекание частиц материала с участием жидкой фазы [142, 143]. Образование первичной жидкостной среды в керамическом материале образцов приводит к перераспределению твердых частиц в результате того, что они обволакиваются микроскопически тонкими пленками расплава [133, 100]. Увеличение температуры ведет к уменьшению угла смачивания и приводит к проникновению расплава в пространство между частицами. Это определяет частичное или полное заполнение пустот и последующее уплотнение керамического черепка [132, 143].

Таким образом, на процесс спекания влияют следующие факторы: начальная пористость изделия–сырца, количество и свойство жидкой фазы,

степень смачивания твердой фазы расплавом, взаимная растворимость фаз [138, 143, 151]. Существенное значение для процессов спекания имеет происхождение жидкой фазы, так как ее образование может быть, как вследствие плавления легкоплавкого компонента шихты, так и контактным плавлением [110. 142]. В последнем случае возникновение жидкой фазы происходит при температуре более низкой, чем температура плавления компонентов шихты [109, 151]. Также на спекание влияют процессы диффузии жидкой фазы, так как на отдельных участках возможно растворение твердых частиц в жидкой фазе с формированием новообразований [100, 139]. Результатом процесса спекания является структура черепка керамического изделия – системы, состоящей из трех фаз: кристаллической, стекловидной и газовой. Количественное их соотношение определяет физико–механические свойства изделий стеновой керамики [100, 137].

Согласно [132, 134] в грубокерамических изделиях, обжигаемых при температуре 950 – 1050 °С, количество стеклофазы составляет не более 8 – 10 %. Распределяясь между кристаллами новообразований, она скрепляет их, придавая монолитность изделию. Однако в структуре различных видов керамики присутствует газовая фаза, заполняющая поры. Общая пористость керамического кирпича должна быть не более 32 % [138, 142]. Причиной ее образования являются процессы дегидратации исходного сырья, декарбонизации и др. В ходе изучения химического и минералогического составов исходного сырья (глава 2) установлено высокое содержание карбонатных соединений в опытном сырье: в составе суглинка Бузулукского месторождения–известняк, доломит ($\Sigma= 23,6$ %) и КОБ – доломит, арагонит ($\Sigma= 41,5$ %). Первоначальный переход арагонита в кальцит, при температуре обжига 350 – 400 °С происходит одновременно с потерей 5,6 % массы, диссоциация карбонатных соединений в интервале 700 – 800 °С сопровождается выделением CO_2 , что в совокупности приводит к повышению общей пористости изделий, снижению механической прочности.

В ходе проведенных лабораторных исследований было установлено, что в структуре керамического кирпича, состоящего из масс со значительным процентным содержанием карбоната кальция, происходит образование кальцийсодержащих кристаллических фаз, что согласуется с работами [52, 87, 122]. При этом стоит отметить, что многие исследователи делают заключения о снижении свойств материала при значительном присутствии в массах карбонатов кальция [28, 37, 44]. В связи с этим исследования, направленные на интенсификацию спекания керамики с повышенным содержанием CaCO_3 и управлением процессами фазо- и структурообразования при низкотемпературном обжиге, имеют научный интерес.

На термограмме (рисунок 4.1, а), соответствующей процессам, протекающим при обжиге образцов на основе 100% Бугурусланского суглинка, наблюдаются три эндотермических эффекта.

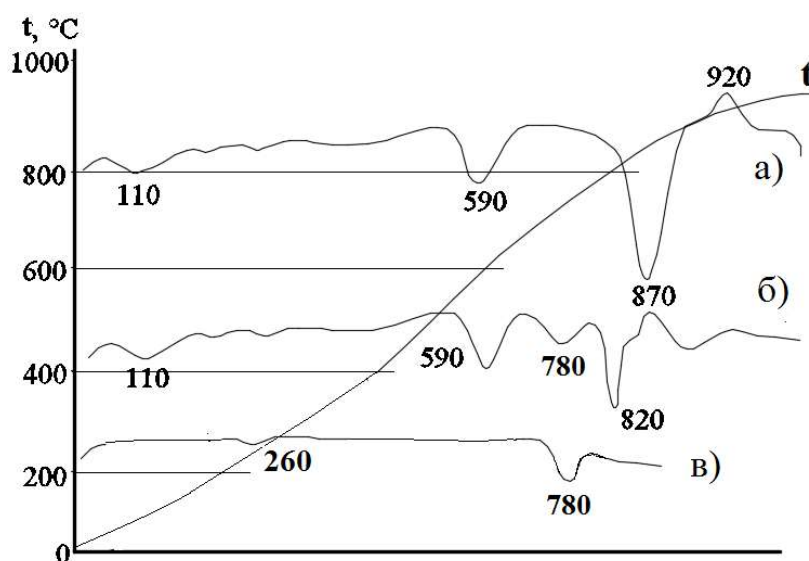


Рисунок 4.1 – Термограммы керамических образцов, полученных на основе суглинка Бугурусланского месторождения
 а – суглинок Бугурусланского месторождения 100%;
 б – состав: 60 % суглинок Бугурусланского месторождения + 40 % ОКОВ;
 в – КОБ, после обработки 3 % раствором HCl

Первый пик с максимумом 110 °С обусловлен удалением физической влаги, при температуре 590 °С, где происходит дегидратация каолинита суглинка, третий эндотермический эффект (870 °С) возникает в диапазоне 700 – 900 °С

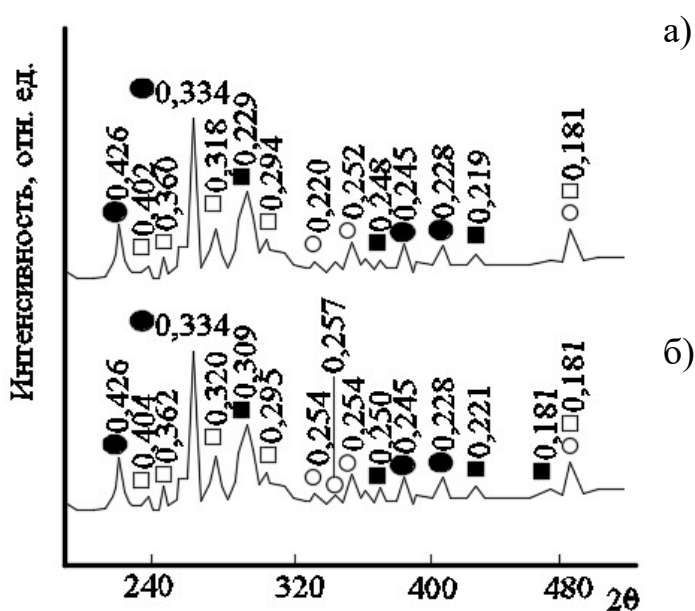
вследствие диссоциации карбонатных соединений, распада метакаолинита на первичные оксиды $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 . Согласно [95], экзотермический эффект при температуре $920\text{ }^\circ\text{C}$, вызван переходом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, аморфизацией кремнезема и их взаимодействием с CaO , образовавшемся при разрушении структуры CaCO_3 . В результате образуются первичные кристаллы силикатов и алюмосиликатов железа, кальция. Данное предположение подтверждено в ходе рентгенофазового анализа (рисунок 4.2).

С учетом того, что карбонатные примеси в исходном сырье могут негативно сказаться на качестве готового изделия, предложено проводить предварительную обработку КОБ (далее ОКОБ) 3 % раствором HCl . Данная обработка приводит к химическому разрушению структуры карбонатных пород с выделением углекислого газа, воды, образованием CaCl_2 в твердом виде с плотностью $2,51\text{ г/см}^3$ и небольшого количества раствора $\text{CaCl}_2[\text{OH}_2]$. По данным ДТА (Рисунок – 4.1, в) установлено, что раствор в процессе термической обработки при $t = 260\text{ }^\circ\text{C}$ обезвоживается и в интервале $t = 772 - 782\text{ }^\circ\text{C}$ структура CaCl_2 разрушается, и он переходит в расплав, что согласуется с [152].

Таким образом, термическая обработка в интервале $240 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ КОБ сопровождается процессами изменения его фазового состава и структуры, активизируя участие ОКОБ в процессах фазо- и структурообразования керамического кирпича.

На термограмме образцов состава, содержащих 40 % ОКОБ (Рисунок – 4.1, б), эндотермические пики при $t_{\text{max}} = 110$ и $590\text{ }^\circ\text{C}$ сохраняются. В интервале $520 - 590\text{ }^\circ\text{C}$ происходит дегидратация каолинита суглинка и ОКОБ и образуется метакаолинит. На термограмме в интервале $t = 700 - 800\text{ }^\circ\text{C}$ появляется третий эндотермический пик с $t_{\text{max}} = 780\text{ }^\circ\text{C}$. Он соответствует переходу CaCl_2 в расплав, который обогащается согласно [95] легкоплавкими эвтектиками железа ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$). Количество жидкой фазы на данном этапе согласно теоретическим расчетам составляет 3–4 %. Образование расплава приводит к понижению температуры

диссоциации карбонатных соединений (кальцита), содержащихся в суглинке в количестве 0,4 %, с температуры 870 до 820 °С, метакаолинит распадается с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 . Этот процесс отображается четвертым эндотермическим пиком. Формирование расплава и его обогащение щелочными оксидами продуктов разрушения суглинка и ОКОБ определяет понижение температуры экзоэффекта с 920 до 870 °С, который обусловлен согласно [138, 151] взаимодействием метакаолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ с CaO , перекристаллизацией полевых шпатов. Данные процессы приводят к образованию новых кальцийсодержащих кристаллических соединений: кристаллов железосодержащих твердых растворов сложного состава, силикатов и алюмосиликатов кальция. Для подтверждения данных результатов проведен рентгенофазовый анализа образцов на основе Бугурусланского суглинка (рисунок 4.2).



● – кварц; □ – анортит; ■ – геденбергит; ○ – растворы сложных солей

Рисунок 4.2 – Рентгенограммы образцов, полученных на основе суглинка Бугурусланского обжигом при $t = 1000$ °С

а – состав: 60 % суглинок Бугурусланского месторождения + 40 % КОБ;
 б – состав: 60 % суглинок Бугурусланского месторождения + 40 % ОКОБ

В структуре первого образца на прошедшего обработку 3% раствором соляной кислоты выявлено присутствие следующих кристаллических фаз: β -кварц (d : 0,426; 0,334; 0,245; 0,228 нм), анортит $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_8]$ (d : 0,402; 0,360; 0,318; 0,294; 0,181 нм), раствор сложного состава $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,41}\text{Fe}_{0,59})\cdot[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (d : 0,220; 0,252 нм) и железокальциевый силикат – геденбергит $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ с межплоскостными расстояниями (d : 0,229; 0,248; 0,219 нм).

Рентгенофазовой анализ образцов керамики с добавкой ОКОБ (Рисунок – 4.2, б), позволил установить следующие кристаллические новообразования с более выраженными пиками: анортит $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_8]$ (d : 0,404; 0,362, 0,320; 0,295 нм), геденбергиты $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, отличающийся стехиометрическим составом и межплоскостными расстояниями от суглинистого (d : 0,309; 0,250; 0,221, 0,187 нм), твердый раствор сложного состава с волластонитовой структурой типа $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,41}\text{Fe}_{0,59})\cdot[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (d : 0,254; 0,257; 0,254, 0,181 нм), который устойчив при температуре ниже 1000 °С. Растворы сложного состава являются продуктами раскристаллизации расплавов при спекании керамических масс [152, 154]. Отклонения от теоретического состава чистого волластонита объясняются изоморфным замещением Ca^{2+} ионами Fe^{2+} , Mg^{2+} и др. [94, 165]. Кристаллизация твердого раствора сложного состава обусловлена ранней декарбонизацией и разрушением двойных карбонатов при температуре 820 °С, образованием CaO , что согласуется со [101]. В образцах также присутствует аморфная составляющая.

В ходе исследования влияния ОКОБ на формирование структуры керамики, на образцах, полученных из пресс-порошка рационального состава: суглинок Бугурусланского месторождения 40 % ОКОБ с $W_{\text{форм}} = 9$ %, в условиях отработанных технологических параметров: давление прессования 20 МПа, $t_{\text{сушки}} = 90$ °С, $t_{\text{обж}} = 1000$ °С, выполнено сканирование микроструктуры на сканирующем электронном микроскопе EVO-40 (рисунок 4.3) и рентгеноспектральный микроанализ (рисунок 4.4).

Как видно из рисунка 4.3, а, образец с добавкой 40 % ОКОБ представляет собой неоднородную структуру, которая характеризуется зональным обособлением и поверхностным фрагментальным оплавлением при спекании. В структуре присутствуют поры, вызванные образованием газов от сгорания органических примесей, присутствующих в составе суглинка Бугурусланского месторождения, диссоциации легкоплавких смешанослойные минералы глинистых минералов. Первоначальный расплав омоноличивает мелкие и частично более крупные поры, стягивая тугоплавкие компоненты за счет адгезионных сил и сил поверхностного натяжения. Общая пористость образца по результатам исследования составляет менее 30 %. Данные изменения объясняют увеличение прочностных свойств образцов.

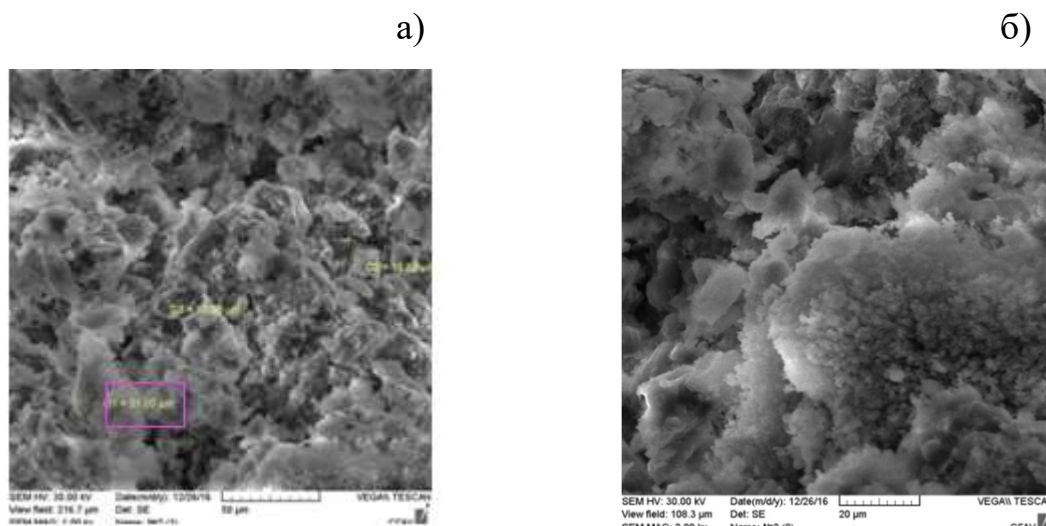


Рисунок 4.3 – РЭМ изображения структуры фрагмента образцов керамики состава: суглинок Бугурусланского месторождения 60 % + ОКОБ 40 %, при $t_{\text{обж}} = 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$

а – $\times 1000$; б – $\times 2000$

Новые кальцийсодержащие кристаллические соединения: анортит, геденбергит, твердые растворы сложного состава с волластонитовой структурой образуются в результате перекристаллизации полевых шпатов, при этом половина атомов кремния замещается атомами алюминия, избыточный заряд которого нейтрализуется катионами Са, и как продукты кристаллизации из расплава, обогащенного ионами кальция. На это указывают кристаллические

новообразования в виде спутанно–волоконистых агрегатов, расположенных на оплавленных поверхностях гранул (рисунок 4.3, б). Длина волокон изменяется от десятых долей до 1—2 мм. Такая структура характерна для минерала анортита [165].

В ходе исследования влияния ОКОБ на формирование структуры керамики, на образцах, полученных из пресс–порошка рационального состава: суглинок Бугурусланского месторождения 40 % ОКОБ с $W_{\text{форм}} = 9\%$, в условиях отработанных технологических параметров: давление прессования 20 МПа, $t_{\text{сушки}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{обж}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, выполнено сканирование микроструктуры на сканирующем электронном микроскопе EVO–40. Полученные результаты элементного состава рентгеновского спектра участка микроструктуры, показанного на рисунке 4.4, а.

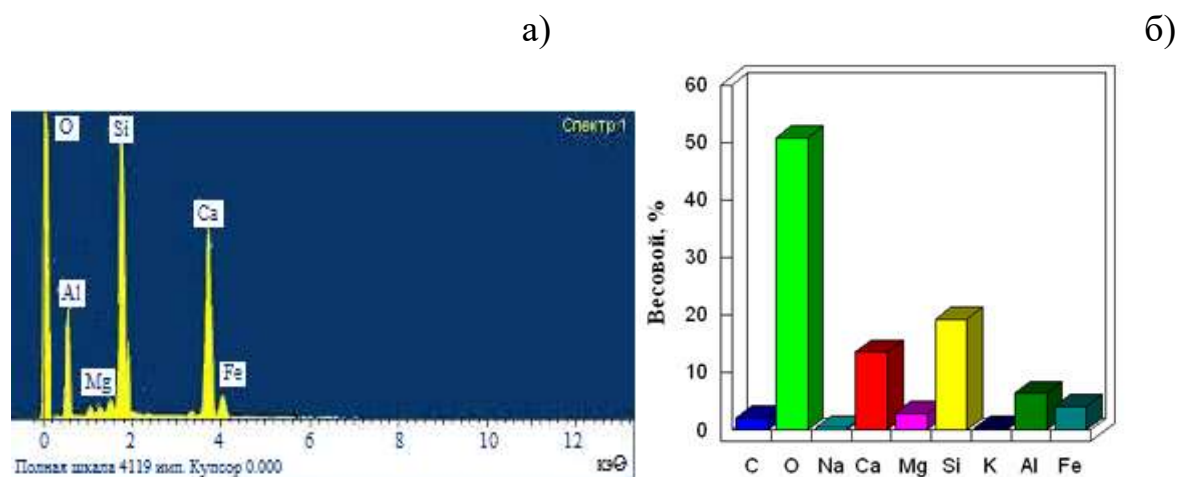


Рисунок 4.4 – Результаты микроскопического анализа

а – спектральный состав (полная шкала составляет 4119 имп.);

б – усредненный количественный атомарный состав, %

На границе зерен отмечены отклонения от усредненного атомарного состава, особенно кальция и железа. При анализе атомарного состава поверхности крупного зерна установлено содержание O – 65,4 %, Al – 8,75 %, Si – 24,20 %, Ca – 1,60 %, что можно связать с формированием новых соединений – анортита $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_8]$. Автором установлено, что контактная зона резко отличается

атомарным составом: O – 37,91 %, Al – 18,32 %, Si – 35,69 %, Ca – 2,85 %, Mg – 1,68 %, Fe – 3,65 % и представляет собой отдельный компонент структуры, отличающийся по химическому составу от вступивших в контакт компонентов. Это подтверждает то, что в контактной зоне происходят определенные химические реакции, в результате которых формируются мелкие кристаллы геденбергита $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и в аморфном виде твердые растворы сложного состава с волластонитовой структурой типа $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,41}\text{Fe}_{0,59})$. Атомарный состав вне зерна, где явно не выделяется кристаллическая структура, следующий: O – 43,49 %, Al – 17,09 %, Si – 24,14 %, Ca – 7,85 %, Mg – 1,78 %, Fe – от 2,78 %, K – 1,28 %, Na – 1,59. Таким образом, анализ результатов растровой электронной микроскопии структуры фрагмента образца и рентгеноспектральный микроанализ подтверждают идентичность процессов фазообразования.

Так как содержание ОКОБ составляет 40 % от общей массы, то каждая данная частица покрывается оболочкой из частиц суглинка, имеющего более низкую температуру плавления. Поэтому гранулы пресс-порошка имеют оплавление с поверхности. Пленки микрорасплава на контактных поверхностях агрегируют частицы массы. Однако, жидкая фаза при использовании легкоплавких глин располагается не на всей поверхности, а фрагментарно. Поэтому сплошной цементации поверхности частиц жидкой фазой не происходит, что определяет точечный характер спекания частиц пресс-порошка (рисунок 4.5). Это позволяет объяснить невысокий предел прочности при изгибе по сравнению с пределом прочности при сжатии изделий на основе опытного сырья, полученных методом полусухого прессования.

С целью выявления особенностей формирования фазового состава керамического черепка и структуры керамики на основе композиции суглинка Бузулукского месторождения и ОКОБ проведены сравнительный дифференциально-термический (рисунок 4.6) и рентгенофазовый анализы образцов (рисунок 4.7).

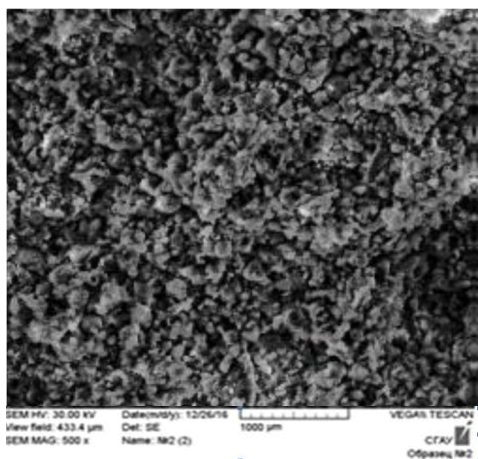


Рисунок 4.5 - РЭМ изображения фрагмента микроструктуры керамического образца оптимального состава: суглинок Бугурусланского месторождения + 40 % ОКОБ увеличение x 500;

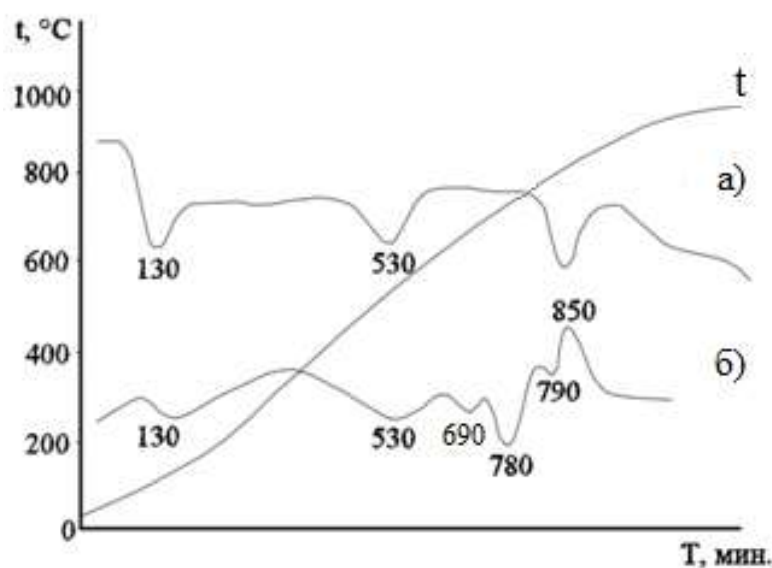


Рисунок 4.6 – Термограммы керамических образцов, полученных на основе суглинка Бузулукского обжигом при $t = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$
 а – суглинок Бузулукского месторождения 100%;
 б – состав: 65 % суглинок Бузулукского месторождения + 35% ОКОБ

На представленных термограммах видно, что при обжиге образца из чистого суглинка Бузулукского месторождения (рисунок 4.6, а) и состава: 65 % суглинок Бузулукского месторождения + 35 % ОКОБ (рисунок 4.6, б) наблюдаются схожие эндотермические эффекты. Первый эндотермический эффект отмечен при температуре $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Он соответствует выделению межслоевой воды в гидрослюдах и механически примешанной воды. Второй – при температуре $530\text{ }^{\circ}\text{C}$. Его присутствие указывает на удаление химически связанной (гидратной) воды из каолинита ОКОБ и гидрослюд суглинка, что

приводит к их дегидратации и разрушению структуры исходного сырья. Эндоэффект при $t = 850$ °С соответствует диссоциации карбонатных соединений суглинка – кальцита и доломита. Температурный интервал в диапазоне 860 – 1000 °С характеризуется постоянством массы, что свидетельствует о завершении процессов разрушения исходных минералов глины.

На кривой ДТА образца с добавкой ОКОБ (Рисунок – 4.6, б), кроме эндоэффектов при температурах 130 и 530 °С определяется третий эндоэффект – 690 °С, который связан с переходом легкоплавких щелоче– и железосодержащих продуктов разрушения суглинка и ОКОБ в расплав. Четвертый эндоэффект с пиком при $t_{\max} = 780$ °С указывает на переход CaCl_2 , который образовался в процессе обработки КОБ, минуя стадию постепенного плавления, в расплав. В связи с развитием жидкофазных процессов наблюдается снижение температуры эндоэффекта, соответствующего диссоциации карбонатных соединений суглинка – кальцита и доломита с 900 согласно [165] до 790 °С. Образование оксида кальция при более низких температурах, обеспечивает формирование новых кристаллических фаз, что подтверждается экзоэффектом при температуре 850 °С.

С целью подтверждения сделанных выводов и идентификации новообразований в процессе обжига масс на основе опытных глин проведен рентгенофазовый анализ (рисунок 4.7). Представленные рентгенограммы керамических образцов на основе Бузулукского суглинка и композиции: «суглинок + КОБ», «суглинок + ОКОБ» различаются по составу кристаллических фаз. В образце «суглинок + КОБ» идентифицируется β -кварц с межплоскостными расстояниями (d : 0,425; 0,334; 0,245; 0,228; 0,213; 0,198; 0,181 нм), анортит $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_8]$ (d : 0,401; 0,316; 0,315 нм), геденбергит (d : 0,226; 0,225 нм).

При вводе 35 % ОКОБ (рисунок 4.7, б) наряду с кварцем на рентгенограмме отмечаются дифракционные пики анортита $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_8]$ (d : 0,404; 0,362; 0,318 нм), геденбергита (d : 0,229; 0,225; 0,245 нм). Также на рентгенограмме определены пики образования нового кристаллического соединения – твердых растворов

сложного состава типа $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,41}\text{Fe}_{0,59})[\text{Si}_2\text{O}_6]$ с межплоскостными расстояниями (d : 0,252; 0,256; 0,254 нм), которое по данным исследований [52] устойчиво при температуре ниже 1000 °С. Появление данных кальцийсодержащих фаз, связано со снижением температуры декарбонизации продуктов суглинка, разложением нестойких соединений при температуре 700–800 °С, появлением свободного CaO, FeO, MgO и других оксидов. В образцах также присутствует аморфная составляющая.

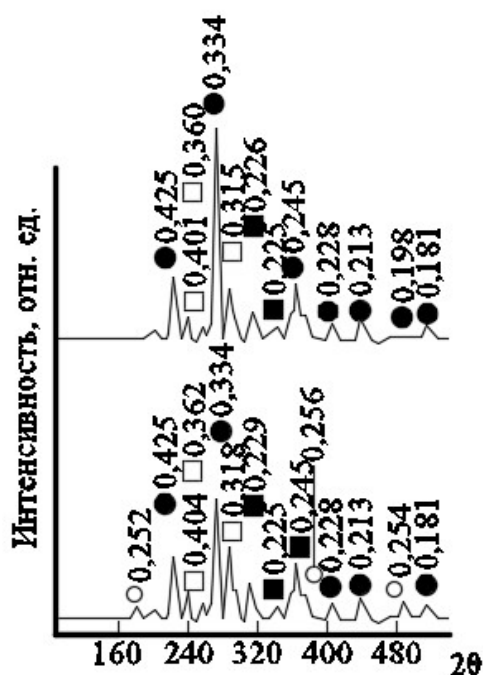


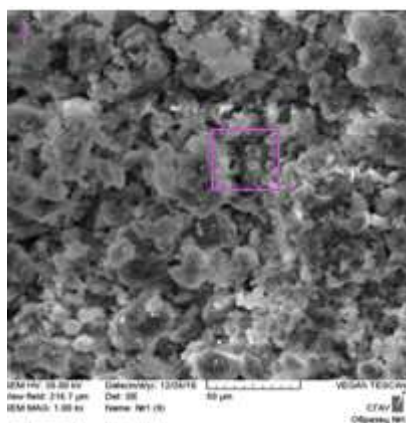
Рисунок 4.7 – Рентгенограммы образцов, полученных на основе суглинка Бузулукского месторождения обжигом при $t = 1050$ °С

а – состав: 65 % суглинок Бузулукского месторождения + 35 % КОБ

б – состав: 65 % суглинок Бузулукского месторождения + 35 % ОКОБ

Визуальное отображение микроструктуры керамики представлено на фотографиях, выполненных при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) Quanta 200 3D (рисунок 4.8).

а)



б)

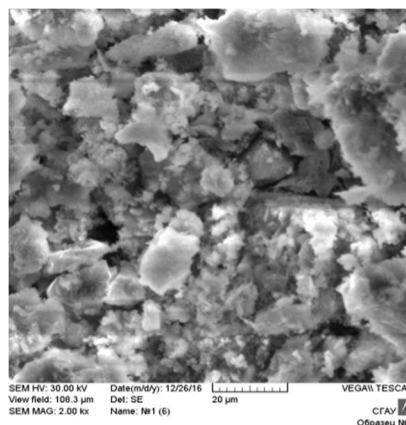


Рисунок 4.8 – РЭМ изображения структуры фрагмента образцов керамики состава: суглинок Бузулукского месторождения 65 % +ОКОБ 35 %, $t_{\text{обж.}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$
а – х 1000; б – х 2000

Усредненный атомарный состав выделенного участка, %:

O – 67,37; Al – 5,29; Si – 18,27; Ca – 4,26; Mg – 0,92; Fe – 1,79; Na – 0,63;
K – 1,01; Ti – 0,19

Для описания представленных рисунков применялись теоретические представления о процессе спекания [100, 138]. Исходный состав шихты приводит к образованию неоднородной структуры. В ней отчетливо просматриваются частицы пресс-порошка, на поверхности которых имеются контуры оплавления с поверхности. Отдельные гранулы агрегируются, но в значительно меньшей степени по сравнению с образцом на основе Бугурусланского суглинка. Пористость равномерно распределена по всему объему образцов, и их диаметр меньше, чем в образце на основе Бугурусланского суглинка. Это обуславливает более низкую адгезию частиц друг к другу и их ослабленную связь между собой. Характер спекания частиц пресс-порошка аналогичный – точно-фрагментальный. Совокупность отличий структуры изделий на Бузулукском суглинке позволяет объяснить то, что, не смотря на одинаковую марку по прочности М 150, изделие характеризуется пониженной механической прочностью при сжатии ($R_{\text{сж}}=24,2\text{ МПа}$) по отношению к образцам на основании суглинка Бугурусланского месторождения ($R_{\text{сж}}=25,0\text{ МПа}$). В то время как показатели изделий по водопоглощению близки (соответственно 14,0 и 13,9 %),

что позволяет судить о равном объеме открытой пористости, однако, объем, так называемой, опасной пористости, выше в 2,27 раза, что определяет меньшую долговечность работы изделий в естественных условиях.

В целом «разрыхление» структуры образца на основе Бузулукского суглинка происходит за счет достаточно высокого содержания непосредственно в его составе карбонатных соединений в отличие от суглинка Бугурусланского месторождения. Образовавшийся свободный оксид кальция в процессе обжига лишь частично связывается в кристаллические соединения – анортит и твердый раствор сложного состава, обогащенный ионами кальция, железа, магния. Кристаллические новообразования в виде спутанно-волокнистых агрегатов расположены только непосредственно на оплавленных поверхностях гранул (рисунок 4.8, б).

Следует отметить, что ни в одном из изученных керамических образцов на суглинках разных месторождений не обнаружен продукт гидратации свободного CaO – портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Это обстоятельство согласно [137, 170] является чрезвычайно важным, так как исключает риск последующего разрушения изделий. Кроме того, присутствие в суглинке Бузулукского месторождения карбонатных соединений позволяет направленно регулировать цветовую гамму керамических изделий (от розового до светло-желтого) без снижения прочностных характеристик изделий.

Таким образом, процессы фазо- и структурообразования, установленные на образцах из суглинков Бугурусланского и Бузулукского месторождения с добавкой ОКОБ, идентичны по природе термических процессов, и доказывают, что предложенные методы подготовки компонентов шихты и разработанные технологические режимы активизируют участие ОКОБ в спекании масс на основе легкоплавких суглинков и определяют температуру диссоциации минералов исходного сырья и образования жидкой фазы, формирование новообразований определенного фазового состава и степень их кристаллизации. Совокупность

данных процессов обуславливает получение керамических изделий, структура которых определяет физико–механические свойства, удовлетворяющие требованиям ГОСТ 530–2012.

Вместе с тем, как видно из рисунка 4.3, 4.8 в процессе обжига керамических изделий формируется достаточно сложная структура, которая состоит из частиц различного состава и диаметра. Сложность строения согласно [138, 143] обусловлена многофазностью системы и ее гетерогенностью. Структура изделий строительной керамики включает кристаллическую, стекловидную и газовую фазы. Последняя в виде воздуха заполняет поры в теле керамики.

4.3 Структура и организация порового пространства керамического кирпича

Состояние материала, его структура определяют физико–механические свойства изделия [142, 143]. Поэтому основной структурной характеристикой керамического кирпича является его пористость, которая определяется размером частиц зерен, формирующих каркас изделия, их формой, распределением и контактом между зернами, количеством и качеством фазового состава [100, 138]. Согласно [109, 139] особенность структуры керамических материалов заключается в том, что она формируется вследствие протекания необратимых и неравновесных процессов. Ее неоднородность проявляется на разных размерных уровнях:

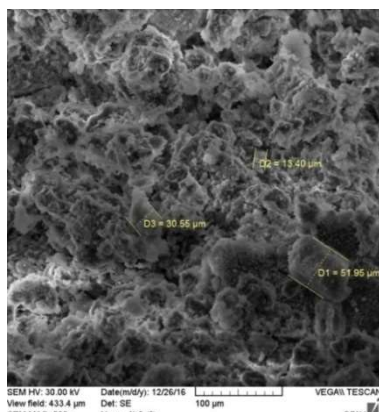
- макроуровень ($10^{-2} - 10^{-3}$ м), это – поры, трещины, крупные зерна;
- мезоуровень ($10^{-3} - 10^{-6}$ м), характеризуется наличием зерен, различных по размерам и составу компонентов, и пор, отличающихся по размеру и форме;
- микроуровень ($10^{-6} - 10^{-10}$ м), на котором наблюдаются нанопоры и флуктуации состава.

В связи с этим основной кинетической характеристикой структурообразования является степень развития порового пространства, общий

объем микропор, их размеры, форма, равномерность распределения.

Изделия стеновой керамики, полученные методом полусухого прессования, относятся к пористым материалам корпускулярного строения и обладают сложной нерегулярной стохастической структурой [126]. Результаты проведенного оптико-микроскопического анализа показали, что в образцах керамики моделированных составов на основе суглинков опытных месторождений пор размером свыше 20 мкм не установлено. Это обстоятельство свидетельствует о достаточно однородной структуре на мезоуровне. В то же время изделия в зависимости от месторождения суглинка характеризуются плотностью 1810 – 1815 кг/см³, что указывает на достаточно развитую поровую фазу. Наличие в структуре синтезированного керамического материала достаточно равномерно распределенных пор подтверждается результатами электронно-микроскопического исследования (рисунок 4.9).

а)



б)

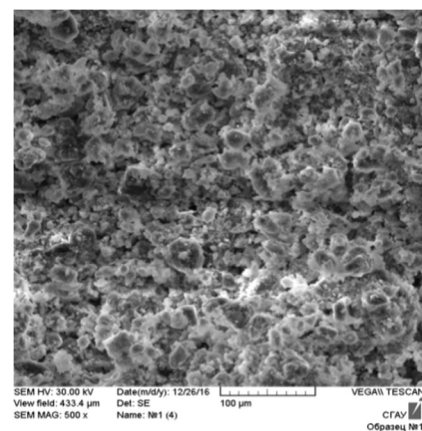


Рисунок 4.9 – РЭМ изображения структуры фрагментов образцов керамики (x 500) при $t_{\text{обж}} = 1000^\circ\text{C}$ состава:

- а – суглинок Бугурусланского месторождения 60 % + ОКОБ 40 %,
- б – суглинок Бузулукского месторождения 65 % + ОКОБ 35 %,

При проведении исследований на микроуровне установлено, что значительная часть пор и стенки между ними находится в нанометровом диапазоне. Объем пор размером от 0,001 до 1 мкм в изделиях состава: суглинок

Бугурусланского месторождения 60 % + ОКОБ 40 % составляет 88,72 %, в изделиях состава: суглинок Бузулукского месторождения 65 % + ОКОБ 35 % составляет 76,85 %. Толщина стенок пор изменяется от 100 до 400 нм.

Полученные данные согласуются с фрагментами структур, приведенных на Рисунок – 4.3, 4.8 и подтверждают наличие в структуре синтезированного материала зерен различного размера, между которыми расположены разнообразные по форме, размерам, расположению поры.

Наиболее опасными в структуре кирпича являются, капиллярные поры, радиус пор которых лежит в диапазоне от 0,001 до 0,1 мкм [138, 170]. В них вода при замораживании увеличивается в объеме и вызывает сильные растягивающие напряжения, которые значительно снижают морозостойкость материала, его прочностные характеристики и приводит к разрушению материала [61, 75]. Потому в ходе исследований была определена так называемая «опасная пористость методом ртутной порометрии (рисунок 4.10).

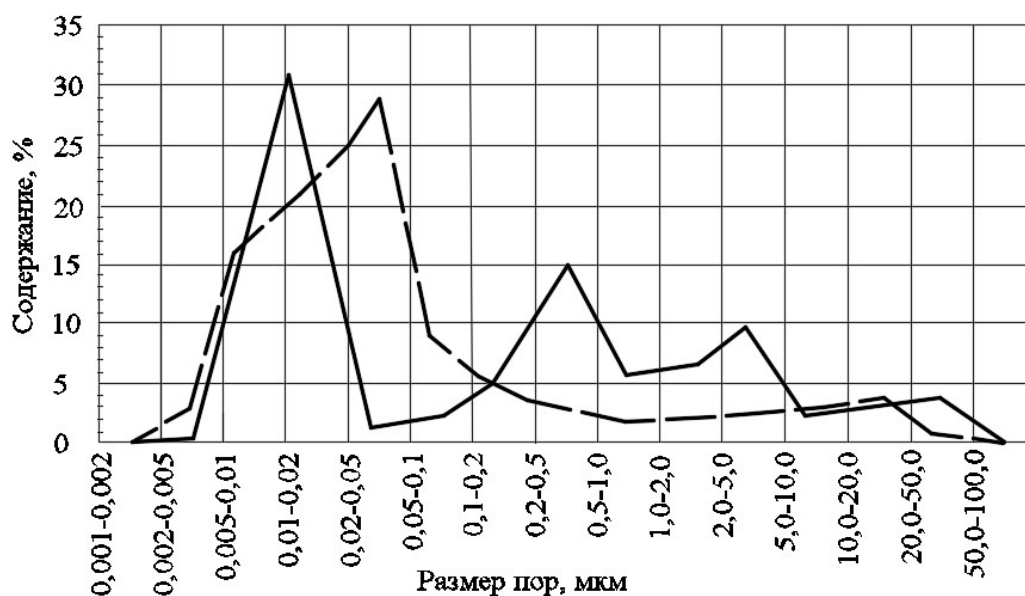


Рисунок 4.10 – Распределение пор по размерам в образцах, обожженных при температуре 1000 °С в зависимости от состава опытной керамики
 — 65% суглинок Бузулукского месторождения + 35% ОКОБ;
 — 60% суглинок Бугурусланского месторождения + 40% ОКОБ

Таблица 4.3 – Влияние ОКОБ на распределение объема пор в зависимости от радиуса в структуре синтезированного керамического материала

Состав шихты, % по массе	Температура обжига, °С	Пористость изделий опытного состава, %			
		общая	переходная, радиус пор 100,0 – 10 мкм	безопасная, радиус пор 10,0–0,1 мкм	опасная, радиус пор 0,1–0,001 мкм
Суглинок Бугурусланского месторождения 60 + ОКОБ 40	1000	28,5	5,63	44,19	50,18
Суглинок Бузулукского месторождения 65 + ОКОБ 35	1050	29,8	4,18	17,71	78,11

Полученные результаты исследования указывают на то, что синтезированная структура кирпича на основе композиции суглинка Бугурусланского месторождения и добавки ОКОБ характеризуется близкими друг к другу по объему безопасной и опасной групп пор, а переходная пористость изменяется в пределах 5 – 6 %. Данное соотношение исследованных групп пор характерно для керамического лицевого кирпича согласно [137, 138]. При замерзании воды свободные поры переходного типа служат резервным объемом для компенсации ее расширения в мелких порах и капиллярах и способствуют при естественном увлажнении кирпича в условиях эксплуатации перемещаться воде в смежные мелкие, так как сила капиллярного отсоса в них больше. В связи с этим крупнопористые материалы более морозостойки [118]. Однако крупные поры – диаметр более 200 мкм, определяют снижение механической прочности кирпича. В структуре кирпичей опытных составов поры данного радиуса отсутствуют.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что обработанный карбонатсодержащий отход бурения в количестве до 40 % по массе в композиции с легкоплавким суглинком в результате разработанных технологических режимов определяет формирование структуры и организацию порового пространства синтезированного керамического кирпича, которые

способствуют облегчению процесса миграции влаги в керамическом черепке в резервные поры, обеспечивая снижение напряжений, способных привести к разрушению материала при его эксплуатации в естественных условиях.

4.4 Выводы по главе

1 Разработанная методика обработки КОБ 3 % раствором HCl приводит к разрушению структуры карбонатных пород, образованию CaCl_2 в твердом виде, который в интервале $t = 772 - 782$ °C переходит в расплав, увеличивая количество жидкой фазы в синтезируемом материале и активизируя спекание.

2 Установлена последовательность основных структурно-фазовых превращений, происходящих в керамическом изделии на основе суглинка с добавкой 35 – 40 % ОКОБ при обжиге: разрушение структуры исходного сырья → образование первоначального расплава из глинистых веществ и легкоплавких частиц ОКОБ → появление упрочняющих фаз анортитоподобных новообразований → формирование омоноличенной структуры керамики с частичным заполнением пор образовавшейся стеклофазой.

3 Выявлены кальцийсодержащие кристаллические соединения: анортит, геденбергит, твердые растворы сложного состава с волластонитовой структурой, образование которых в структуре кирпича происходит двумя способами: в результате перекристаллизации полевых шпатов и частичного замещения атомов кремния атомами алюминия, избыточный заряд которого нейтрализуется катионами Ca, и, при условии избыточного процентного содержания CaO, кристаллизацией в результате взаимодействия метакаолинита с CaO с образованием анортита. алюмината кальция, силиката кальция. Кристаллические новообразования со структурой, характерной для минерала анортита в виде спутанно-волокнистых агрегатов с длиной волокон от десятых долей до 1—2 мм, расположены на оплавленных поверхностях гранул.

4 Определена неоднородность микроструктуры и установлено, что ввод ОКОБ приводит к укрупнению диаметра пор в керамическом материале, увеличивая объем безопасной и переходной пористости, облегчая процесс миграции влаги в керамическом черепке в резервные поры. Это способствует при замораживании выдавливанию избыточной влаги на поверхность образца. Первоначальный расплав омоноличивает мелкие и частично более крупные поры, сформированные в структуре кирпича вследствие образования CO_2 при декарбонизации кальцита суглинка, что приводит к зональному обособлению частиц. При спекании тугоплавкие компоненты за счет адгезионных сил и сил поверхностного натяжения сближаются. В результате общая пористость образцов составляет менее 30 %.

5 Так как количество суглинка в композиции синтезированной керамики составляет 60 – 65 %, то на поверхности каждой частицы ОКОБ находится легкоплавкая глинистая оболочка, которая оплавляясь, фрагментарно агрегирует зерна массы и определяет точечный характер спекания частиц пресс-порошка.

ГЛАВА 5. АПРОБАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА С ПРИМЕНЕНИЕМ КАРБОНАТОСОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДА БУРЕНИЯ

5.1 Результаты заводских испытаний

Для подтверждения полученных результатов экспериментальных исследований и отработки основных технологических параметров производства, были проведены опытно–заводские испытания на кирпичных заводах г. Бузулук и г. Бугуруслан (Оренбургская область).

В связи с тем, что в технологии производства Бузулукского кирпичного завода (ООО ТД «Бузулукский кирпичный завод») используется глинистое сырье списанных запасов кирпичных глин, с высоким содержанием СаО (таблица 2.1, гл. 2), то внешний вид конечной продукции (количество дефектов, геометрия кирпича), его физико–механические характеристики не отвечают требованиям ГОСТ 530–2012. В ходе анализа основных причин производства на заводе кирпича низкого качества выявлено:

- использование глинистого сырья, характеризующегося низкими технологическими свойствами;
- в производстве кирпича применяется технология пластического формования кирпича;
- подготовка сырья и формование изделий осуществляется на устаревшем технологическом оборудовании.

Вместе с тем, по результатам испытаний установлено, что

- применяемая на заводе глина относится к группе умеренно–пластичных (число пластичности 10,44), (гл. 2, таблица 2.3) и соответствует группе умереннопластичных, малочувствительных к сушке суглинков;
- ввод в состав формовочной массы добавки кальцийсодержащего отхода бурения приводит к понижению числа пластичности формовочной массы

(6,5) доказывает нецелесообразность применение в производстве кирпича метода пластического формования нецелесообразно.

В связи с вышеизложенными причинами и полученными результатами исследований, заводу в ходе реконструкции предлагается:

1 перейти на использование суглинка Бугурусланского месторождения, как сырья, удовлетворяющего требования стандартов [42, 163] к содержанию известковых включений;

2 – для производства кирпича применить технологию полусухого прессования, которая позволит производить стандартизированный кирпич, внешний вид и физико–механические свойства которого соответствуют требованиям ГОСТ 530–2012.

Учитывая отрицательное воздействие карбонатосодержащих включений в отходе бурения на качество готового изделия на полигонах ПАО «Оренбургнефть» устраиваются площадки в виде хранилищ в которых осуществляется обработка КОБ, 3 % раствором HCl.

На предварительно отведенной территории разрабатывается котлован глубиной 1–1,2 м, размером по низу 10 х 30 м, с последующим устройством по днищу и откосам геомембранного покрытия толщиной пленки 1,0 мм, в качестве изоляционного слоя с химической стойкостью к кислотам и щелочам.

Доставленный на площадку отход бурения ссыпается непосредственно в котлован хранилища с последующим его разравниванием фронтальным погрузчиком по всей площади толщиной слоя 20–30 см. Обработка отхода осуществляется методом орошения по всей площади хранилища рисунок 5.1.

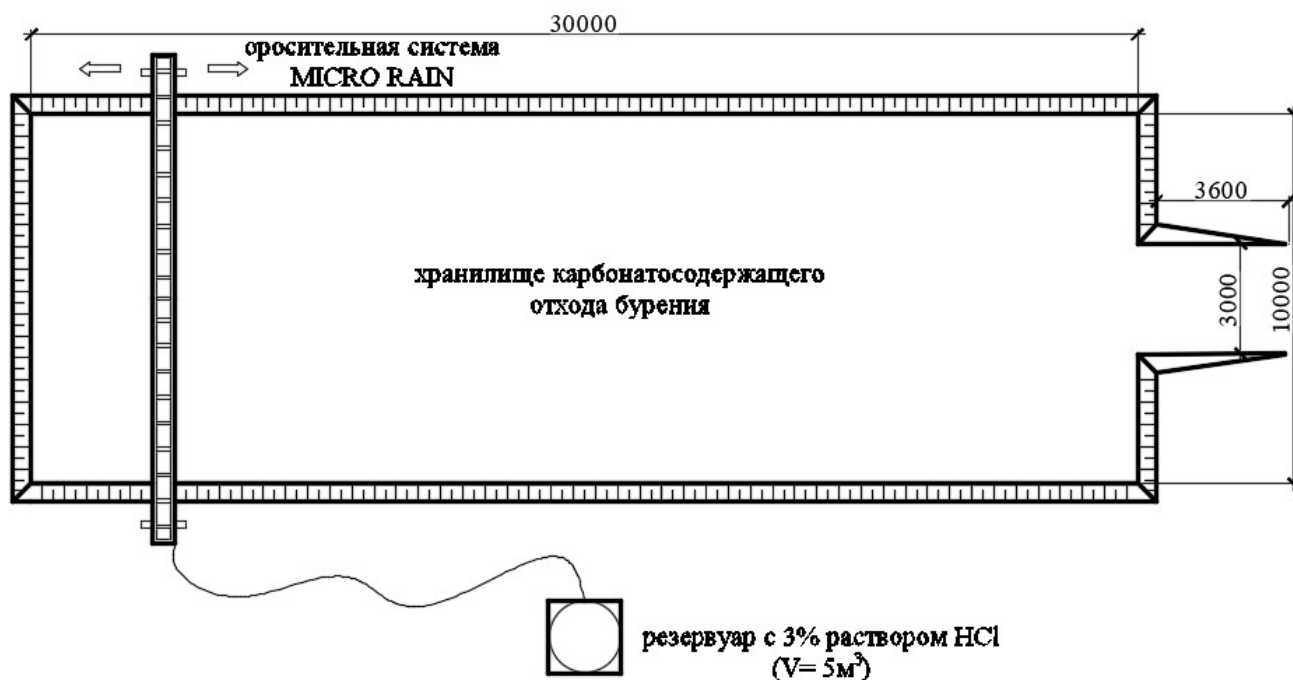


Рисунок 5.1 – Схема организации хранилища при нейтрализации КОБ

Для производства керамического кирпича методом полусухого прессования с высокими физико–механическими характеристиками, необходимо обеспечить помол сырья, с определенным гранулометрическим составом. При пластическом способе формования в условиях завода можно было достичь помола до 0,8 – 1,0 мм, за счет применения современных зарубежных валцов. Однако в случае применения суглинистого сырья и отхода бурения, характеризующегося высоким содержанием карбонатных включений, применяемой на заводе тонкости помола недостаточно. Проведенные исследования показали, что на поверхности кирпича остаются поверхностные дефекты. Согласно результатам ЗАО «ЮжНИИСтром» [120] сырье, содержащее примеси карбонатов, должно измельчаться до класса менее 0,3 мм. Достичь тонкого помола суглинка и отхода бурения, которая является также необходимой составляющей для получения однородного по влажности и гранулометрическому составу пресс–порошка и, как следствие, получению высокомарочного керамического кирпича, можно методом сухого помола.

Поскольку на обоих заводах действующее оборудование технологической линии предназначено для выпуска продукции по пластическому методу, то проведение опытно–промышленных испытаний осуществлялось в два этапа. Первоначально готовились сухие тонкодисперсные порошки для составов шихты. Сухой помол, глинистого сырья Бузулукского и Бугурусланского месторождений, и усреднённый состав минеральной части отхода бурения ПАО «Оренбургнефть», осуществлялся на измельчительно–сушильной установке УСП–С–04.55 в компании «Югстрой» (г. Бузулук).

В лабораторных условиях пресс-порошок предварительно измельченный увлажнялся до относительной влажности 9 % и засыпался в стержневой смеситель LMR–2e, где происходило окончательное усреднение по влажности и частичное уплотнение порошка, с последующим вылеживанием шихты в течение 24 часов.

Формование полупромышленной партии кирпича осуществлялось на прессе ПСУ–10 при давлении прессования 20 МПа, влажность пресс–порошка 9%. Сырец предварительно подсушивался и доставлялся на завод. Отпрессованные одинарные кирпичи размером 250×120×65 мм в количестве 100 штук имели нормальный внешний вид без видимых трещин, сколов и перепрессовки.

Сушку кирпича–сырца осуществляли в камерных сушилах в условиях кирпичного завода в интервале температур от 20 до 90 °С по режиму согласно разработанному технологическому регламенту. Обжиг проводился в туннельной печи в заводских условиях при температуре от 80 до 1000 °С в течение 56 часов. Режим обжига установлен в соответствии с технологическим регламентом работы завода (рисунок 5.2).

Результаты физико–технических свойств представлены в таблица 5.1.

Эксплуатационные свойства керамического кирпича, представленные в таблице, удовлетворяют условиям ГОСТа 530–2012.

Таблица 5.1– Результаты физико–технических свойств изделий опытной партии после обжига

№ п/п	Показатели по ГОСТ 530–2012	Значение показателей изделий опытного состава при температуре обжига 1000 °С
1	Водопоглощение, %	13,8
2	Предел прочности при сжатии, МПа	15,25
3	Предел прочности при изгибе, МПа	2,25
4	Марка по прочности	150
5	Морозостойкость, цикл	75

Физико–технические свойства заводских изделий приведены в таблица 5.2.

Таблица 5.2 – Результаты физико–технических свойств заводских изделий

№ п/п	Показатели	Значение показателей для изделий при температуре обжига 1100 °С
ООО ТД «Бузулукский кирпичный завод»		
1	Водопоглощение, %	14,0
2	Предел прочности при сжатии, МПа	12,01
3	Предел прочности при изгибе, МПа	2,13
4	Марка по прочности	100
5	Морозостойкость, цикл.	50

Проведенные физико–механические испытания керамического кирпича опытного состава, полученного в заводских условиях, подтвердили достоверность разработанных технологических принципов производства стеновых керамических материалов, на основе композиции суглинка и карбонатосодержащего отхода бурения, на основании полученных данных разработан технологический регламент (приложение 1).

Разработанная технология тонкого помола сырьевых материалов, обеспечивает получение необходимого гранулометрического состава формовочных шихт, формование изделия–сырца необходимой плотности, интенсифицирует процессы на этапе твердо– и жидкофазного спекания, получения стеновых керамических материалов с заложенными свойствами при максимальном использовании ОКОБ. При этом решаются важные экономические

задачи утилизации отхода бурения и экологической безопасности промышленных регионов.

Технологический процесс изготовления керамического кирпича, представлен на рисунке 5.2.



Рисунок 5.2 – Технологический процесс производства керамического кирпича (жирным выделено новое оборудование в существующем производственном цикле)

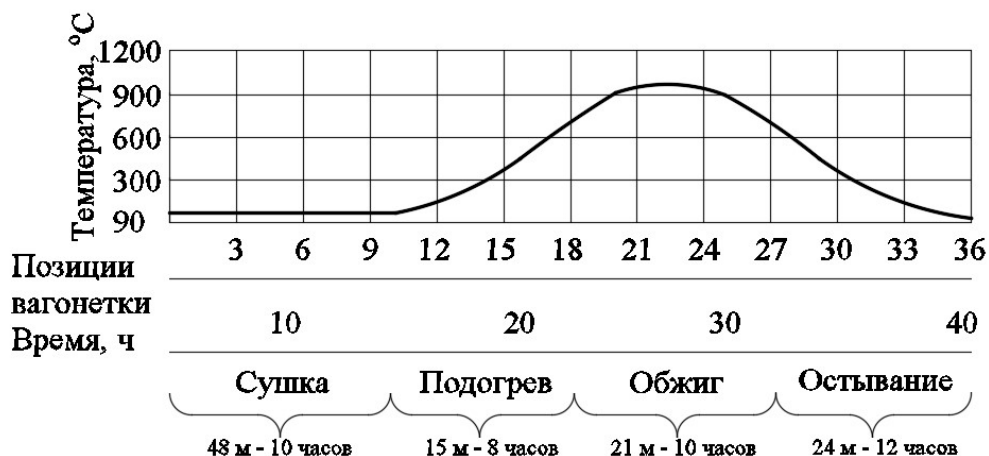


Рисунок 5.3 – Температурная кривая в двухканальной печи–сушилке

5.2 Расчет себестоимости кирпича опытного состава

5.2.1 Определение исходных компонентов для производства керамического кирпича.

Исходные параметры были приняты при расчете материального баланса производства исследуемого завода ООО ТД «Бузулукский кирпичный завод».

Затраты на сырье ($Z_{сырье}$, руб.) в соответствии с формулой

$$Z_{сырье} = C_{г\text{л}} \cdot O_{г\text{л}}, \quad (5.1)$$

где $O_{г\text{л}}$ – объем расхода глины, т/год; $O_{г\text{л}} = 13412,12$ т/год

$C_{г\text{л}}$ – стоимость глины, руб/т; $C_{г\text{л}} = 84,73$ руб/т

$$Z_{сырье} = 84,73 \cdot 13412,12 = 1136408,93 \text{ руб.}$$

Затраты на воду ($Z_{воды}$, руб) определяются по формуле

$$Z_{воды} = C_{в} \cdot O_{в}, \quad (5.2)$$

где $O_{воды}$ – объем воды на пароувлажнение, т/год;

Принимаем, $O_{воды} = 232,45$ т/год,

$$O_{воды\ об} = 250,02 \text{ т/год.}$$

$C_{воды}$ – стоимость воды, принимаем $C_{воды} = 11,59$ руб/т.

$$Z_{\text{воды}} = 11,59 \cdot 232,45 = 2694,09 \text{ руб.}$$

Для выполнения годовой программы производства керамического кирпича необходимы материально – финансовые затраты, представленные в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Материально–финансовые затраты на сырьевые компоненты

Компонент керамической смеси	Единица измерения	Цена, руб.	Годовое количество, т	Сумма, тыс. руб.
Традиционная технология				
Глинистая порода	т	84,73	13412,12	1136,41
Вода	т	11,59	232,45	24,76
ИТОГО				1161,35

Полученные данные установили, что при годовой программе 2640 тыс. кирпича по существующей заводской технологии, требуемые материальные затраты на основной компонент - глину в расчетном объеме – 13412,02 тонн и воды – 232,45 тонн. Денежные затрат на сырьевые компоненты требуются суммарно на сумму 1161,35 тыс. рублей.

Затраты на топливо ($Z_{\text{топливо}}$, руб) определяют по формуле

$$Z_{\text{топливо}} = C_{\text{газ}} \cdot V \cdot \Pi_{\text{Годовая}}, \quad (5.3)$$

где $C_{\text{газ}}$ – стоимость 1 м³ газ,

$\Pi_{\text{Годовая}}$ –производительность завода, принимаем $\Pi_{\text{Годовая}} = 2640$ тыс. шт.

V – удельный расход газа, принимаем $V = 0,46$ т/1000 шт.

$$Z_{\text{топливо}} = 3,143 \cdot 0,46 \cdot 2640 = 3816859,2 \text{ рублей}$$

Затраты на электроэнергию ($Z_{\text{эл}}$, руб.) определяют по формуле

$$Z_{\text{эл}} = b_{\text{э}} \cdot V, \quad (5.4)$$

где $C_{\text{эл}}$ – стоимость 1кВт·ч,

V – расход электро энергии, кВт·ч, принимаем $V = 59$ кВт·ч/1000шт.

$$I_{\text{э}} = 4,7 \cdot 59 \cdot 2640 = 732072 \text{ рублей}$$

Для выполнения годовой программы завода по выпуску 2640 тыс. штук кирпича был произведен расчет необходимого количества топлива и электроэнергии (таблица 5.4).

Таблица 5.4 – Расчет затрат на энергоносители

Компонент керамической смеси	Единица измерения	Цена, руб.	Годовое количество,	Сумма, тыс. руб.
Традиционная технология				
Расход природного газа	м ³	3,143	1214400	3816,86
Расход электроэнергии	кВт/ч	4,7	158400	732,1
ИТОГО				4559,76

5.2.2 Стоимость необходимых машин и оборудования с учетом амортизации и фонда заработной платы.

1. Стоимость компонентов и оборудования рассчитано в ценах 2018 года.
2. Средняя зарплата = 15000 рублей.
3. Страховые взносы = 30 %.

Стоимости всего необходимого оборудования, и амортизационных отчислений, представлен в таблица 5.5.

Таблица 5.5 – Стоимости всего необходимого оборудования, и амортизационных отчислений

Наименование оборудования	Тип, марка	Кол –во, шт.	Стоимость, тыс. руб.		Амортизационные отчисления	
			ед.	всего	норма, %	сумма, тыс. руб.
1	2	3	4	5	6	7
Экскаватор	ЭО–3323	1	5230	5230	12	627
Самосвал	КАМАЗ	4	1734,5	10555	12	126,6
Пресс для полусухого прессования керамического кирпича	ППК 1	1	1500	1500	15	225
Глинорыхлитель	СМК–496	1	500	500	15	75
Ящичный питатель	СМК–214	1	450	450	15	67,5
Пластинчатый питатель	ПЛ–20	1	198,7	198,7	15	29,81

Продолжение таблицы 5.5

1	2	3	4	5	6	7
Сито–бурат	СМ– 236М	1	400	400	15	60
Шаровая мельница	ШМ–166	1	500	500	15	75
Дезинтеграторные вальцы	СМ–431	1	690	690	15	103,5
Камневыделительные вальцы	СМ– 1198Б	1	750	750	15	112,5
Глиносмеситель с фильтрующей решеткой	СМК– 125А	1	220	220	15	33
Туннельное сушило		1	1250	1250	15	187,5
Обжиговая печь	ТК.82.130 0.3Ф	1	50000	50000	15	7500
Итого:		–	–	76297,7	–	10932,24
Инструмент, инвентарь (1% от оборудования)		–	–	762,98	10	76,3
Всего:		–	–	77060,68	–	11008,5

Средний срок эксплуатации = 10 годам. Затраты на оплату труда.

График работы 2-х сменный. Календарный фонд времени = 365 дней, нерабочих дней = 91. Номинальный фонд = 274 дня, эффективный фонд = 240 дней. Коэффициент пересчета штатной численности рабочих в списочную численность 1,14.

Годовой фонд на оплату труда по формуле

$$\text{фЗР } i = \text{ЗР}_{\text{ср.м}} \cdot C_i \cdot 12, \quad (5.6)$$

где фЗР i – годовой фонд зарплаты i -той категории работников, дн. ед.;

ЗР_{ср.м} – среднемесячная зарплата 1-го среднесписочного исполнителя, дн. ед.;

C i – списочный состав i -той категории работников, чел.

Число исполнителей рассчитывается по категориям и группам, по цехам и в целом предприятию на основе разработанного технологического регламента.

Рассчитываем по нормам обслуживания и нормам выработки явное количество основных исполнителей в цеху и профессии.

Явное число основных рабочих по нормам обслуживания определяется по формуле

$$Ч_{\text{ЯВ}} = \frac{N}{H_{\text{ОБСЛ}}} \cdot n_{\text{СМ}}, \quad (5.7)$$

где $Ч_{\text{ЯВ}}$ – явное число рабочих в сутки, чел.;

N – количество единиц оборудования, шт.;

$H_{\text{ОБСЛ}}$ – норма обслуживания, маш./чел.;

$n_{\text{СМ}}$ – количество смен.

Далее рассчитывается штатная численность

$$K_{\text{ШТ}} = Ч_{\text{ЯВ}} \cdot (n_{\text{СМ}} + 1), \quad (5.8)$$

где $K_{\text{ШТ}}$ – штатная численность в сутки, чел.;

$Ч_{\text{ЯВ}}$ – явное число рабочих в сутки, чел.;

$n_{\text{СМ}}$ – количество смен.

Списочная численность рабочих определяется по формуле

$$K_{\text{СП}} = K_{\text{ШТ}} \cdot K, \quad (5.9)$$

где $K_{\text{СП}}$ – списочная численность, чел.;

$K_{\text{ШТ}}$ – штатная численность, чел.;

K – коэффициент пересчета штатной численности в списочную.

$$K = H_{\text{НОМ}} / H_{\text{ЭФ}}, \quad (5.10)$$

где $H_{\text{НОМ}}$, $H_{\text{ЭФ}}$ – фонды рабочего времени, дн.

Штатный состав подсобных рабочих определяется по нормативам численности = 20 – 25 %, по ремонту и обслуживанию = 10 – 15 % от штатной численности.

Количество руководителей, специалистов и технического персонала принимается на основе вертикали управления.

Штатное число инженерно-технических работников = 5 – 10 % от штатной численности.

Результаты расчета численности работников всех категорий сведены в таблица 5.6.

Таблица 5.6. Расчет численности работников

Наименование категории и профессии	Явочная численность в смену, чел.	Кол-во смен в сутки $n_{см}$	Явочная численность в сутки, чел. $Ч_{яв}$	Штатная численность в сутки, чел. $Ч_{шт}$	Списочная численность, чел. $Ч_{сп}$
1. Производственные рабочие					
1.1 Основные рабочие					
Экскаваторщик	1	1	1	2	
Водитель	6	1	6	6	
Разбивщик сырья	1	2	2	6	
Дробильщик	1	2	2	6	
Приготовитель масс	1	2	2	6	
Формовщик	1	2	2	6	
Оператор на автомате укладчике	1	2	2	6	
Браковщица	1	2	2	6	
Сушильщик	1	2	2	6	
Обжигальщик	1	2	2	6	
Укладчик кирпича	1	2	1	3	
Итого	16	20	24	59	67
1.2 Вспомогательные рабочие					
Подсобные рабочие	13	—	—	—	—
Обслуживающие оборудования	7	—	—	—	—
Итого	20	—	—	—	—
Итого	87	—	—	—	—
2. Технические исполнители	4	—	—	—	—
3. Управленческий персонал	5	—	—	—	—
Всего работников	96	—	—	—	—

ФЗП основных производственных рабочих = $17000 \cdot 67 \cdot 12 = 13668$ тыс. рублей.

ФЗП вспомогательных рабочих = $8000 \cdot 20 \cdot 12 = 1920$ тыс. рублей.

ФЗП Руководителей, специалистов, административно–управленческого персонала = $19000 \cdot 9 \cdot 12 = 2052$ тыс. рублей.

Годовые затраты на оплату труда работников составят 17640 тыс. руб., страховые взносы (30%) – 5292 тыс. руб. Всего фонд заработной платы составил 22932 тыс. рублей.

5.3.3 Расчет себестоимости керамического кирпича опытного состава на основании ОКОБ.

Затраты на сырье ($Z_{сырье}$, руб) с учетом применения ОКОБ определяются по формуле 5.3.

где $O_{гил}$ – расход глины, т/год; $O_{гил} = 7123,72$ т/год;

$C_{гил}$ – стоимость глины, руб/т; $C_{гил} = 84,74$ руб/т

$O_{бш}$ – расход ОКОБ, т/год; $O_{бш} = 3738,87$ т/год;

$C_{бш}$ – стоимость ОКОБ, руб/т; $C_{бш} = 15,89$ руб/т

$Z_{сырье} = 84,74 \cdot 7123,72 + 15,89 \cdot 3738,87 = 663074,67$ руб.

Затраты на воду ($Z_{воды}$, руб.) определяются по формуле 5.4.

По технологии на основе ОКОБ

$Z_{воды} = 10,59 \cdot 250,02 = 2647,71$ руб.

Исходные данные и результаты расчетов сведены в таблица 5.7.

Таблица 5.7 – Материально–финансовые затраты на сырьевые компоненты

Компонент керамической смеси	Единица измерения	Цена, руб.	Годовое количество, т	Сумма, тыс. руб.
Технология на основе ОКОБ				
Глинистая порода	т	84,74	7123,72	603,66
Обработанный отход бурения	т	15,89	3738,87	59,41
Вода	т	10,59	250,02	26,48
Итого				689,55

Полученные данные установили, что на основании технологии с применением ОКОБ, затрат на ОКОБ – 3738,87 тонн, суглинка в объеме – 7123,72 тонн и воды – 250,02 тонн. Затраты составляют – 689,55 тыс. рублей. Сравнивая данные показатели по отношению к исходной технологии (таблица 5.4) выявлен экономический эффект по расходам на сырье в сумме = 471,8 тыс. руб.

Затраты на топливо ($Z_{\text{топливо}}$, руб.) определяют по формуле 5.5.

$$Z_{\text{топливо}} = 3,143 \cdot 0,39 \cdot 2640 = 3236032,8 \text{ рублей}$$

Затраты на электроэнергию ($Z_{\text{энергия}}$, руб.) определяют по формуле 5.6.

$$Z_{\text{энергия}} = 4,69 \cdot 60 \cdot 2640 = 742896 \text{ рублей}$$

Для оценки затрат на годовую производительность завода 2640 тыс. штук кирпича был проведен расчет потребления топлива и электроэнергии. Результаты приведены в таблица 5.8.

Таблица 5.8 – Расчет затрат на энергоносители

Компонент керамической смеси	Единица измерения	Цена, руб.	Годовое количество,	Сумма, тыс. руб.
Технология на основе ОКОБ				
Расход природного газа	м ³	3,143	1029600	3236,03
Расход электроэнергии	кВт/ч	4,69	158400	742,9
ИТОГО				3978,93

При использовании обработанного отхода бурения снижается температура обжига на 50 – 70 °С, сокращаются затраты на природный газ на 10–15%.

Экономический эффект по энергоносителям по сравнению с традиционной технологией (таблица 5.9) составляет 580,83 тыс. рублей.

Общепроизводственные расходы, за исследуемый период:

$$I_{\text{цроз.}} = 1266,2 \text{ тыс. руб; } I_{\text{хоз.}} = 841,6 \text{ тыс. руб; } I_{\text{брак}} = 32,2 \text{ тыс. руб.}$$

Структура себестоимости показывает долю каждой статьи затрат в общей себестоимости на основании традиционной технологии и технологии на основе ОКОБ, представлена в таблица 5.9 и на рисунке – 5.4, 5.5.

Таблица 5.9 – Структура себестоимости по традиционной технологии и с применением ОКОБ

Показатель	Издержки производства, тыс. руб./год		Удельные затраты, руб./1000 шт		Отклонения, %
	традиционная технология	технология на основе ОКОБ	традиционная технология	технология на основе ОКОБ	
Глинистое сырье	1136,59	603,66	430,53	22,5	- 2,3
Отход бурения (КОБ)	–	59,41	–	228,66	–
Вода	24,76	26,48	9,38	10,03	–
Топливо	3816,86	3236,03	1445,78	1225,8	- 1,9
Энергия	742,9	742,9	281,4	281,4	+ 0,2
Фонд заработной платы	13668	13668	5177,3	5177,3	–
Общепроизводственные расходы	1266,2	1266,2	479,62	479,62	–
Общехозяйственные расходы	841,6	841,6	318,78	318,78	–
Потери от брака	32,2	32,2	12,2	12,2	–
Себестоимость	21529,14	20476,48	8154,99	7756,29	

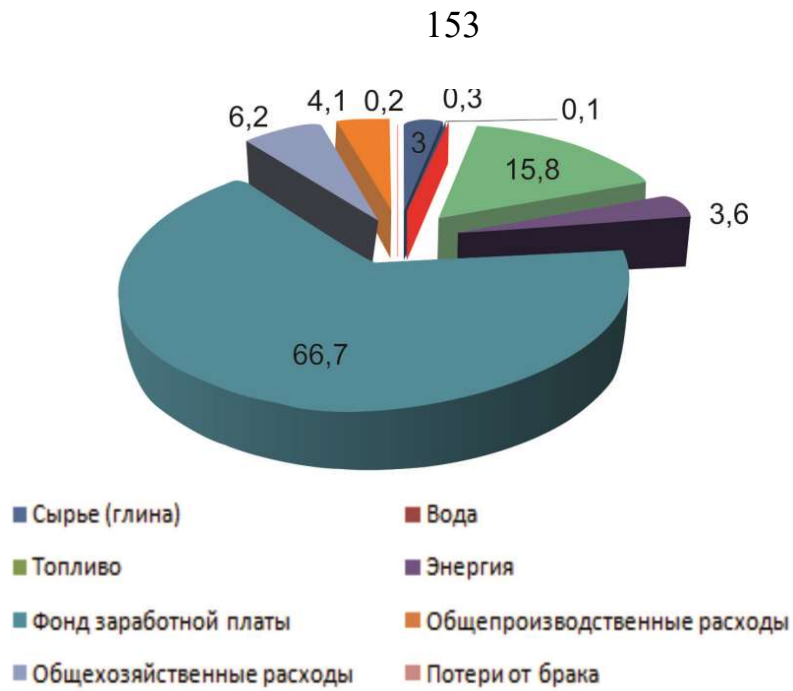


Рисунок 5.4 – Структура себестоимости керамического кирпича по технологии на основе карбонатосодержащего отхода бурения (ОКОБ), %

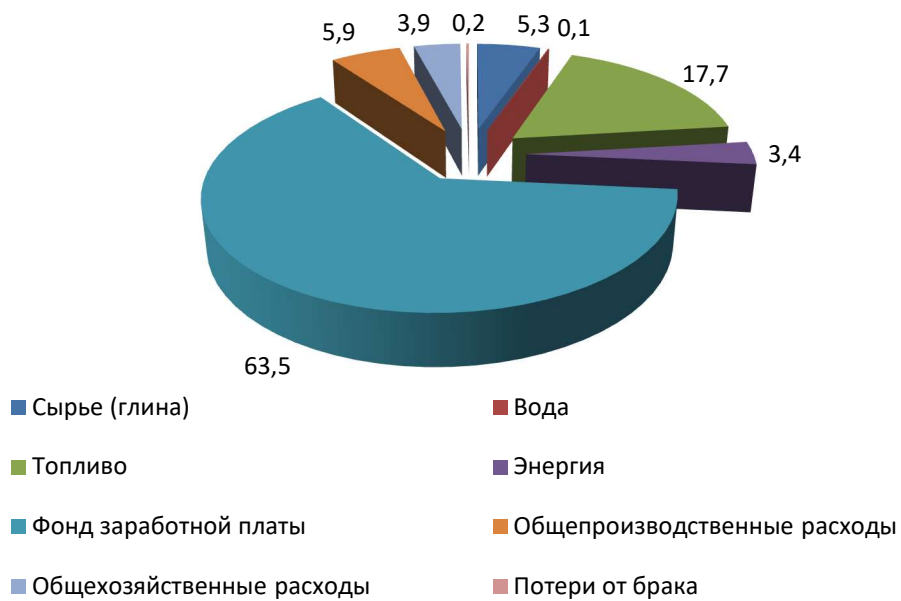


Рисунок 5.5 – Структура себестоимости керамического кирпича по традиционной технологии

Сравнивая затраты на сырье и энергоноситель при различных технологических схемах производства, установлена экономия затрат на 4 %. Анализ структуры затрат на сырьевые компоненты и энергоносители представлен в таблица 5.10.

Таблица 5.10 – Сравнительный анализ структуры затрат кирпича опытного состава на сырьевые компоненты и энергоносители

Статьи затрат	Удельный вес, %		Изменение структуры, %
	технология на основе ОКОБ	традиционная технология	
Сырье (суглинок)	3,0	5,3	– 2,3
Сырье (ОКОБ)	0,3	–	–
Вода	0,1	0,1	–
Топливо	15,8	17,7	– 1,9
Энергия	3,6	3,4	+ 0,2
Отклонение затрат, %			– 4

Таким образом, себестоимость 1000 шт. кирпича по внедряемой технологии на основании обработанного карбонатосодержащего отхода бурения уменьшится на 398,7 тыс. рублей в год и составит 7756,29 тыс. рублей.

Себестоимость кирпича на основании обработанного карбонатосодержащего отхода бурения = 7,76 рублей (себестоимость керамического кирпича традиционной технологии составляет 8,16 руб.), таким образом экономия 1 шт. кирпича составляет 40 копеек.

5.3 Экономическая эффективность производства керамического кирпича с учетом диверсификации природоохранных мероприятий

Защита окружающей среды имеет под собой комплекс мероприятий по сохранности, рациональному использованию и восполнение природных ресурсов. К данным мероприятиям относится технологическая утилизация многотонажных промышленных отходов (шламов).

Сущность достижения эффекта по вторичному применению отходов бурения суммируется из следующих показателей:

– прямая утилизация отходов нефтяной промышленности (в данном случае рассматривается отход бурения) полученных в результате бурения добывающих скважин;

– рассмотрение положительных факторов от повторного использования многотонажного отхода бурения, как замена природного компонента (глины) в технологии производстве керамического кирпича.

Стоимость оплаты за размещения отходов на сельхоз угодьях.

Стоимость оплаты напрямую зависит от класса опасности отхода, их объема и от территории складирования. При условии что количество укладываемых отходов по критериям находятся в рамках утвержденных значений, то оплата ($P_{отх, руб.}$) рассчитывается по формуле

$$P_{отх.} = C_{к.отх.} \cdot МФ_{к.отх.}, \quad (5.25)$$

где $C_{к.отх.}$ – ставка оплаты за 1 м³ техногенного продукта, если количество отходов находится в пределах лимита;

$МФ_{к.отх.}$ – фактический объем отходов, м³. $МФ_{к.отх.} = 135000$ м³ (таблица 3.11)

$$C_{к.отх} = B_{к.отх.} \cdot K_э, \quad (5.26)$$

где $B_{к.отх.}$ – общероссийская ставка за размещение отходов (отход бурения 3 класс опасности) в рамках лимита, $B_{к.отх} = 497$ руб./т (1093,4 руб/м³)

$K_э$ – коэффициент экологической ситуации и экологической значимости почв в регионе (Оренбургская область – 1,7).

Определим плату за размещения отходов на одно нефтяное предприятие:

$$C_{к.отх} = 1093,4 \cdot 1,7 = 1858,78 \text{ руб/м}^3$$

$$P_{отх.} = 1858,78 \cdot 135000 = 250935,3 \text{ тыс. руб/м}^3$$

При этом наряду с хранением отхода в специально устраиваемых шламовых амбарах нефтяные предприятия, несет затраты на осуществление утилизации отходов, осуществляя оплату привлекаемым специализированным предприятиям на договорной основе за предоставляемые услуги.

Стоимость оплаты за оказанные услуги составляет в среднем на 1 скважину 297 000 рублей (таблица 5.11).

Таблица 5.11 Затраты предприятия по утилизации отходов бурения

Вид работ	Образование (среднее, с 1 скважины)	Стоимость 1 м ³	Стоимость услуги, на 1 скважину, тыс. руб.
Извлечение, транспортировка, очистка ОБ, м ³	900	700	630
Обезвреживание ОБ в соответствии с ТУ, м ³		1500	1 350
В среднем на одно предприятие приходится 150 скважин, м ³	135000	2200	297 000

Таким образом, с учетом годовой программы кирпичного завода по новой технологии на основе ОКОБ – потребность отхода бурения – 3738,87 т. в год.

Отсюда, годовая экономическая эффект нефтяного предприятия составит 15175251 руб. на одну скважину, в том числе:

- экономия от утилизации отходов в сумме 8225514 рублей ($3738,87 \cdot 2200$);
- экономия от снижения платы за размещения отходов – 6949737 рублей ($3738,87 \cdot 1858,78$).

По полученным экономическим расчетам готовая эффективность кирпичного завода от внедрения новой технологии составит 1052,63 тыс. рублей, данная возможность достигается за счет экономии на природном сырье и энергоносителях. Суммарный годовой экономический эффект составит 16227881 рублей.

Технико–экономические показатели актуальности новой технологии выпуска рядового керамического кирпича, на основе обработанного карбонатосодержащего отхода бурения, представлены в таблица 5.12.

Таблица 5.12. Технико–экономические показатели производства кирпича

№ п/п	Показатели	Ед. изм.	Традиционная технология	Технология на основе ОКОБ
Натуральные показатели				
1	Масса кирпича, всего	т/год	9266,4	7524
2	Масса глины, всего	т/год	13412,02	7123,72
3	Масса ОКОБ, всего	т/год	–	3738,87
Стоимостные показатели				
1	Материально–финансовые затраты	тыс. руб.	1161,35	689,55
2	Затраты на энергоносители	тыс. руб.	4559,76	3978,93
3	Эффект предприятия от снижения себестоимости	тыс. руб.	1052,63	
4	Экономический эффект нефтяного предприятий от утилизации отходов с 1 скважины	тыс. руб.	8225,514	
5	Экологический эффект нефтяных предприятий от снижения платы за размещение отходов с 1 скважины	тыс. руб.	6949,737	
Региональный показатель				
1	Объем ОКОБ в Оренбургской области, в среднем	т/год	322000	
2	Предполагаемая цена реализации ОКОБ	руб./т.	15,89	
3	Экономический эффект от реализации отходов (сумма налога на прибыль – 20%)	тыс. руб.	1023,316	

5.4 Выводы по главе

1. Согласно материального баланса производства, установлена масса выпускаемого кирпича в тоннах по традиционной технологии 9266,4 т/год, а по технологии на основе ОКОБ – 7524 т/год, т.е. меньше на 1742,4 т/год. Масса глины, поступающей в глинозапасник по традиционной технологии – 13412,02 т/год, а по технологии на основе ОКОБ – 7123,72 т/год, экономия природного сырья составит 6288,3 т/год.

2. Анализ финансовых затрат на сырьевые компоненты показал, что при новой технологии производства экономия затрат по сырьевым компонентам составит – 471,8 тыс. руб.

3. Использование ОКОБ позволяет снизить температуру обжига на 50 – 100 °С, что определяет сокращение затрат на природный газ на 10 – 15 %. Экономия энергоносителей по технологии, основанной на применении ОКОБ, по сравнению с традиционной технологией, составляет 580,83 тыс. рублей в год.

4. Анализ сравнения затрат при разных технологиях производства кирпича, выявил экономию – 4 %, в сумме 398,7 тыс. рублей в год. Себестоимость единицы керамического кирпича по новой технологии согласно выполненного расчета составит 7,76 рублей.

5. Годовой экономический эффект кирпичного завода составит 1052,63 тыс. рублей, за счет снижения себестоимости продукции в результате экономии природного сырья и энергоносителей. Годовой экономический эффект нефтяного предприятия составит 15175,251 тыс. руб. на одну скважину.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1 Установлено, что карбонатные породы в минеральной составляющей ОБ ($\text{CaO} = 43,6 \%$) представлены доломитом и полиморфной разновидностью кальцита – арагонитом в виде игольчатых кристаллов, собранных в тонкозернистые агрегаты. Динамика изменения сушильных и обжиговых свойств, структурно-фазовые превращения в интервале $900 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ определяют ОБ как легкоплавкое сырье (огнеупорность $1275 \text{ }^\circ\text{C}$) с расширенным интервалом спекания до $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Для активации технологических свойств ОБ и суглинков необходимо разработать комплекс технологических приемов и режимов.

2 Установленная эффективность совместного помола суглинка с добавкой КОБ в течение 120 минут обеспечивает модификацию гранулометрии сырья, рост числа пластичности масс в $1,8 - 2,0$ раза, увеличение прочности сырца на $9,6 - 10,5 \%$ и его стойкость к деформациям на переделах сушки и обжига, что обеспечивает улучшенные показателями изделий опытных составов по отношению к заводским изделиям: снижено водопоглощение на $3,3 \%$, увеличен предел прочности при сжатии МПа от $6,6$ до $14,6 \%$.

3 Разработанные патентозащищенные составы и энергосберегающие технологические режимы производства керамического кирпича методом полусухого прессования, позволяют по сравнению с действующим заводом: снизить максимальную температуру сушки со 120 до $90 \text{ }^\circ\text{C}$ и продолжительность выдержки при t_{max} с $4,0$ часов до $3,5$ часов, температуру обжига - на $50 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой при t_{max} $4,0$ часа, вместо $4,5$ и обеспечивают получение керамического кирпича М125 и М150.

4 Разработанная методика обработки карбонатсодержащих отходов бурения непосредственно на амбаровых площадках 3% раствором HCl обеспечивает безопасное для людей и окружающей среды химическое разрушение структуры арагонита, доломита с выделением углекислого газа, воды

и образованием CaCl_2 , который плавится в интервале $t = 772 - 782 \text{ }^\circ\text{C}$, интенсифицируя процессы фазо- и структурообразования керамического кирпича. Полученные аналитические выражения доказывают целесообразность получения по разработанным режимам ресурсо – и энергосберегающей технологии керамического кирпича с содержанием ОКОБ в шихте до 40 %, структура которого определяет функциональные характеристики, удовлетворяющие требованиям ГОСТ 530-2012.

5 Выявлено влияние содержания ОКОБ в композиции с суглинком на изменение структуры изделий и морозостойкость. Установлена однородность синтезированной структуры кирпича при добавке ОКОБ в количестве 35 - 40 % на мезоуровне и отсутствие в ней пор размером свыше 20 мкм. Объемы безопасной и опасной групп пор близки друг к другу, а переходная пористость изменяется в пределах 5 – 6 %. Это свидетельствует о достаточно развитой поровой фазе, что облегчает миграцию влаги в керамическом черепке в резервные поры, обеспечивая снижение напряжений, способных привести к разрушению материала при его эксплуатации в естественных условиях, и определяет получение керамического морозостойкого кирпича марки F75 при $K_n \leq 0,6$.

6 Установлена последовательность основных структурно-фазовых превращений, происходящих в керамическом изделии на основе суглинка с добавкой 35 - 40 % ОКОБ при обжиге: разрушение структуры исходного сырья → образование первоначального расплава из глинистых веществ и легкоплавких частиц ОКОБ → появление упрочняющих фаз анортитоподобных новообразований → формирование омоноличенной структуры керамики с частичным заполнением пор образовавшейся стеклофазой. Легкоплавкая глинистая оболочка на поверхности каждой частицы ОКОБ оплавляется, фрагментарно агрегируя зерна массы и определяя точечный характер спекания частиц пресс-порошка.

7 Выявленные в структуре синтезированного керамического композита кальцийсодержащие кристаллические новообразования: анортит $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_8]$, геденбергит $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, твердые растворы сложного состава с волластонитовой структурой $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,41}\text{Fe}_{0,59})\cdot[\text{Si}_2\text{O}_6]$ обуславливают увеличение механической прочности кирпича. Геденбергит образуется вследствие изоморфного замещения в силикатах кальция Ca^{2+} ионами Fe^{2+} , Mg^{2+} из расплавов. Формирование анортита происходит по двум схемам: в результате перекристаллизации полевых шпатов и частичного замещения атомов кремния атомами алюминия, и, при избыточном содержании CaO в шихте, кристаллизацией продукта взаимодействия метакаолинита с CaO . Установленное формирование на оплавленных поверхностях гранул спутанно-волоконистых агрегатов, в которых длина волокон изменяется от десятых долей до 1—2 мм, подтверждает образование анортита.

8 Результатами промышленной апробации доказано, что диапазон дозировки ОКОБ 35-40 % и разработанные технологические режимы и приемы обеспечивают в процессе термической обработки изделия-сырца при $t_{\text{обж}}=1050$ °С формирование структуры и фазового состава керамического кирпича, физико-механические свойства которого соответствуют ГОСТ 530-2012. Объем затрат на производство керамического кирпича на основе суглинков и техногенных карбонатосодержащих отходов бурения по разработанной технологии позволяют снизить себестоимость 1 шт. кирпича до 7,76 рублей, в результате годовой экономический эффект кирпичного завода составит 1052,63 тыс. рублей.

Результаты проведенных исследований рекомендуются к использованию в проектных конструкторско-технологических организациях, связанных с проектированием новых заводов по производству керамического кирпича или при реконструкции действующих предприятий, а также на действующих заводах по производству керамических стеновых изделий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты научных исследований влияния КОБ в композиции с легкоплавким суглинком на фазо– и структурообразование в условиях низкотемпературного синтеза, свойства керамического кирпича, предназначенного для устройства конструкций стен зданий и сооружений. В результате обработки карбонатосодержащего отхода бурения 3 % раствором HCl, оптимизации составов формовочных масс, технологических параметров последующего полусухого прессования, сушки и обжига достигается формирование кристаллических анортито– и волластонитоподобных новообразований, жидкой фазы, что обеспечивает получение керамического кирпича, отвечающего требованиям ГОСТ 530–2012: марка по прочности М 125–150, плотность 1600–1900 кг/м³, водопоглощение 12–14 %, морозостойкостью F75.

Перспективы дальнейшей разработки темы являются исследования получения декоративного керамического кирпича на основе композиции глинистого сырья–суглинка и обработанного карбонатосодержащего отхода бурения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Семенов, А.А. Состояние российского рынка керамических стеновых материалов / А.А. Семенов // Строительные материалы. – 2016. – № 8. – С. 9–12.
2. Семенов, А.А. Итоги развития строительного комплекса и промышленности строительных материалов в 2013 г. / А.А. Семенов // Строительные материалы. – 2014. – № 2. – С. 81–83.
3. Кулик, А.А. Сколько стоит кирпичный завод? Факторы, влияющие на стоимость кирпичного завода / А.А. Кулик // Строительные материалы: Бизнес. – 2006. – №7. – С. 7–9.
4. Коляда, С.В. Перспективы развития производства строительных материалов в России до 2020 г. / С.В. Коляда // Строительные материалы. – 2009. – № 8. – С. 4–7.
5. Гуров, Н.Г. Расширение сырьевой базы для производства стеновой керамики / Н.Г. Гуров, Л.В. Котлярова, Н.Н. Иванов // Строительные материалы. – 2007. – № 4. – С. 41–45.
6. Буткевич, Г.Р. Посткризисный этап развития промышленности нерудных строительных материалов / Г.Р. Буткевич // Строительные материалы. – 2012. – № 2. – С. 21–23.
7. Ревва, И.Б. Технологические способы регулирования поведения керамических масс в сушке / И.Б. Ревва, Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков // Строительные материалы. – 2005. – №2. – С. 56–58.
8. Лотов, В.А. Регулирование формовочных и сушильных свойств глиняных масс при производстве керамического кирпича // Строительные материалы: Наука. – 2005. – №5. – С. 10–13.
9. Салахов, А.М. Повышение прочности изделий строительной керамики: от теории к практике / А.М. Салахов, Л.Р. Тагиров, Р.А. Салахова, Г.Р. Фасеева, А.И.

Хацринов // Вестник Казанского технологического университета – 2012. – №5. – С. 18–21.

10. Mukhopadhyay T.K., Prasad S.D., Dan T.K. Study on Improvement of Thermomechanical Properties of Red Clay Wares with Addition of Wollastonite // Research and Industry. – 1995. – v. 40. – №4. – P. 306–310.

11. Котляр, В.Д. Технологические особенности опок как сырья для стеновой керамики / В.Д. Котляр, К.А. Лапунова // Известия вузов. Строительство. – «НГАСУ». – 2009. – № 11–12. – С. 25–31.

12. Верещагин, В.И. Моделирование структуры и оценки прочности строительной керамики из грубозернистых масс / В.И. Верещагин, А.Д. Щильцина, Ю.В. Селиванов // Строительные материалы. – 2007. – №6. – С. 65–68.

13. Котляр, В.Д., Устинов, А.В., Эффективная стеновая керамика на основе опок и отходов углеобогащения / В.Д. Котляр, А.В. Устинов // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» №3. – 2013.

14. Верещагин, В.И. Облицовочная строительная керамика на основе диопсида / В.И. Верещагин, А.Б. Бурученков, В.К. Меньшикова // Вестник «ТГАСУ». – 2011. – № 3. – С. 145–152.

15. Die Mahltrocknungsanlage der Firma Röben Klinkerwerke in Bannberscheid für qualitative hochwertigegel // Ziegelindustrie international. – 1988. – № 9. – P. 436–439.

16. Роговой, М.И. Технология искусственных пористых заполнителей и керамики / М.И. Роговой. – Москва: Стройиздат. - 1974. – 315 с.

17. Женжурист, И.А. Об особенностях формирования керамического черепка из пресс-порошков пылеватого суглинка / И.А. Женжурист. // Строительные материалы. – 2000. – № 6. – С. 26–28.

18. Лемешев, В.Г. Утилизация техногенных продуктов в производстве керамических строительных материалов / В.Г. Лемешев, С.В. Петров, О.В. Лемешев // Стекло и керамика. – 2001. – №3. – С. 17–20.

19. Пирогов Н.Л., Сушон С.П., Завалко А.Г. Вторичные ресурсы: эффективность, опыт, перспективы. – Москва: Экономика. - 1987. – 199 с.

20. Зубехин, А.П. Решение экологической проблемы утилизации отходов очистки шахтных вод / А.П. Зубехин, Н.Д. Яценко, В.П. Ратькова, С.П. Голованова // Изв. вузов. Сев. Кавк. регион. Техн. науки. – 1998. – №4. – С. 85–87.

21. Yatsenko, N.D. An efficient technology for production of faience articles using calcium-containing waste / N.D. Yatsenko, A.P.Zubekhin, S.P.Golovanova, V.P.Rat'kova, N.A.Vil'bitskaya // Glass and Ceramics. –1999. –Т. 56. – № 9–10. – P. 271–273.

22. Yatsenko, N.D. Use of slime waste from nuclear power plants in a system for chemical purification of water / N.D. Yatsenko, V.P. Rat'kova // Glass and Ceramics.– 2002. Т. 59. № 7–8. – P. 245–247.

23. Активационное диспергирование глинистого сырья в технологии строительной керамики / Н.Н. Круглицкий, Б.В. Лобанов, В.В. Кузьмович, Л.Д. Зинченко // Известия СО АН СССР. Сер.хим. наук. 1983. – Вып. 6, № 14. – С. 26–30.

24. Физико–химические и технологические основы механической активации сырья в технологии строительной керамики / А.Ю. Третинник [и др.] // X IBAUSI. – Weimar. – DDR. – 1988. – С. 26–28.

25. Гуров, Н.Г. Подготовка керамической массы на основе закарбонированного лессовидного суглинка / Н.Г. Гуров, А.А. Наумов, Н.Н. Иванов // Строительные материалы. – 2010. – № 7. – С. 42–45.

26. Кара–сал, Б. К. Интенсификация спекания легкоплавких глинистых пород с изменением параметров среды обжига / Б. К. Кара–сал // Стекло и керамика. –2007. – № 3. – С. 14–16.

27. Ашмарин, А.Г., Власов А.С. Цеолитсодержащие глинистые породы как сырье для производства керамических стеновых материалов / А.Г. Ашмарин, А.С. Власов // Строительные материалы. – 2005. – № 2. – С. 52–53.

28. Корнилов, А.В. Причины различного влияния известковых глин на прочностные свойства керамики / Стекло и керамика. – 2005. – №12 – С. 30–32.

29. Салахов, А.М. Энергоэффективные керамические стеновые материалы из нетрадиционного сырья / А.М. Салахов, В.Н. Геращенко, Р.А. Салахова, В.П. Морозов, Р.Р. Кабиров // Строительные материалы. – 2012. – №11 – С. 9–12.

30. Мелешко, В.Ю., Якимчук Н.В., Селенский В.А. Трепельномергелистое глинистое сырьё (Брянская обл.) / В.Ю. Мелешко // Строительные материалы. 2012. – № 5. – С. 41–43.

31. Гудков, Ю.В., Бурмистров В.Н. Пути повышения эффективности производства изделий стеновой керамики / Ю.В. Гудков // Строительные материалы. – 2005. – № 2. – С. 14–15.

32. Щукина, Л.П., Любова Е.В., Билан И.В., Картаевенко М.Ф., Использование техногенных отходов для получения лицевого керамического кирпича / Л.П. Щукина // Строительные материалы. 2010. – № 4. – С. 28 – 30.

33. Соколов, Я.И. Клинкер и его производство. / Я.И. Соколов. – Москва: Изд. Гушосдора, 1937. – 104 с.

34. Сайбулатов, С.С. Производственный опыт улучшения качества керамического кирпича полусухого прессования / С.С. Сайбулатов // Строительные материалы. – 2000. – № 6. – С. 12–13.

35. Гудков, Ю.В. Пути повышения эффективности производства изделий стеновой керамики / Ю.В. Гудков, В.Н. Бурмистров // Строительные материалы. – 2005. – № 2. – С. 14–15.

36. Прокофьева, В.В., Багаутдинов З.В. Строительные материалы на основе силикатов магния / В.В. Прокофьева. – Санкт–Петербург: Стройиздат. - 2000. – 200 с.

37. Боженков, П.И. Комплексное использование минерального сырья и экология / П.И. Боженков. – Москва: АСВ. - 1994. – 263 с.

38. Салахов, А. М. Ультразвуковая обработка как способ механической активации керамического сырья / А.М. Салахов, В. П. Морозов, Р. А. Салахова // Вестник Казанского технологического университета – 2013. – №12. – С. 88–91.
39. Гурьева, В.А., Помазкин, В.А., Редько, Л.Т. Патент № 2382746 (RU). Способ получения строительной керамики / В.А. Гурьева, В.А. Помазкин, Л.Т. Редько. Опубл. 2010. Москва: Бюл. № 6. – С. 3.
40. Столбоушкин, А.Ю., Влияние добавок волластонита на формирование структуры керамических материалов из техногенного и природного сырья / А.Ю. Столбоушкин // Строительные материалы. – 2014. – № 8. – С. 13–17.
41. Кондратенко, В. А. Проблемы кирпичного производства и способы их решения / В.А. Кондратенко, Пешков В.Н., Следнев Д.В. // Строительные материалы. – 2002. – № 3. – С. 43–45.
42. Стороженко, Г.И. Опыт работы кирпичных заводов полусухого прессования с эффективной массоподготовкой глинистого сырья / Г.И. Стороженко, Г.В. Болдырев // Строительные материалы. – 2011. – № 2. – С. 3–4.
43. Бондарюк, А.Г. Стеновая керамика на основе опоковидных кремнисто-карбонатных пород и искусственных кремнистокарбонатных композиций / А.Г. Бондарюк, В.Д. Котляр // Строительные материалы. – 2010. – № 7. – С. 18–23.
44. Корнилов, А.В. Причины различного влияния известковых глин на прочностные свойства керамики / Стекло и керамика. – 2005. – №12 – С. 30–32.
45. Liu Hok – Shing, Chen Hung – Wen. Crystallization of Wollastonite (β -CaSiO₃) in the CaO–SiO₂ – (Ca, Na, Al) Silicates Ceramic System // Today,s Technol. Mining and Met.Ind: Pap. MMIJ / IMM Joint Symp. – London, 1989. – P. 617 – 623.
46. Leitner A. Der «Warmblok», einneuerziegel in Österreich //Die Ziegelindustrie. – 1970. – 19 / 20 / – P. 409–419.
47. Бакунов, В.С., Многофункциональный керамический строительный материал – керпен / В.С. Бакунов, В.А. Кочетков, А.В. Надденный, Б.С. Черепанов, Е.М. Шелков // Строительные материалы. – 2004. – № 11. – С. 10 – 11.

48. Деревянко, В.Н. Структура и свойства керамического кирпича, модифицированного техногенными минеральными системами / В.Н. Деревянко, Гришко А.Н., Вечер Ю.Н. – Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури, 2016. – №7. – С 56–58.

49. Корнилов, А.В. Получение пустотелого пористого кирпича из минерального сырья Республики Татарстан / А.В. Корнилов, А.Ф. Шамеев // Строительные материалы. – 2008. – №6. – С.23–25.

50. Болдырев, А.С., Добужинский В.И., Рекитар Я.А. Технический прогресс в промышленности строительных материалов / А.С. Болдырев. – Москва: Стройиздат. - 1980. – 399 с.

51. Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Фазовые превращения при обжиге легкоплавких глин // Материаловедение. - 2007. - №8. - С. 35–41.

52. Павлов, В.Ф. Исследование реакций, протекающих при обжиге масс на основе каолиновых глин с добавкой карбонатов кальция, натрия, калия. // Тр. инта НИИСтройкерамики, 1981. Вып. 46. С. 53–75.

53. Яценко, Н.Д. Использование шламовых отходов химводочисток различных ТЭС и АЭС России, как керамических плавней / Н.Д. Яценко, А.А. Мадоян, А.В. Нубарьян, В.П. Ратькова // Экология строительства и эксплуатации зданий и сооружений: тез. докл. Российско–Ирландского научн.–техн. семинара. – Москва, 1997. – С. 101–104.

54. Чумаченко, Н.Г. Отходы карбонатных пород – перспективное сырье для широкой номенклатуры строительных материалов / Н.Г. Чумаченко, В.В. Тюрников, Е.В. Петрова, Д.В. Хайруллова // Молодой ученый. – Бузулук, 2016. № 10–6 (114) – С. 143–146.

55. Павлов В.Ф. Влияние щелочных, щелочноземельных окислов и их смесей на изменение вязкости керамических масс при их обжиге // Тр. НИИ Стройкерамики. – Москва, 1973. – №38. – С. 20–26.

56. Шароватов, А.А. Малоусадочные керамические плитки из карбонатно – суглинистой шихты / А.А. Шароватов, Т.С. Баландина // Стекло и керамика. - 1981. – №11. – С.17–19.

57. Батынова, А.А. Технология производства материалов на основе активированного шлака и глин / А.А. Батынова, Р.В. Тарасов, Л.В. Макарова // Современные научные исследования и инновации. Москва. – 2015. – № 1 – С. 20–26.

58. Кочан, И.С. Малоусадочные плитки с использованием кальций содержащих пород / И.С. Кочан, Е.М. Дятлова // Стекло и керамика. – 1990. – №12. – С. 4–6.

59. Yatsenko, N.D. Low–shrinkage ceramic tiles/ N.D. Yatsenko, A.P. Zubekhin, V.P. Rat'kova //Glass and Ceramics. –1998.–Т. 55. – № 7–8. –С. 255–257.

60. Гальперина, М.К. Необогащенные волластонитовые породы для производства керамических плиток / М.К. Гальперина // Стекло и керамика. – 1987. – №10. – С. 17–19.

61. Салахов, Р.М. Влияние карбонатсодержащих пород на свойства керамических материалов. / Р.М. Салахов, Г. Р. Фасеева, А. М. Салахов, Р. М. Нафиков, А. И. Хацринов // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №20. – С. 230–236.

62. Яценко, Н.Д. Влияние СаО на структуру и фазовый состав керамической облицовочной плитки / Н.Д. Яценко, А.П. Зубехин, В.П. Ратькова // Материалы Междунар. науч.–практ. конф. – Ростов н/Дону: РГСУ. -1997. – С. 47–48.

63. Яценко, Н.Д. Использование шламовых отходов химводочисток различных ТЭС и АЭС России, как керамических плавней / Н.Д. Яценко, А.А. Мадоян, А.В. Нубарьян, В.П. Ратькова // Экология строительства и эксплуатации зданий и сооружений: тез. докл. Российско–Ирландского научн. –техн. семинара. – 1997. – С. 101–104.

64. Никифорова, Э.М. Синтез керамических облицовочных материалов в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ / Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г., Гриценко Д.А., Осокин Е.Н., Таскин В.Ю. // Современные проблемы науки и образования. – Пенза: 2012. – С 144–148.

65. Васянов, Г.П. Глинистое легкоплавкое керамическое сырье Республики Татарстан (состояние сырьевой базы и опыт применения светложгущихся полиминеральных глин) / Г.П. Васянов, Б.Ф. Горбачев, Е.В. Красникова, Р.К. Садыков, Р.Р. Кабиров // Георесурсы. – Казань: 2016. – С 44–49.

66. Альперович, И.А. Повышение долговечности двухслойного лицевого кирпича широкой цветовой палитры Текст. / И.А. Альперович, В.Г. Бекренев // Строительные материалы. – 1994. – №7 (475). – С. 9–12.

67. Умарова, Н.Н. Анализ свойств ключищинской глины проекционными методами / Р.Г. Романова. – Москва: Стройиздат. - 2009. – С 52–53.

68. Егорова, Л.Р. Исследование керамических материалов, полученных из легкоплавких глин с применением кремнистых пород / Л.Р. Егорова // Научный прогресс. – Москва: – №8 2017 – 19–23.

69. Ашмарин, Г.Д., Ласточкин В.Г., Илюхин В.В., Минаков А.Г., Татьянчиков А.В. Инновационные технологии высокоэффективных керамических строительных изделий на основе кремнистых пород / А.М. Салахов // Строительные материалы. – 2011. – № 7. – С. 28–30.

70. Гуров, Н.Г. Подготовка керамической массы на основе карбонизированного лёссового суглинка / Н.Г. Гуров, А.А. Наумов, Н.Н. Иванов // Строительные материалы. – 2010. – № 7. – С. 42–46.

71. Салахов, А.М., Кабиров Р.Р., Салахова Р.А., и др. ОАО Алексеевская керамика на инновационном пути создания высокотехнологического производства / А.М. Салахов, Р.Р. Кабиров, Р.А. Салахова // Строительные материалы. – 2010. – № 12. – С. 16–19

72. Саяхов, Р.И. Влияние добавки оксида кальция на свойства керамики на основе глины хлыстовского месторождения / Р. И. Саяхов, А. М. Салахов // Вестник Казанского технологического университета. Москва: – 2013. – №10. – С. 54–57.

73. Зубехин, А.П. Теоретические основы инновационных технологий строительной керамики / А.П. Зубехин, Н.Д. Яценко // Строительные материалы. – 2014. - № 1–2. С. 88–92.

74. Вильбицкая, Н.А. Особенности формирования кристаллических фаз в высококальциевой керамике / Вильбицкая Н.А., Голованова С.П., Зубехин А.П., Яценко Н.Д.// Изв. вузов. Сев – Кавк. регион. Техн. Науки, 2001. – №4. – С. 87–89.

75. Наумов, А.А. Морозостойкий керамический кирпич полусухого прессования из глинистого сырья Шахтинского завода / А.А. Наумов, А.Н. Юндин // Инженерный вестник Дона. – 2012. – №3. – С. 638–643.

76. Гудков, Ю.В. Пути повышения эффективности производства изделий стеновой керамики / Ю.В. Гудков, В.Н. Бурмистров // Строительные материалы. – 2005. – № 2. – С. 14–15.

77. Кара–сал, Б.К. Получение облицовочного кирпича на основе низкосортного суглинка и цеолитсодержащего песчаника / Б.К. Кара–сал, Л.Э. Куулар // Строительные материалы. – 2010. – № 4. – С. 38–39.

78. Гуров, Н.Г. Выбор эффективных технологий при производстве стеновых керамических изделий в современных условиях / Н.Г. Гуров // Строительные материалы. – 2004. – № 2. – С. 6–7.

79. Гуров, Н.Г., Котлярова Л.В., Иванов Н.Н. Производство керамического кирпича светлых тонов из красножгущегося глинистого сырья / Н.Г. Гуров, Л.В. Котлярова, Н.Н. Иванов // Строительные материалы. – 2005. – № 9. – С. 58–59.

80. Городнов, В.Д. и др. Исследование глин и новые рецептуры глинистых растворов / В.Д. Городнов – Москва: Недра, 1971. – 198 с.

81. Шемякова, А.А. Нейтрализация водорастворимых солей в глинистом сырье / А.А. Шемякова, Н.М. Рукосуева, Б.О. Аполлонов. // X Всероссийская конференция «Молодёжь и наука». Москва: 2014 – С. 24–28.

82. Кондратенко, В.А. Керамические стеновые материалы: оптимизация их физико–технических свойств и технологических параметров производства / В.А. Кондратенко. Москва: Композит, 2005 –508 с.

83. Монтаев, С. А. Стеновая керамика на основе композиции техногенного и природного сырья Казахстана: Монография/ С.А. Монтаев, Ж.Д. Сулейменов. — Алматы. Москва: 2006. – 190 с.

84. M.Bulens, B.Delmon // Clay and clay minerals, 1977. – Vol.25, – №4. –Р. 271–277.

85. S.P. Chandhuri // Trans. Brit. Ceram. Soc. Bull, 1977. – Vol.76. – №5. – Р. 113–120.

86. Гончаров, Ю.И. Влияние добавок AlF_3 , V_2O_5 и каолинита на скорость образования муллита из оксидов/ Ю.И. Гончаров, Г.Т. Остапенко, Л.И. Горогоцкая, Л.П. Тимошкова // Стекло и керамика. – 2001. – №12. – С. 23–26.

87. Скрипникова, Н.К. Стеновые керамические изделия с использованием карбонатных отходов / Н.К. Скрипникова, М.Л. Тогидний, Т.В. Лапова, О.А. Зубкова. // Томск: Вестник ТГАС. - 2013. – №3. – С. 214–219.

88. Книгина Г.И., Вершинина Э.Н. Лабораторные работы по технологии строительной керамики и легких пористых заполнителей. Учеб. Пособие для вузов – Москва: Высшая школа. 1978 – 200 с.

89. Оксидная керамика: Спекание и ползучесть: учеб. пособие по курсу «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / В.С. Бакунов, А.В. Беляков, Е.С. Лукин, У.Ш. Шаяхметов. – Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. – 584 с.

90. Скрипникова, Н.К. Использование отходов нефтяных месторождений для получения керамического кирпича с оплавленной поверхностью / Н.К.

Скрипникова, М.А. Семеновых, Т.В. Князев // Молодежь, наука, технологии: новые идеи и перспективы. Томск: – 2015. – С. 215–216.

91. Шипигузов, Л.М. Возможные методы комплексной переработки и утилизации нефтешламов / Л.М. Шипигузов, Ю.Г. Герин // Труды Международной конференции «Актуальные проблемы экологической безопасности территорий и населения». Бангкок – Паттайя, 2000 г. – Пермь: 2000. – С. 201–203.

92. Перфилов, В.А. Утилизация бурового шлама для изготовления кирпича полусухого прессования / В.А. Перфилов, И.Г. Лукина // Материалы VI Международной научно-технической конференции «Надежность и долговечность строительных материалов, конструкций и оснований фундаментов». – Волгоград: ВолгГАСУ, 2011. – С. 253–254.

93. Практикум по технологии керамики / под ред. И.Я. Гузмана. – Москва: Стройматериалы, 2005. – 334 с.

94. Гиллер, Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний / Я.Л. Гиллер. – Мосува: Недра. – 1966 – 180 с.

95. Иванова, В.П. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розина. – Ленинград: Недра. – 1974. – 399 с.

96. Миркин, Л.И. Рентгеноструктурный анализ / Л.И. Миркин. – Москва: Наука. – 1976 – 863 с.

97. Практикум по технологии керамики: Учебное пособие для вузов /Под ред.И.Я. Гузмана. – Москва: ООО РИФ «Стройматериалы», 2005 – 336 с.

98. Гурьева, В.А. Проектирование производства изделий строительной керамики: учебное пособие. – Оренбург: ОГУ, 2014 – 179 с.

99. Строительная керамика. Ерофеев В.Т., Родин А.И., Казначеев С.В., Федорцов А.П., Губанов Д.А., Богатов А.Д. Практикум / Саранск, 2017. – 215 с.

100. Будников, П.П. Физико – химические основы керамики/ П.П. Будников, Х.О. Геворкян. – Москва: Промстройиздат, 1956. – 576 с.

101. Горшков В.С., Савельев В.Г., Абакумов Ф.В. Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы: структура и свойства / Справочное пособие. – Москва: Стройиздат, 1994. – 584 с.

102. Ускоренный метод определения гранулометрического состава ультрадисперсных сред седиментационным методом / Б.Б, Квеско и др. // Геологическое и горное образование. Геология нефти и газа: мат. межд. научно–техн. конф. – Томск, 2001. – С. 128–130.

103. Лыков, Е.С. Теория сушки. Москва: Энергия, 1968. – 472 с.

104. Кувыкин, Н.А. Опасные промышленные отходы / Н.А. Кувыкин, А.Г. Бубнов, В.И. Гриневич. // Иван. гос. хим.–технол. ун–т., 2004. – 148 с.

105. Жуков, А.А. Результаты контрольно–надзорной деятельности в части обращения с отходами производства и потребления Управления Росприроднадзора по Оренбургской области по итогам 9 месяцев и задачи на IV квартал 2012 года // Оренбург: Управление Росприроднадзора, 2012. – 6 с.

106. Магид, А.Б., Купцов А.В., Шайбаков Р.А. «Технологические процессы переработки нефтешламов» // Вестник АТИНГ, 2005г., №6–7 – С.82–86.

107. Полигон по утилизации и переработке отходов бурения и нефтедобычи: Принципиальные технологические решения. Кн. 3. Разработка принципиальных технологических решений по обезвреживанию и утилизации буровых шламов и нефтезагрязненных песков /под ред. Савельева В.Н.// Сургут: НГДУ, 1996. – 101 с.

108. Булгаков, Т.И. Реакции в твердых фазах. – Москва: изд–во МГУ. 1972.

109. Юшкевич, М.О. Технология керамики / М.О. Юшкевич, М.И. Роговой. – Москва: Книга по Требованию, 2012. – 348 с.

110. Масленникова, Г.Н. Интенсификация процесса фарфорообразования путем введения комплексной добавки / Г.Н. Масленникова, И.Х. Мороз // Стекло и керамика. Москва: 1985. – №9. – с. 18–20.

111. Стороженко, Г.И. Сравнительный анализ способов подготовки пресс-порошка в технологии керамического кирпича полусухого прессования / Г.И. Стороженко, А.Ю. Столбоушкин, Л.Н. Тацки и др. // Строительные материалы, 2008, № 4. – С. 24–26.

112. Raut S.P., Ralegaonkar R.V., Mandavgane S.A. Development of sustainable construction material using industrial and agricultural solid waste: A review of waste-create bricks // Construction and Building Materials. – 2011. – V. 25. – P. 4037–4042.

113. Zhang L. Production of bricks from waste materials – A review // Construction and Building Materials. – 2013. – V. 47. – P. 643–655.

114. Исследование низкокачественного сырья и техногенных отходов промышленности с целью их применения при производстве керамического кирпича / А.П. Приходько, Н.В. Шпирько, Н.С. Сторчай [и др.] // Вестник Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры. — 2012. — №7–8. — С. 16–24.

115. Гурьева, В.А. Стеновая керамика на основе высококальцинированного сырья Оренбуржья / В.В. Дубинецкий, К.М. Вдовин, Н.В. Бутримова // Строительные материалы. – 2016. – № 12. – С. 55–58.

116. Гурьева, В.А. Эколого–экономический эффект применения нефтешламов при производстве керамического кирпича / В.А. Гурьева, Н.В. Бутримова, А.В. Дорошин, В.В. Дубинецкий, К.М. Вдовин // Международный научно–исследовательский журнал. – 2016. – №11. С. 50–52.

117. Дубинецкий, В.В. Синтез модифицированного керамического материала на базе кальцийсодержащего техногенного сырья / В.В. Дубинецкий, К.М. Вдовин, Н.В. Бутримова // Промышленное и гражданское строительство. – 2017. – №11. – С. 66–71.

118. Rheology applied to ceramics (theory and practice) / ed. by L. Boscardin. – Modena: SALA, 2006. – 473 p.

119. Ovchinnikov, N.L. Effect of mechanical activation of montmorillonite on the intercalation efficiency of polyhydroxyaluminumcations in the formation of pillar structure / N.L. Ovchinnikov, V.V. Arbuznikov, A.P. Kapinos et al. // Nanotechnologies in Russia. – 2015. – Vol. 3. – P. 254–260.

120. Володченко, А.А. Влияние давления прессования на свойства безавтоклавных силикатных материалов на основе глинистых пород // Инновации в науке: сб. ст. по матер. XXXIII междунар. науч.–практ. конф. № 5(30). – Новосибирск: СибАК, 2014. – С. 45–49

121. Лесовик В.С., Строкова В.В., Володченко А.А. Влияние наноразмерного сырья на процессы структурообразования в силикатных системах // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. — 2010. — № 1. — С. 13—17.

122. Стороженко, Г.И. Опытнo–промышленная апробация технологии тонкого помола минерального, техногенного и закарбонизированного глинистого сырья для производства стеновой керамики / Г.И. Стороженко, В.Д. Чивелев, Н.Г. Гуров, Л.В. Котлярова // Строительные материалы. – 2012. – № 5. – С. 48–51.

123. А.с. 1719077 РФ. Устройство для измельчения и сушки / Ю.А. Коротков, В.Н. Сорокин // Бюл. – 1992. – № 10. – С. 22.

124. Патент 2014136 РФ. Устройство для измельчения материалов / А.П. Ахрамович, В.П. Колос, А.А. Малышев, В.Н. Сорокин // Бюл. – 1994. – № 6. – С. 22.

125. Патент 2014136 РФ. Способ вихревого измельчения материала / А.П. Ахрамович, В.П. Колос, А.А. Малышев, В.Н. Сорокин // Бюл. – 1995. – № 4. – С. 34.

126. Салахов, А.М. Строительная керамика на основе высокодисперсных композиций / А.М. Салахов, Г.Р. Туктарова, В.П. Морозов // Строительные

материалы. – 2006. – № 12. – С. 8–9.

127. Стороженко, Г.И. Механохимическая активация сырья как способ повышения эффективности метода полусухого прессования кирпича / Г.И. Стороженко, Г.В. Болдырев, В.А. Кузубов // Строительные материалы. – 1997. – № 8. – С. 19–20.

128. Суслов, А.А. Оценка вклада внутренних сил дисперсной глинистой системы в процесс полусухого прессформования изделий / А.А. Суслов, Е.И. Шмитько // Современные проблемы строительного материаловедения: материалы пятых акад. чтений. РААСН / Воронеж.гос. арх. – строит. акад. – Воронеж, 1999. – С. 458–461.

129. Нариков, К. А. Исследование свойств стеновой керамики с использованием механоактивированной композиционной добавки / К.А. Нариков, А.У. Жанторе // Молодой ученый. — 2015. — №20. — С. 49–51.

130. Андриюшкова, О.В. Механохимия создания материалов с заданными свойствами: учебное пособие / О.В. Андриюшкова, В.А. Полубояров, И.А. Паули. – 2-е изд.– Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2010. – 352 с.

131. Handbook of Pharmaceutical Granulation Technology / ed. by D.M. Parikh. – Boca Raton: CRC Press, 2010. – 661 p.

132. Тимашев, В.В. Агломерация порошкообразных силикатных материалов / В.В. Тимашев, Л.М. Сулименко, Б.С. Альбац. – М.: Стройиздат, 1978. – 136 с.

133. Урьев, Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н.Б. Урьев. – М.: Химия, 1980. – 320 с.

134. Кондратенко, В.А. Основные принципы получения высококачественного керамического кирпича полусухим способом прессования / В.А. Кондратенко // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2005. – № 8. – С. 26–27.

135. Rahaman, M. Ceramic processing / M. Rahaman. – New York: CRC Press, 2007. – 473 p.

136. Стороженко, Г.И. Производство керамического кирпича из активированного суглинистого сырья на заводах средней мощности / Г.И. Стороженко, Ю.А. Пак, Г.В. Болдырев и др. // Строительные материалы. – 2001. – № 12. – С. 62–63.
137. Мороз, И.И. Технология строительной керамики. Учебное пособие / И.И. Мороз. – М.: ЭКОЛИТ, 2011. – 384 с.
138. Августинник, А.И. Керамика / А.И. Августинник. – Ленинград: Стройиздат, 1975. – 592 с.
139. Крупа, А.А. Химическая технология керамических материалов: Учебное пособие / А.А. Крупа, В.С. Городов. – Киев: Вища школа, 1990. – 399 с.
140. Ляхов, Н.З. Кинетика механохимических реакций / Н.З. Ляхов // Banicke listy (Mimoriadne cislo). – Bratislava: VEDA, 1984, – С. 40–48.
141. McKay, W.B. Building construction / W.B. McKay. – New York: Routledge, 2015. – 480 p.
142. Кингери, У.Д. Введение в керамику / У.Д. Кингери. – М.: Стройиздат, 1967. – 495 с.
143. Обжиг керамики / Пер. с чеш. В.П. Поддубного; под ред. Л.В. Соколова – Москва: Стройиздат, 1988 – 344 с.
144. Андрюшкова, О.В. Механохимия создания материалов с заданными свойствами: учебное пособие / О.В. Андрюшкова, В.А. Полубояров, И.А. Паули. – 2-е изд.– Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2010. – 352 с.
145. Садунас А.С., Мачюлайтис Р.В. Прогнозирование эксплуатационной морозостойкости керамических стеновых материалов: обз. инф. // Сб. трудов ВНИИЭСМ. М., 1989. Вып. 1. – 57 с.
146. Будников, П.П. Новая керамика / П.П. Будников, И.А. Булавин, Г.А. Выдрик, Н.С. Костюков и др. – Москва: Стройиздат, 1969. – 312 с.

147. Ахмедова, М.Т., Нуралиев З.П., Акрамова Н.Н. Керамический теплоизоляционный материал // Реф. Инф. ВНИИЭСМ, серия «керамическая промышленность». – 1979. Вып.3. – С. 13–14.

148. Салахов, А.М. Энергоэффективные керамические стеновые материалы из нетрадиционного сырья /А.М. Салахов, В.Н. Геращенко, Р.А. Салахова, В.П. Морозов, Р.Р. Кабиров //Строительные материалы. – 2012. – №11 – С. 9–12.

149. Корнилов, А.В. Причины различного влияния известковых глин на прочностные свойства керамики / Стекло и керамика. – 2005. – №12 – С. 30–32.

150. Schmidt H. Bestimmung der Mineralneubildungen beim Brennen «Sprechsaal», 1987. – 120. – №1.– S. 24–30.

151. Белянкин, Д.С. Физико – химические системы силикатной технологии/ Д.С. Белянкин, В.В. Лопин, А.И. Горонов. – М.: Промстройиздат, 1954. – 998 с.

152. Торопов, Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский.– Москва: Стройиздат, 1965.–1971.–Вып.1–4.

153. Бережной, А.С. Многокомпонентные системы окислов. – Киев, 1970. – 544с.

154. Пащенко А.А., Мясников А.А., Мясникова Е.А. Физическая химия силикатов: Учебник для студентов вузов / А.А. Пащенко, А.А. Мясников, Е.А. Мясникова – Москва: Высш. шк., 1986. – 368 с.

155. Лугинина, И.Г. Химия и химическая технология неорганических вяжущих материалов: В 2 ч.– Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2004. – Ч.1. –240 с.

156. Блох, С. А. Теплотехнические процессы при скоростном обжиге керамики. Киев: Наука думка. 1979. – 136 с.

157. Зубехин А.П., Яценко Н.Д., Лихота О.В. О влиянии соотношения кальция, литийсодержащих техногенных отходов на формирование структуры окрашенной керамики// Вестн. БелГТАСМ: Науч.–теорет. журн. – Белгород. – 2003. – Ч. 2. №5. – С. 120–123.

158. Одинцов, Р.Н. Влияние температуры обжига и степени измельчения сырья на фазовый состав новообразований в черепке из карбонатсодержащих глин // Сб. тр. ВНИИстрома. Москва: – 1978. – Вып. 35.

159. Deer, W.A. Rock-forming minerals: Framework silicates – feldspars / W.A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman. – London: Geological Society of London, 2001. – Vol. 4A. – 992 p.

160. Ghergari, L. Mineralogy of ceramic artifacts from Ilișua archaeological site (Bistrița–Năsăud County, Romania) / L. Ghergari, C. Ionescu, M. Horga // Studii și Cercetări Geologie–Geografie. – 2003. – № 8. – P. 129–137.

161. Horga, M. Geoarchaeological studies on ceramics and lithic from archaeological sites from Bistrița–Năsăud County, Romania: PhD thesis / Marius Horga. – Cluj–Napoca, 2008. – 122 p.

162. Carney, J.N. Comparative petrography of pottery sherds and potential geological source materials in the East Midlands. Open Report of the British Geological Survey / J.N. Carney. – Nottingham: Geological Society of London, 2010. – 47 p.

163. Тарасевич, Б.П. Оптимальные варианты производства кирпича. Линия полусухого прессования с пластической переработкой сырья // Строительные материалы. 2002. №4. – С.16–17.

164. Заявка на патент. Способ получения изделий строительной керамики / В.А. Гурьева, В.В. Дубинецкий, А.В. Дорошин // заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ОГУ».

165. Торопов, Н.А. Кристаллография и минералогия Н.А. Торопов, Л.Н. Булак. – Л.: Из-во литературы по строительству. – 1972. – 503 с.

166. Третьяков, Ю.Д. Введение в химию твердофазовых материалов: учебное пособие / Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев. – Москва: Изд-во Моск. Ун-та: Наука, 2006. – 402 с.

167. Чернышев, Е.М. Разрушение конгломератных строительных материалов: концепции, механизмы, принципы и закономерности управления / Е.М. Чернышев, А.И. Макеев // Строительные материалы. – 2007. – № 9. – С. 63 – 65.

168. Michel W Barsoum Fundamentals of Ceramics: Institute of Physics Publishing Ltd. Bristol and Philadelphia. 2003. ISBN 070509024

169. Гегузин, Я.Е. Физика спекания / Я.Е. Гегузин. – Москва: Наука, 1967. – 360 с.

170. Хигерович, М.И. Производство глиняного кирпича/ М.И. Хигерович, В.Е. Байер. – Москва: Стройиздт, 1984. – 96 с.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
 Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
 высшего образования
 «Оренбургский государственный университет»



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе

В.И. Жаданов

«___» _____ 2018 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

на производство керамического кирпича с применением карбонатосодержащего отхода бурения

Разработано:

заведующий кафедрой технологии
 строительного производства ФГБОУ ВО
 «ОГУ»,

д-р техн. наук, доцент

 В.А. Гурьева

«___» _____ 2018 г.

ст. преподаватель кафедры промышленного
 и гражданского строительства ФГБОУ ВО
 «БГТИ» (филиал) ОГУ

 В.В. Дубинецкий

«___» _____ 2018 г.

Оренбург 2018

1 Технологический регламент на производство керамического кирпича с применением карбонатосодержащего отхода бурения

1.1 Общая характеристика производства

Настоящий регламент распространяется на керамический кирпич, изготавливаемый из суглинка с добавлением в состав модификатора в виде карбонатосодержащего отхода бурения (далее по тексту КОБ).

1.2 Характеристика изготовления продукции

Кирпич керамический применяется для возведения объектов гражданского и промышленного назначения.

Кирпич керамический выпускается размером 250x120x65 с допускаемыми отклонениями от размеров в мм:

по длине + 4; по ширине + 3; по толщине + 3.

Кирпич по маркам в зависимости от предела прочности при сжатии и изгибе выпускается М 125, 150.

Водопоглощение кирпича не менее 13,8 %.

Морозостойкость кирпича 75 циклов.

Плотность кирпича – класс средней плотности – 2,0.

Теплопроводность – малоэффективный (обыкновенный).

Удельная эффективная активность не более 370 БК/кг.

1.3 Характеристика исходного сырья

В качестве основных компонентов сырья, применяемого при производстве кирпича керамического, используется месторождение глинистого сырья, суглинка, Бугурусланского и Бузулукского месторождения.

Добавка: ОКОБ с объектов ПАО «Оренбургнефть».

1.4 Описание технологического процесса

Разработка и добыча исходных компонентов (суглинка) производится в рамках ежегодного плана.

До начала работ по разработке осуществляется подготовительный период, который включает в себя устройство подъездов к карьере и обволоку.

Разработка породы ведется на площади, дающей возможность бесперебойно работать заводу в течении 1-го календарного года, с предварительным снятием плодородного растительного слоя на величину 300–400 мм бульдозером и перемещением в бурты.

Разработку карьера ведут одноковшовым экскаватором с прямой лопатой $V_{\text{ковш.}} = 1,0 \text{ м}^3$. В зимний период осуществляются дополнительные мероприятия по снижению глубины сезонного промерзания (утепление карьера опилками 200 – 250 мм или рыхлением с последующим боронованием).

Усреднение (подшихтовка) суглинка и обезвреженного карбонатсодержащего отхода бурения (ОКОБ) осуществляется экскаватором при открытии днища ковша при погрузке в транспорт.

Транспортировка на завод суглинка и ОКОБ ведется автосамосвалами.

Подготовка ОКОБ с последующим вводом в шихту в количестве – 35–40%. ОКОБ, доставляемый с объектов ПАО «Оренбургнефть», предварительно проходит систему очистки, через вибрационные сита и центрифугу. Нейтрализация карбонатных включений производится предварительно на площадках ПАО «Оренбургнефть», обработкой 3% составом серной кислоты.

Химический состав суглинка Бугурусланского и Бузулукского месторождений (таблица 1).

Таблица 1 – Химический состав суглинка

Месторождение суглинка	Содержание оксидов, масс. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	п.п.п
Бузулукское	45,02	12,18	4,15	18,17	3,57	2,37	1,47	0,21	12,75
Бугурусланское	60,44	13,53	10,96	3,35	2,81	2,90	2,98	–	3,53

Химический состав карбонатосодержащего отхода бурения с объектов ПАО «Оренбургнефть» (таблица 2).

Таблица 2 – Химический состав минеральной составляющей усредненного отхода бурения

Содержание оксидов, масс. %											
Fe ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	ZnO	SrO	TiO ₂
3,08	0,04	24,6	3,51	37,7	4,29	0,59	3,89	7,97	0,02	0,24	0,53

Постоянная дозировка, требуемых компонентно–объемных отдозированных порций суглинка и ОКОБ на обработку, осуществляют при помощи ящичного подавателя. Компоненты подаются на подаватель сквозь металлическую решетку с ячейкой 15 x 15 см, улавливающей посторонние крупные предметы и предотвращения поломки узлов оборудования. Перемещение сырьевых компонентов (суглинка и ОКОБ) на различные операционные посты технологической линии, ведется с помощью ленточных транспортеров.

Далее суглинок и ОКОБ, подвергают начальному грубому помолу при помощи дезинтеграторных валцов. Крупные включения отбрасываются малым валком через большой волок в течку, с последующим удалением.

Сырье прошедшее первичный помол (суглинок и ОКОБ) подается на сушку в сушильный барабан, с теплоносителем в виде дымового газа из приточных каналов. В разгрузочной зоне барабана устанавливаются металлические цепи, способствующие ускоряющею процессов рыхления и размельчения суглинка и ОКОБ при сушке, что позволит получить пресс-порошок с более равномерно распределенной влажностью и увеличить сменную производительность барабана.

По окончании первичной обработки суглинок и ОКОБ просеивают, с помощью виброгрохота. С последующим хранением сырьевые компоненты в промежуточном бункере.

С помощью тарельчатого питателя смесь суглинка, ОКОБ из бункера

промежуточного хранения подают на совместный помол в шаровую мельницу непрерывного действия. Объем сырья, единовременного загруженного в мельницу, должно полностью заполнить пространство между шарами и сверху покрыть их тонким слоем. Первоначально помол ведется в две стадии: на первом этапе загружается ОКОБ с последующим помолом в течение 45 минут, на втором этапе – суглинок. Общая продолжительность помола составляет 90 минут.

После совместного помола шихту подают в двухвальную лопастную мешалку с увлажнением паром, влажность шихты составляет 9%. В глиномешалке двухкомпонентная шихта полностью увлажняется и перемешивается до однородной смеси. После этого глиномешалка играет роль питателя формующего агрегата. Для уменьшения процента теплоносителя стенки и днище корыта глиномешалки покрывают слоем теплоизоляции. Необходимо, чтобы при работе валы мешалки были полностью засыпаны обрабатываемой шихтой на высоту не менее, чем на 1/3 высоты лопастей валов, расположенных на верхних отметках.

Прессование сырца осуществляется на прессе с двухсторонней, многоступенчатой и длительной прессовкой, так как это обеспечит максимально равномерное уплотнение и удаление воздуха из пресс порошка, давление которой повышается в спрессованной массе до 5 атмосфер. При этом постоянно контролируются давление прессования, размеры и формы изделий (2–3 раза в смену) и прочность сырца, при прессовании принято оптимальное давление прессования 20 МПа, с двухступенчатой прессовкой.

Отпрессованный кирпич-сырец подают в сушку вагонетками. Сушка осуществляется в туннельной сушилке с механической загрузкой и разгрузкой, с автоматическим контролем и регулированием температуры сушки равной 90 °С. Тепло в ней распределяется вертикально, горизонтально–продольно и зигзагообразно, а по отношению к загруженному сырцу противоточно. Что обеспечит стадийность высушенных изделий с зональным распространением

температуры и влажности в теплоносителе. На первом этапе сушки кирпич-сырец встречается с уже остывшим и увлажненным теплоносителем, что дает мягкий режим и позволяет снизить дефектообразование. На конечном этапе сушки, когда кирпич-сырец находится на этапе высушивания и усадочных процессов, он вбирает теплоноситель увеличенных температур, что обеспечивает окончание этапов сушки. Вагонетку прогоняют в туннель соединяя друг с другом и периодически подталкивают вперед толкателем. Теплоноситель, через подводящие трубы и каналы при открытом шибере, подают в сушилку со стороны, где ведется разгрузка прошедшего сушку полуфабриката и отводят с противоположного участка при этом второй шибер в отводной канал должен быть открыт, идущий к отводящему вентилятору. В качестве теплоносителя применяют смесь воздуха с выходящим топочным газом. Для повышения и ускорения процесса сушки применяют следующие методы: 1- введение в сушило большого объема теплоносителя; 2 - повышение скорости перемещения теплового агрегата в туннеле; 3 - нижняя точечная подача газа, преимущественно на участке до начала сушки кирпича-сырца; 4 - использовать паропрогрев и пароувлажнение керамических масс. В отдельных случаях, возможно применение циклической подачи тепла – данный методика заключается в цикличности нагрева и охлаждения плоскостей кирпича-сырца, при этом протекает принудительное увеличение наружной и внутренней диффузии свободной влаги в кирпиче-сырце. При применении данной методики первоначально, например, 30 мин, происходит подача тепла в сушило, далее ее прекращают на 30 мин и далее опять возобновляют на такой же временной отрезок. На этапе приостановке подачи тепла плоскость кирпича-сырца охлаждается, а из нагретой внутренней части диффузия влаги увеличивается ввиду присутствия температурно–влажностного градиента. В связи с этим этап сушки можно уменьшить в 1,5-3 раза.

Окончания этапа сушки полуфабрикаты направляют на обжиг в туннельную печь, где образцы перемещаются в статическом состоянии отдельных

тепловых зон печи. При этом температурные зоны и температурная кривая обжига остаются постоянной.

Основные технологические параметры:

– максимальная температура теплоносителя, подаваемого в зону сушки	90 °С;
– время сушки	3,5 час;
– максимальная температура обжига	1000 – 1050 °С;
– время обжига	4,0 час;
– допускаемый перепад температур в зоне обжига	до 20 °С.

Обожженные изделия проходят выходной контроль качества и подают на склад готовой продукции.

Технологический процесс изготовления керамического кирпича, представлен на рисунке 1.



Рисунок 1– Технологический процесс изготовления керамического кирпича

УТВЕРЖДАЮ:

Директор

ООО «ТД «Бузулукский кирпичный завод»

Х.Г. Стафилов

21 11 2016 г.

**А К Т****о внедрении результатов научно-исследовательской работы**

Мы, ниже подписавшиеся, в лице директора ООО ТД «Бузулукский кирпичный завод» Х.Г. Стафилова с одной стороны и кафедры промышленного и гражданского строительства Бузулукского-гуманитарно технологического института (филиала) ОГУ в лице, доцент, д.т.н. В.А. Гурьевой, соискателя В.В. Дубинецкого, составили настоящий акт о нижеследующем.

На кафедре промышленного и гражданского строительства были проведены исследования по повышению технических характеристик керамического кирпича, полученного методом полусухого формования из глины Бузулукского месторождения («Южный фланг Бузулукского месторождения ранее списанных запасов кирпичных глин») с добавкой обработанного карбонатосодержащего отхода бурения в количестве 35%.

На основе разработанного опытного состава шихты (влажность 9%, давление формования 20 МПа) отформована партия в количестве 3 тыс. шт. Испытание кирпича после обжига показали повышенные качества изделия по прочности до 21,62 МПа и морозостойкости соответствующий 75 циклам.

*От предприятия:*Директор ООО ТД «Бузулукский кирпичный завод»  Х.Г. Стафилов*От института:*Доктор технических наук, доцент  В.А. ГурьеваСоискатель  В.В. Дубинецкий

Приложение В

ООО «ИСК СТС»

Испытательная лаборатория свидетельство №1861 от 29.12.2016 г

Протокол испытания № от 29 сентября 2015 года.

Испытание кирпича керамического. Межгосударственный стандарт ГОСТ 530-2012 «Кирпич и камень керамические. Общие технические условия», Межгосударственный стандарт 8462-85 Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе. Межгосударственный стандарт 7025-91 «Кирпич и камни керамические и силикатные. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости».

Предприятие изготовитель – аспирант Оренбургского Государственного Университета - Дубинецкий Виктор Валерьевич.

Дата протокола «29» сентября 2015 г. Дата отбора пробы «25-29» сентября 2015 г.


Нормативно-правовые ссылочные документы: Межгосударственный стандарт 530-2012 «Кирпич и камень керамические. Общие технические условия». Параграф 4.2.1 «Основные размеры». Параграф 4.2.3 «Отклонения от перпендикулярности смежных граней». Параграф 4.2.4 «Отклонение от плоскости граней изделий». Параграф 2 «Определение водопоглощения при атмосферном давлении в воде температурой (20±5) °С». Параграф 3 «Проведение испытаний».

Марка пробы		Длина (мм)		Ширина (мм)		Высота (мм)		Твердость и раскол грани (мм)				Прочность при сжатии (МПа)		Прочность при изгибе (МПа)		Водопоглощение не менее (%)	
		ГОСТ	Факт	ГОСТ	Факт	ГОСТ	Факт	ГОСТ	Факт	ГОСТ	Факт	ГОСТ	Факт	ГОСТ	Факт	ГОСТ	Факт
1.Керамический кирпич (состав %: глина 70, буровой шлам 30)	1	250±4	249	120±3	120	65±2	64	±3	-	±3	-	18,6	2,83	6	12,63		
	2		248		120		64		-		-	19,2	2,91		11,91		
	3		249		129		65		-		-	19,5	2,88		12,35		
	4		249		120		64		-		-	20,1	2,94		12,19		
	5		249		129		64		-		-	20,0	2,91		11,74		
2.Керамический кирпич (состав %: глина 70, буровой шлам 30, стеклобой 5)	1	250±4	249	120±3	120	65±2	64	±3	-	±3	-	18,6	2,83	6	12,63		
	2		248		120		64		-		-	19,2	2,91		11,91		
	3		249		129		65		-		-	19,5	2,88		12,35		
	4		249		120		64		-		-	20,1	2,94		12,19		
	5		249		129		64		-		-	20,0	2,91		11,74		

Заключение: Результаты испытания керамического кирпича с применением добавки в виде бурового шлама и стеклобоя в данном протоколе свидетельствуют о том, что испытанные образцы соответствуют требованиям ГОСТ 530-2012.

Начальник испытательной лаборатории _____

Аспирант ОГУ _____


 ООО «ИСК «Стройтехсервис»
 г. Орская
 Свидетельство № 1861
 Выдано ФБУ «ОЦСМ» 29.12.16 г.

_____ г. Орская Р.Т.

_____ Дубинецкий В.В.