

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

**О. Ю. ФЕДОРЕНКО, Л. П. ЩУКІНА, М. І. РИЩЕНКО,
Л. В. ПРИСЯЖНА**

**КЛІНКЕРНІ КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ
ПРИРОДНОЇ І ТЕХНОГЕННОЇ СИРОВИНИ УКРАЇНИ**

Монографія

Харків
НТУ «ХПІ»
2018

УДК 666.7(477)

К 49

Рецензенти:

Е. С. Геворкян, доктор технічних наук, професор кафедри якості, стандартизації, сертифікації та технології виготовлення матеріалів Українського державного університету залізничного транспорту, м. Харків;

Г. М. Шабанова, доктор технічних наук, професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».

Публікується за рішенням Вченої ради НТУ «ХПІ», протокол № 8 від 02.11.2018 р.

К 49 Клінкерні керамічні матеріали на основі природної і техногенної сировини України : монографія / О. Ю. Федоренко, Л. П. Щукіна, М. І. Рищенко, Л. В. Присяжна. – Харків: ТОВ «Планета Прінт», 2018. – 185 с.

ISBN 978-617-7587-91-9

Розглянуто особливості технологій клінкерних керамічних матеріалів, які базуються на використанні вітчизняної сировинної бази. Наведено дані щодо технологічних властивостей різних видів мінеральної сировини і промислових відходів та особливостей їх використання в технології клінкерної кераміки. Висвітлено технологічні аспекти отримання керамічних виробів і резерви енергоощадження при їх виробництві.

Монографія призначена для науковців і фахівців в галузі керамічного матеріалознавства, а також може бути корисною для студентів і аспірантів хіміко-технологічних і будівельних спеціальностей.

Іл. 54 Табл. 54. Бібліогр. 102

УДК 666.7(477)

© О. Ю. Федоренко, Л. П. Щукіна,
М. І. Рищенко, Л. В. Присяжна, 2018

ЗМІСТ

Передмова	5
ГЛАВА 1. СУЧАСНИЙ СТАН ВИРОБНИЦТВА КЛІНКЕРНОЇ КЕРАМІКИ	
КЕРАМІКИ.....	9
ГЛАВА 2. ВИМОГИ ДО КЕРАМІЧНОЇ КЛІНКЕРНОЇ ЦЕГЛИ	14
ГЛАВА 3. ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ВИРОБНИЦТВА КЛІНКЕРНОЇ ЦЕГЛИ	17
3.1 Вимоги до основної глинистої сировини.....	17
3.2 Основні технологічні операції у виробництві клінкерної цегли.....	20
ГЛАВА 4. ДОСЛІДЖЕННЯ СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В ТЕХНОЛОГІЇ КЛІНКЕРНОЇ КЕРАМІКИ	25
4.1 Каолініто-гідрослюдисті глини неосвоєних родовищ.....	25
4.1.1 Дослідження радіаційних властивостей глинистої сировини	25
4.1.2 Глини Ново-Красноторського родовища.....	27
4.1.3 Глини Центрального Донського родовища.....	35
4.2 Полімінеральні глини.....	39
4.3 Біловипалювальні тугоплавкі глини.....	57
4.4 Лужні каоліни.....	63
4.5 Кварц-польовшпатові матеріали	69
4.5.1 Гранітні породи.....	69
4.5.2 Сієнітвмісні породи.....	74
4.5.3 Кварц-польовошпатові піски.....	77
4.6 Техногенна сировина та її технологічні перспективи.....	79
4.6.1 Відходи видобування та механічної обробки гранітів.....	80
4.6.2 Відходи видобування та переробки туфів.....	83
4.6.3 Відходи збагачення природної мінеральної сировини.....	86
4.6.4 Відходи вуглевидобування.....	89
4.6.5 Відходи виробництва феротитану.....	95
4.7 Обґрунтування вибору сировинних матеріалів для отримання клінкерної кераміки.....	97

ГЛАВА 5. ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ОТРИМАННЯ КЛІНКЕРНИХ КЕРАМІЧНИХ ВИРОБІВ	101
5.1 Принципи отримання та напрямки розробки керамічного клінкеру.....	101
5.2 Розробка мас для виготовлення клінкерних керамічних виробів....	102
5.2.1 Керамічний клінкер на основі каолініто-гідрослюдистих глин....	102
5.2.2 Клінкерна цегла на основі полімінеральної глинистої сировини.....	114
5.2.2.1 Керамічний клінкер на основі неспікливих глин.....	114
5.2.2.2 Керамічний клінкер на основі легкоплавких полімінеральних глин.....	116
5.2.3 Білий керамічний клінкер з використанням псамітів.....	120
5.2.4 Використання техногенної сировини для виготовлення клінкерної цегли.....	123
5.2.4.1 Світлозабарвлений керамічний клінкер з використанням відсівів гранітних та сієнітових порід.....	123
5.2.4.2 Використання техногенних матеріалів для отримання керамічного клінкеру широкої кольорової гами.....	129
5.2.4.3 Отримання дорожнього клінкеру з використанням відходу феротитанового виробництва.....	135
5.2.4.4 Використання відходів вуглевидобування як основної сировини в технології клінкерної цегли.....	142
5.2.5 Розробка сировинних композицій та дослідження процесів фазоутворення різнобарвної клінкерної цегли.....	146
ГЛАВА 6. ТЕХНОЛОГІЧНІ РЕЗЕРВИ ЕНЕРГООЩАДЖЕННЯ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ КЕРАМІЧНОГО КЛІНКЕРУ	160
6.1 Шляхи інтенсифікації випалу клінкерних керамічних виробів.....	160
6.2 Реалізація резервів енергоощадження на етапі формування та сушки виробів.....	165
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	175

ПЕРЕДМОВА

Розвиток промисловості будівельних матеріалів обумовлений зростаючими вимогами будівельної індустрії. Технологія виробництва клінкерних керамічних матеріалів, яка останім часом набула суттєвих змін, розвивається швидкими темпами. Особливістю традиційних технологій щільноспеченої кераміки є висока енергоємність та використання імпортних польовошпатових концентратів виробництва Росії, Туреччини, Фінляндії, Індії, що суттєво здорожує виробництво. Аналіз структури собівартості виробництва показує, що більше половини виробничих витрат складають витрати на паливо і сировину [1]. Беручи до уваги той факт, що потреба українських підприємств в природному газі і польовошпатові сировині задовольняється, в основному, за рахунок імпорту, а також враховуючи стійку тенденцію зростання цін [2], можна зробити висновок про те, що пріоритетними напрямками розвитку виробництва щільноспеченої кераміки є впровадження енергозберігаючих технологій, переорієнтація на використання власних сировинних ресурсів та модернізація підприємств з урахуванням останніх технічних досягнень в галузі. При цьому основними резервами енергозбереження виробництва кераміки є перехід на одноразовий випал виробів при одночасному зменшенні температури і тривалості термообробки. Разом з тим при реалізації принципів ресурсо- та енергозбереження необхідно зберегти високу якість матеріалів у контексті їх функціонального призначення, що забезпечується досягненням максимального ступеня спікання та формування заданого фазового складу матеріалів. Вирішення цієї проблеми необхідно для збереження за плотноспеченою керамікою провідних позицій серед матеріалів будівельного, технічного та побутового призначення і визначає наукову і практичну актуальність даного напрямку.

В умовах сьогодення нормально функціонувати та конкурувати в ринковому середовищі здатні лише підприємства із збалансованим технологіч-

ним процесом, обладнані сучасним устаткуванням. Виробництво клінкерних керамічних матеріалів є одним з найбільш матеріало- та енергоємних. Енерговитрати, закладені у собівартість керамічного клінкеру складають близько 40 %, причому найбільш гострою є проблема постійного підвищення цін на енергоресурси. Останнім часом для стабільної роботи українських підприємств, зокрема тих, що випускають клінкерні будівельні матеріали, критичними стали два фактори: вартість енергоносіїв та обмеженість власних ресурсів якісної глинистої сировини [1]. Проблема енергозбереження сьогодні як ніколи актуальна. За даними деяких джерел енергоємність продукції виробництва будівельних матеріалів в 2 рази вище, ніж в індустріально розвинених країнах, що при невисокому споживчу якість товарів робить їх неконкурентоспроможними на світовому і внутрішньому ринках. Неприйнятно висока енергоємність вітчизняного виробництва будівельних матеріалів є одним з основних критеріїв, що характеризують слабку конкурентоспроможну позицію України порівняно з іншими країнами [2, 3]. Тому удосконалення технології має бути спрямовано на зниження енергоємності виробництва та розширення сировинної бази за рахунок залучення широко розповсюджених полімінеральних глин і техногенних матеріалів, здатних інтенсифікувати процеси спікання та фазоутворення клінкерної кераміки.

Позитивний досвід вітчизняних підприємств по виробництву будівельної кераміки свідчить про можливість суттєвого зниження промислових затрат на енергоносії. На підприємствах із сучасним технологічним процесом та обладнанням питомі витрати природного газу на виробництво 1 тис. одиниць умовних виробів знижені вдвічі – з 145–145 м³ до 70–72 м³ [4].

Як відомо, якісна клінкерна кераміка виготовляється із гідрослюдиисто-каолінітових глин, здатних утворювати щільноспечений матеріал з водопоглинанням 3–5 % при відносно невисокій температурі (~1100 °С) в достатньо широкому інтервалі температур (не менше 80 °С) без ознак високотемпературної деформації. Слід зазначити, що запаси придатної глинистої сировини в межах кар'єрів, які експлуатуються діючими вітчизняними підприємствами, на сьо-

годні майже вичерпані, а розробка нових родовищ вимагає детальних геолого-розвідувальних робіт та отримання дозвільної документації. У порівнянні із якісними клінкерними глинами, які в належать переважно до типу каолініто-гідрослюдиєвих, полімінеральна глиниста сировина відрізняється низьким вмістом Al_2O_3 . Внаслідок цього виникає необхідність пошуку нових рішень для розширення температурного інтервалу спікання клінкерних мас та підвищення характеристик міцності виробів згідно з вимогами діючих міжнародних та вітчизняних стандартів.

Останнім часом наукові дослідження спрямовані на підвищення якості клінкерних керамічних матеріалів, розширення сировинної бази їх виробництва та скорочення виробничих витрат в т.ч. за рахунок зниження енергоємності технології за рахунок впровадження нових технологічних рішень. Суттєвий вклад в розвиток технології керамічного клінкеру внесли Я.А. Соколов, У. Д. Кінгери, І. І. Мороз, А. І. Августиник, А.С. Власов, П. А. Зем'ятченський та ін. Аналіз науково-технічної літератури свідчить про те, що в наш час виробництва вимагають розширення сировинної бази глинистої сировини в першу чергу за рахунок широкого застосування полімінеральних глин, а також техногенних матеріалів. Встановлення особливостей хіміко-мінерального складу полімінеральних глин у взаємозв'язку з їх технологічними властивостями, а також дослідження впливу матеріалів техногенного походження як спікаючих, армуючих або забарвлюючих добавок, на процеси формування клінкерних керамічних матеріалів складають підґрунтя для створення ресурсо- та енергоощадної технології їх виробництва, а також дозволять розширити сфери корисного використання низькосортної та техногенної сировини та знизити собівартість продукції.

На сьогодні існують напрацювання науковців в галузі будівельного матеріалознавства, які свідчать про можливість використання в якості основної сировини полімінеральних глин (як легкоплавких, так і неспікливих) за умови регулювання процесів їх спікання та фазоутворення. Цю задачу пропонується вирішувати за рахунок залучення відходів видобування та збагачення мінера-

льної сировини, а також використання техногенних матеріалів, що є попутними продуктами виробництва [5–7]. Результати досліджень [8–10] вказують на перспективність використання такого підходу, який дозволяє застосовувати у виробництві як основну сировину, широко розповсюджені полімінеральні глини, які не відповідають вимогам технології керамічного клінкеру.

Удосконалення технології керамічних клінкерних виробів має спиратись на комплексний науково обґрунтований підхід до розробки складів мас, що дозволить не лише знизити енергоємність випалу, але й скоротити енерговитрати для проведення інших технологічних операцій та підвищити ефективність роботи формуючого та сушильного обладнання. Вирішення цієї задачі дозволить вивести вітчизняне виробництво клінкерних матеріалів на якісно новий рівень, сприятиме підвищенню конкурентоздатності продукції українських виробників клінкерних керамічних матеріалів на світовому ринку, раціональному комплексному використанню сировинних ресурсів та поліпшенню екологічної ситуації в найбільш забруднених промисловими викидами регіонів країни.

В монографії викладено результати досліджень, спрямованих на комплексне вирішення задачі ресурсо- та енергозбереження при виготовленні клінкерних керамічних виробів на основі полімінеральних глин і техногенної сировини.

ГЛАВА 1. СУЧАСНИЙ СТАН ВИРОБНИЦТВА КЛІНКЕРНОЇ КЕРАМІКИ

Розвиток промисловості будівельних матеріалів обумовлений зростаючими вимогами будівельної індустрії. Технологія виробництва клінкерних керамічних матеріалів, яка останнім часом набула суттєвих змін, розвивається швидкими темпами. За даними Всеукраїнської Співки Виробників Будівельних матеріалів починаючи з 2009 року спостерігається збільшення обсягів використання вітчизняних будівельних матеріалів та відповідно зменшення їх імпорту

Дослідження ринку керамічної цегли країн ЄС вказує на те, що основним облицювальним матеріалом є клінкерна цегла, що обумовлено більшою якістю та довговічністю виробів [11]. Особливостями українського ринку будівельної кераміки за даними досліджень аналітиків [12] є такі:

- стійкий сировинний ресурс, обумовлений значною кількістю родовищ глини в усіх регіонах України;
- орієнтація переважно на внутрішнє споживання (близько 80–90%);
- зростаючий попит на якісні вироби завдяки збільшенню обсягів будівництва;
- консервативність ринку, обумовлена повільним втіленням інноваційних технологій великими операторами;
- сезонність споживання виробів.

Динаміка виробництва за період з 2011 по 2017 рр. за даними Держкомстату України [13], наведена на рис. 1.1. В структурі внутрішнього ринку керамічного клінкеру вітчизняні вироби складають 81 %, а імпортовані – 19 %. На рис.1.2 представлено відомості щодо об'ємів імпорту та експорту керамічного клінкеру згідно даних [13]. Наведені графіки ілюструють зміну масштабів імпорту і експорту в сегменті клінкерної керамічної цегли за останні сім років. З представлених даних видно, що в період з 2014 по 2016 експорт переживав падіння, що пов'язано з економічною кризою та війною (2014-2018 рр.). Натомість імпорт клінкерної цегли в 2017 році у порівнянні з періодом

стабільного розвитку вітчизняного виробництва (2011-2013 рр.) зменшився приблизно на 15 %. Криза, пов'язана з наслідками російської агресії на сході України, призвела до зменшення долі експорту, що сприяло прискоренню процесу заміщення імпоротної продукції вітчизняною.

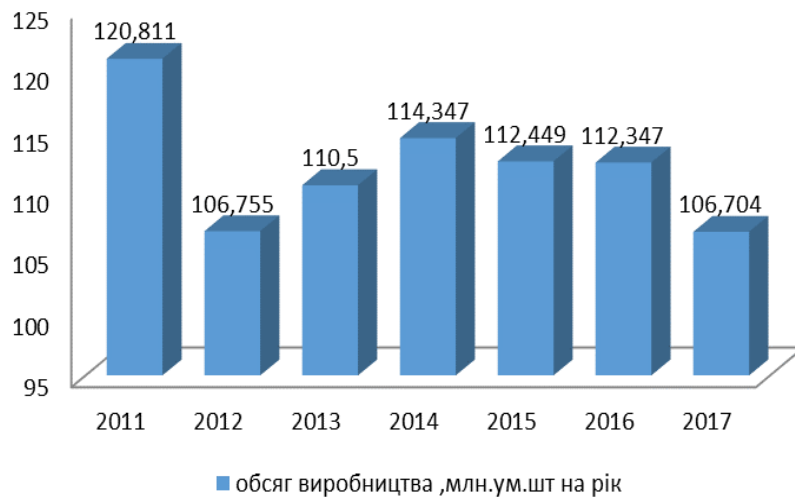


Рисунок 1.1 – Динаміка вітчизняного виробництва клінкерної цегли (за даними [13])

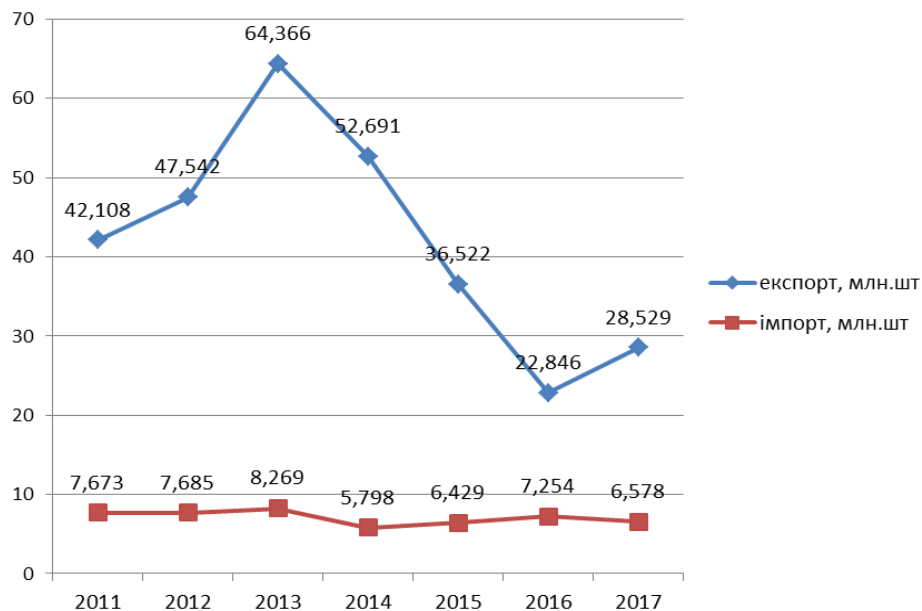


Рисунок 1.2 – Динаміка експорту та імпорту клінкерної керамічної цегли

Діаграма, подана на рис. 1.3, ілюструє структуру імпорту керамічного клінкеру. Основними експортерами клінкерної цегли в Україні є такі європейські виробники «Feldhaus Klinker», «EkoKLINKIER», «ABC-

Klinkergruppe» (Німеччина), *Wienerberg Group* (Австрія), *Roben* (Німеччина, Польща), *CRH- klinkier* (Нідерланди), *VANDERCANDEN* (Бельгія) та ін.[14]. Вітчизняне виробництво клінкерної керамічної цегли (рис. 1.4) на сьогодні представлено такими підприємствами: ТОВ «Керамейя» (м. Суми), ТЗОВ «Євротон» (м. Луцьк), ПрАТ«Слобожанська будівельна кераміка» (м. Ромни) та ТОВ «Білоцерківський цегельний завод» (м. Біла Церква). Однак дві останні компанії лише випускають обмежені партії виробів с підвищеними характеристиками, яку декларували як клінкерну цеглу. Діаграма на рис. 1.4 ілюструє долю цих підприємств у виробництві клінкерної цегли (за даними 2017 р. [13]).

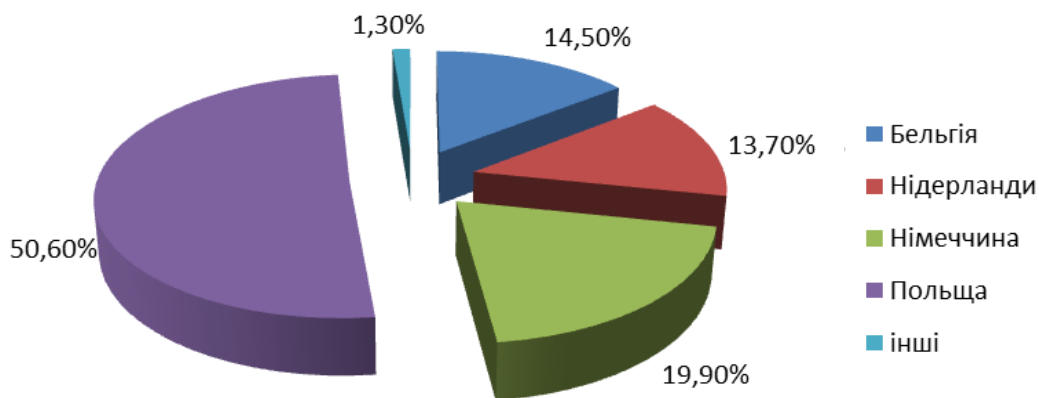


Рисунок 1.3 – Структура імпорту клінкерної цегли (за даними [13])

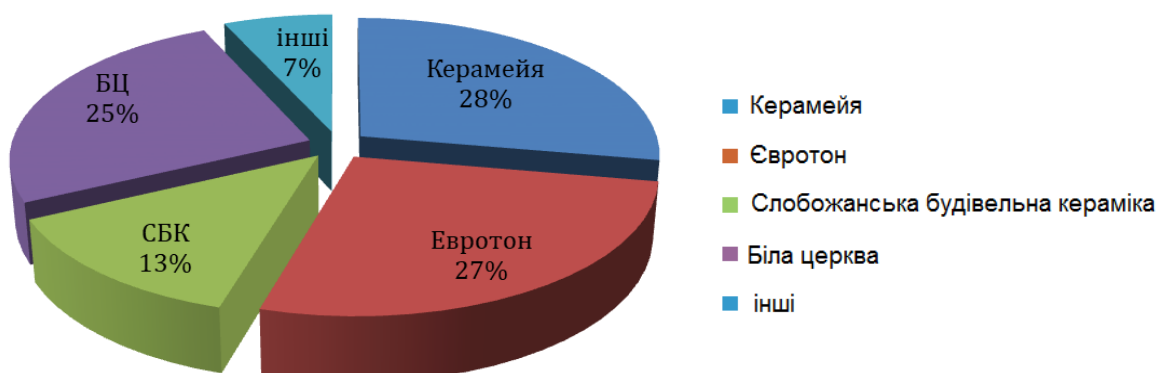


Рисунок 1.4 – Доля вітчизняних виробників клінкерної цегли (за даними [13])

ТОВ «Керамейя» (м. Суми) заснована в 2006 за підтримки інвестиційного венчурного фонду *Horizon Capital* [15]. У 2007 році введена в дію перша лінія з виробництва облицювальної клінкерної цегли торгової марки КлінКерам. У 2011 році запущена лінія про виробництву дорожньої клінкерної цегли торгової марки БрукКерам. Сьогодні завод виробляє широкий асортимент продукції, що включає довгоформатні вироби, облицювальну, тротуарну та дорожню клінкерну цеглу, а також поризовані блоки ТеплоКерам. Дорожня клінкерна цегла ТМ «БрукКерам» займає лідерські позиції в Україні: на ринку керамічної бруківки доля продукції цього підприємства щорічно зростає і на сьогодні 80 % виробів на ринку керамічної бруківки представлено продукцією ТОВ «Керамейя» (рис. 1.5). У 2009 році компанія «Керамейя» отримала сертифікат відповідності системи контролю виробництва ЄС, який підтверджує високу якість продукції відповідно до європейських норм та надає можливості успішно конкурувати із зарубіжними виробниками клінкерних керамічних матеріалів. За 10 років, з моменту виходу на ринок першої продукції, ТОВ «Керамейя» не тільки потіснила імпорتنу продукцію з вітчизняного ринку, а й стало експортоорієнтованим підприємством. на сьогодні частка експорту в обсязі реалізації підприємства сягає до 40 % і має тенденцію до подальшого зростання. Наразі підприємство здійснює продажі на території України, Казахстану, Росії, Білорусі, Молдові, Монголії, Литви, Польщі, Німеччини.

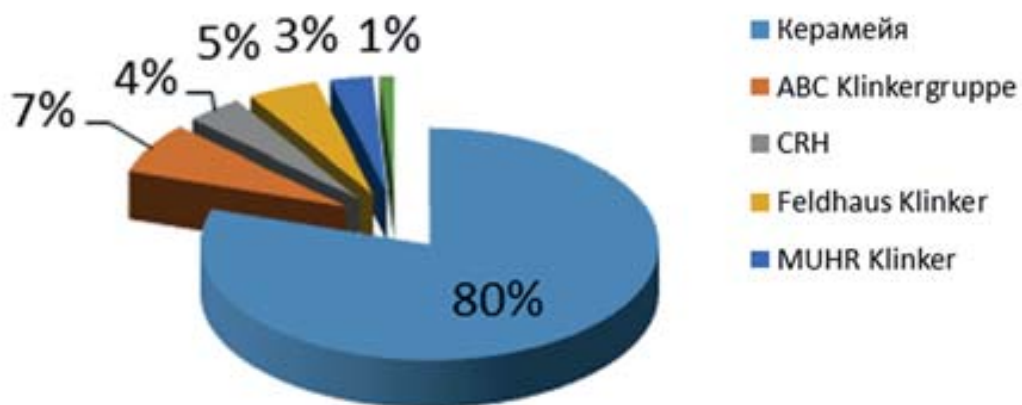


Рисунок 1.5 – Структура ринку керамічної бруківки в Україні

В Західному регіоні країни лідером по виробництву клінкерної цегли є компанія «Євротон», яка працює на ринку будівельної кераміки з 2002р. Продукція ТМ «Євротон» виробляється на ПрАТ «Роздільський керамічний завод» (Львівська область) за новітньою технологією на сучасному обладнанні провідних німецьких фірм «Lingl» та «Rieter» з високим рівнем автоматизації, контролю та керування технологічним процесом на всіх стадіях виробництва [16]. Нині ТМ «Євротон» – символ якості та надійності для мільйонів споживачів України, Росії, Казахстану, Білорусі, Польщі та Молдови

Українська клінкерна цегла не поступається основними якісними характеристиками своїм закордонним аналогам (польському, німецькому, австрійському, бельгійському та ін.) Але ціна на вітчизняні вироби значно демократичніша (в 2-2,5 рази дешевше у порівнянні з імпортованою клінкерною цеглою). Слід зазначити, що у порівнянні з іноземними компаніями вітчизняні виробники клінкерних керамічних виробів знаходяться у більш сприятливому стані з точки зору реалізації своїх виробів. Цьому сприяє наявність власної сировинної бази, використання вторинних ресурсів та впровадження енергозберігаючих технологій, що дозволяє дещо знизити собівартість виробництва, а отже і ціну виробів на ринку. Крім того, коливання курсу валют, привели до того, що вартість імпортової цегли в гривневому еквіваленті значно збільшилася. Це дало суттєвий поштовх до розвитку виробництва керамічного клінкеру в Україні та вплинуло на структуру ринку клінкерної кераміки: вітчизняні виробники виробництва почали витісняти імпортну продукцію.

З іншого боку, виготовлення клінкерної цегли характеризується високими енерговитратами та постійно зростаючою ціною на природний газ, що негативно позначається на стабільності роботи вітчизняних підприємств. Наразі українські підприємства працюють над розширенням асортименту, підвищенням якості виробів за умови зниження їх собівартості за рахунок використання резервів ресурсо- та енергоощадження, що забезпечує підвищення її конкурентоздатності вітчизняної продукції на внутрішньому та зовнішньому ринках.

ГЛАВА 2. ВИМОГИ ДО КЕРАМІЧНОЇ КЛІНКЕРНОЇ ЦЕГЛИ

Клінкерні керамічні вироби класифікуються за призначенням, наявністю або відсутністю порожнин, міцністю, розмірами, морозостійкістю, зносостійкістю та ступенем спікання (за водопоглинанням). Вимоги до якості стінового, тротуарного та мостового керамічного клінкеру регламентує ДСТУ Б В.2.7-245:2010 [17]. Згідно цього стандарту за призначенням клінкерні керамічні вироби поділяють на:

- облицювальні (облицювання стін та інших елементів будинків та споруд);
- дорожні (для брукування доріг);
- тротуарні (для облаштування покриттів площ, тротуарів, садово-паркових та пішохідних доріжок та покриттів підлоги нежитлових приміщень).

Облицювальну керамічну цеглу виготовляють як повнотілою, так і пустотілою (з порожнистістю не більше 45 %). Облицювальні клінкерні вироби можуть бути гладкими, рельєфними або офактуреними мінеральною або скляною керихтою. Вироби дорожні і тротуарні виготовляють повнотілими у вигляді прямокутного паралелепіпеда та інших фігурних форм переважно з гладкими (рідше рифленими) поверхнями.

В табл. 2.1 надано відомості щодо вимог до клінкерних керамічних виробів за міцністю на стиск та згин.

Отже, залежно від межі міцності при стиску та характеру розташування порожнин вироби поділяють на такі марки:

– М100, М125, М150 – облицювальні вироби з горизонтальним розміщенням порожнин;

– М200, М250, М300 – облицювальні вироби з вертикальним розміщенням порожнин;

– М150, М175, М200, М250, М300 – повнотілі тротуарні вироби;

– М300, М400, М500, М600, М700, М1000 – повнотілі дорожні вироби.

Водопоглинання облицювальних і тротуарних виробів, а також дорожніх виробів марок М400, М500 має не перевищувати 6 мас. %.

нання дорожніх виробів марок М600, М700 має бути не більше 4 мас.%; марки М1000 – не більше 2 мас. %.

За морозостійкістю клінкерна цегла поділяється на наступні марки:

- F100; F150; F200 – для облицювальних виробів;
- F200; F250; F300 – для тротуарних виробів;
- F300 і більше – для дорожніх виробів.

Зносостійкість виробів за втратою маси при стиранні не повинна перевищувати 0,25 г/см² (для дорожнього клінкеру) та 0,35 г/см² (для тротуарного клінкеру).

Теплопровідність клінкерної цегли усіх видів не нормується.

Таблиця 2.1 – Характеристики міцності клінкерної цегли залежно від призначення за ДСТУ Б В.2.7-245: 2010

Марка виробів	Межа міцності, МПа			
	при стиску		при згині	
	середня для 5 зразків	найменша для окремого зразка	середня для 5 зразків	найменша для окремого зразка
для керамічних клінкерних облицювальних виробів з горизонтальним розташуванням порожнин				
М150	15	12,5	–	–
М175	17,5	15,0	–	–
для керамічних клінкерних облицювальних виробів з вертикальним розташуванням порожнин				
М200	20,0	17,5	–	–
М300	30,0	25,0	–	–
для керамічних клінкерних облицювальних повнотілих виробів				
М250	25,0	20,0	4,2	3,0
М300	30,0	25,0	4,8	3,4
М150	15,0	12,5	3,0	2,1
М175	17,5	14,5	3,4	2,4
М200	20,0	17,5	3,8	2,7
М250	25,0	20,0	4,2	3,0
М300	30,0	25,0	4,8	3,4
для керамічних клінкерних дорожніх виробів				
М300	30,0	25,0	4,8	3,4
М400	40,0	35,0	5,2	3,7
М500	50,0	40,0	5,6	4,0
М600	60,0	50,0	6,2	4,3
М700	70,0	60,0	7,1	5,0
М1000	100,0	90,0	9,2	6,4

Вимоги до зовнішнього вигляду виробів представлені в табл. 2.2.

Таблиця 2.2 – Показники зовнішнього вигляду клінкерної керамічної цегли

Види припустимих дефектів зовнішнього виду виробів	Значення, кількість або норма відхилів		
	облицювальний клінкер	тротуарний клінкер	дорожній клінкер
Викривленість поверхні ребер у вигляді западин та випусків, мм	не допускається	< 2	< 2
Відбитості кутів на не лицьових поверхнях завглибшки 3–15 мм, шт	< 2	< 3	< 4
Відбитості ребер завглибшки не більше 10 мм і завдовжки 10–15 мм, шт	не допускається	< 3	< 3
Тріщини тильній стороні завглибшки до 3 мм та завдовжки не більше 30 мм, шт	не допускається	< 2	< 3
Посічки завширшки не більше 0,5 мм та завдовжки до 30 мм на 1 дм ² поверхні, шт	< 1	< 2	< 2
Тріщини завширшки більше 0,5 мм та завтовшки до 40 мм, шт	не допускається		

Властивості клінкерних керамічних матеріалів обумовлюють їх широке застосування в будівництві, хімічній, целюлозно-паперовій, текстильній, харчовій, фармацевтичній, гідролізній і іншій галузях промисловості, металургії, сільському господарстві, санітарії, домашньому побуті.

Завдяки значній міцності та високому ступеню спікання клінкерну цеглу застосовують для кладки фундаментів, зводів і стін, на які чиниться значне навантаження; облицювання цоколів будинків, гідротехнічних споруджень; брукування доріг, тротуарів, фабричних підлог [18-21].

ГЛАВА 3. ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ВИРОБНИЦТВА КЛІНКЕРНОЇ ЦЕГЛИ

3.1. Вимоги до основної глинистої сировини

Технологія виготовлення клінкерної цегли має свої особливості. Головні відмінності технології отримання клінкерної цегли полягають у специфічності вихідних сировинних матеріалів і порівняно високотемпературних режимах термообробки.

До глин, що застосовуються для виготовлення кам'яно-керамічних виробів, висуваються такі вимоги: глина повинна мати широкий інтервал спікання; в процесі випалу глина повинна спікатися в щільний, кам'яноподібний матеріал, не виявляючи при цьому ознак деформації; після випалу до повного спікання виріб повинен мати високу механічну міцність [22]. Щодо хімічного складу глин, то вміст оксидів в глинах, придатних для створення кам'яно-керамічних виробів, знаходиться в межах (мас. %): SiO_2 – (62 – 74), Al_2O_3 – (17 – 28), Fe_2O_3 – (1,5 – 6), CaO – (0,5 – 3), MgO – (0,1 – 3,0), $\Sigma \text{R}_2\text{O}$ – (0,6 – 4) [6]. Кращими для виробництва клінкера є глини із силікатним модулем $n = \text{SiO}_2 / (\text{R}_2\text{O}_3 + \text{RO} + \text{R}_2\text{O})$ у межах (3 – 4,5). При однаковому чи близькому за значенням силікатному модулі двох різних глин перевага віддається глині з більшим вмістом глинозему Al_2O_3 [18]. Проте далеко не всі глини мають вищезначені властивості і тому в клінкерному виробництві нерідко складають штучні суміші з різних матеріалів, які б відповідали цим властивостям.

Розробки останнього часу свідчать про те, що для виготовлення керамічного клінкера можуть бути використані різні сорти глинистих матеріалів, починаючи з важких глин і закінчуючи легкими суглинками, проте кожний конкретний випадок вимагає окремого технологічного опрацювання з метою визначення складу клінкерної маси та оптимальних умов ведення технологічного процесу.

Взагалі якість глинистої сировини залежить переважно від хімічного та гранулометричного складу. Так, високий вміст Al_2O_3 призводить до зростання температури випалу кераміки та зростання температурного інтервалу між

початком спікання та кінцем спікання, тобто покращує умови випалу і сприяє підвищенню міцності черепка, але високий вміст Al_2O_3 може підвищити також чутливість сирих виробів до сушіння.

Підвищений вміст SiO_2 (вміст піску, пилу) обумовлює нечутливість до термообробки, підвищену температуру спікання, пористість черепка, погіршує формувальні властивості (пластичність), знижує механічну міцність кераміки. Домішки крупнозернистого піску до 2 мм знижують усадку і поліпшують сушіння, але дрібний пісок погіршує сушіння сирцю. Кварцові піски погіршують також тріщиностійкість керамічних виробів при випалі. Кількість SiO_2 в глині у вигляді піску не повинна перевищувати 15 %, у зворотному випадку механічна міцність клінкера різко знижується, а водопоглинання зростає. При необхідності спіснення маси в якості спіснювача краще використовувати шамот [19, 22].

Підвищений вміст заліза (гематит, лімоніт, пірит), сульфід металів знижують температуру плавлення сировини та інтервал спікання, що створює небезпеку «підварів». Вміст у клінкерній глині забарвлюючих оксидів, зокрема Fe_2O_3 , не обмежується, якщо тільки не обговорений колір лицевальної клінкерної цегли. Однак присутність значної кількості Fe_2O_3 (більше 8 %) небажана, тому що реакція $6Fe_2O_3 \rightarrow 4Fe_3O_4 + O_2 \uparrow$ проходить при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ дуже інтенсивно, що може викликати утворення пор у матеріалі з подальшим відновленням до FeO і утворенням значно більш легкоплавких силікатних сполук FeO , що дають розплави з низькою в'язкістю [18, 20, 23]. У результаті збігу по температурі і часу цих процесів на виробі з'являється щільний шар, який зовсім небажаний з огляду на декоративні характеристики цегли [24]. Велике значення для спікання глини має ступінь дисперсності оксиду заліза, що міститься в ній. У жовтих глинах Fe_2O_3 знаходиться в більш дисперсному стані, ніж у червоних і тому спікання починається раніше [25].

Домішки карбонатів кальцію та магнію (кальцит, доломіт) є шкідливими; якщо розмір включень перевищує 2 мм, їх необхідно видаляти. Тонкодисперсні включення карбонатів металів знижують температуру та інтервал плавлення, ускладнюють випал. Внаслідок дисоціації карбонатів кальцію і

магнію підвищується пористість виробів, що спричиняє зниження їх міцності. Вміст CaO в глині не повинен перевищувати (7 – 8) %, карбонати кальцію повинні знаходитись в стані найтоншого розподілу. Підвищений вміст CaO в глині обумовлює зменшення інтервалу спікання, збільшує схильність виробів до деформації у випалі, а вуглекислий газ (CO₂), що виділяється із CaCO₃, робить вироби пористими [25, 26]. Вважають, що оксид магнію менш шкідливий у цьому відношенні [18, 21]. У глин, що містять MgO, інтервал спікання більше. Істотний недолік магнезійних глин полягає в тому, що вони мають відносно велику усадку [26].

Сполуки лугів, які містяться в польових шпатах та слюдистих мінералах є плавнями, вони знижують температуру спікання матеріалу, підвищують його щільність, проте скорочують температурний інтервал спікання кераміки,

Розчинні солі (сульфати, хлориди металів тощо) викликають спучення кераміки при спіканні, висолоутворення на виробках, знижують їх морозостійкість.

Крім хіміко-мінерального складу глин важливу роль відіграє ступінь їх дисперсності або гранулометричний склад. Вивчення клінкерних глин показує, що за інших рівних умов більш тонкі за гранулометричним складом глини спікаються при більш низьких температурах і дають при цьому більш щільний і міцний черепок. Це пояснюється, зокрема, тим, що традиційно найбільш багатою легкоплавкими оксидами є тонка глиниста фракція, і при збільшенні крупності часток вміст плавнів зменшується. Паралельно з цим підвищується кількість кремнезему і зменшується вміст глинозему. Характерним є розподіл заліза по фракціях, що концентрується, головним чином, у найбільш тонкій з них, у той час як CaCO₃ розподіляється більш рівномірно і в більшій кількості концентрується в пиловатих фракціях. Оксиди магнію і лужних металів розподіляються по усіх фракціях більш-менш рівномірно [3, 4, 26].

З метою зниження усадки кераміки при випалі, яка не повинна перевищувати 10 % [18, 20, 22], до складу мас вводять 30 – 40 % спіснювачів. В якості спіснювача найчастіше застосовують шамот з розміром зерен не більш 3 мм та водопоглинанням не вище 7 %, дегідратовану глину, бій випалених виробів.

Частину шамоту 8 – 10 % можна замінити піском [22]. Слід враховувати, що дисперсність спіснюючих компонентів також впливає на властивості кераміки. Так, наприклад, термостійкість може бути підвищена шляхом укрупнення шамоту. В той же час дуже тонкий помел польового шпату знижує ТКЛР [20].

Як спеціальні добавки використовують піритні недогарки, FeCO_3 , FeSO_4 , марганцеву руду – для забарвлення кераміки; крейду, мергель, доломіт, вапно, каолін – як освітлюючі добавки [27]. Для зменшення формувальної вологості до клінкерних мас вводять поверхнево-активні речовини (наприклад, 0,05 – 0,2 % ЛСТ), які сприяють пептизації глин, гідратації частинок, рівномірному розподіленню вологи, внаслідок чого підвищується пластичність, зменшується усадка виробів. Як протикорозійні засоби використовують CaCl_2 , NaCl в кількості до 3 % від маси сировини; як засіб проти утворення висолів – водорозчинні сполуки барію (BaCO_3 , BaF_2) в кількості до 0,5 %; як засіб нейтралізації карбонатних включень – вводять до 1,5 % NaCl [28].

Для інтенсифікації спікання глин, що відносяться до неспікливої сировини, у складі клінкерних мас використовують плавні в кількості 10 – 20 % залежно від властивостей глинистої складової. Як плавні використовуються гранітні породи, пегматити, нефелін-сієніти, родовища яких широко розповсюджені на території України в межах Українського кристалічного щита [29, 30].

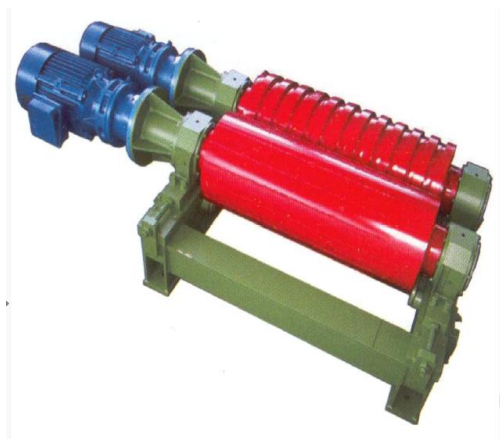
3.2. Основні технологічні операції у виробництві клінкерної цегли

Глиниста сировина в природному вигляді зазвичай володіє низькими технологічними властивостями, що пояснюється тим, що протягом тривалого часу глинисті породи знаходилися в досить щільному, спресованому стані. першим завданням технологів є руйнування щільної структури глинистих порід, що досягається в процесі вилежуванні глин в буртах протягом не менш 18 місяців. В процесі вилежування глин вирішуються наступні завдання:

- диспергування щільної структури глинистих пластів при періодичному заморожуванні і відтаванні;
- вимивання під впливом опадів з глинистих порід розчинних солей, які

породжують вкрай небажані висоли.

Подальша обробка сировини здійснюється в цеху масопідготовки, куди глина надходить через приймальне відділення. Масозаготовительне відділення включає обладнання, що забезпечує видалення великих кам'янистих і металевих включень (рис. 3.1), розпушування глини (рис. 3.2), подрібнення сировини (рис. 3.3), змішування і розтирання шихти (рис. 3.4).

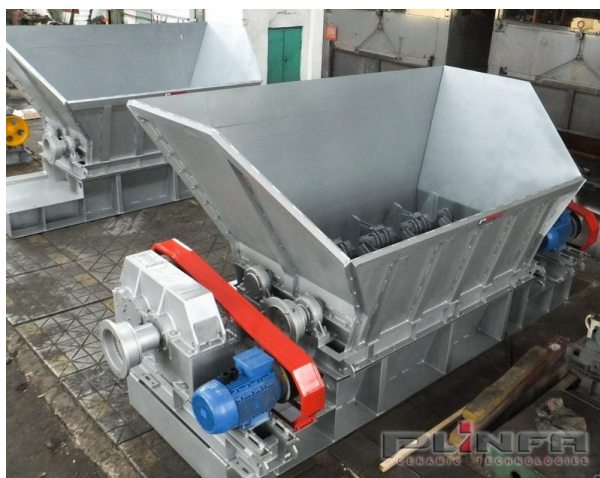


Камневидавальні вальці



Дезінтеграторні вальці

Рисунок 3.1 – Обладнання для видалення з глини крупних включень



Глинорозпушувач

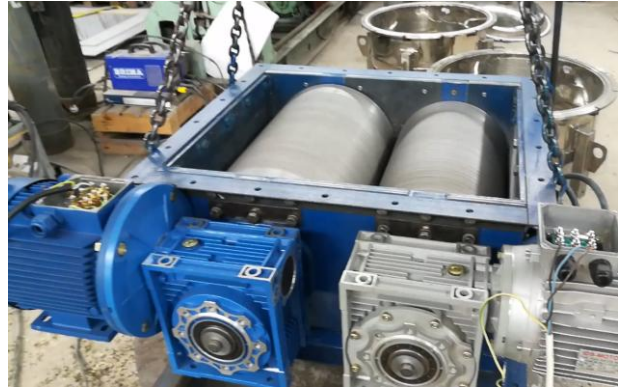


Вид зверху

Рисунок 3.2 – Обладнання для розпушування глини



Шарнірні вальці



Вальці тонкого помелу

Рисунок 3.3 – Обладнання для подрібнення сировини



Бігуни мокрого помелу



Змішувач з фільтруючою голівкою



Змішувач-глинорозтирач



Вид зверху

Рисунок 3.4 – Обладнання для змішування та зволоження компонентів маси

У виробництві клінкерних керамічних можна виділити окремі напрямки, що відрізняються способом формування виробів та визначають основні особливості відповідних технологій. Так, для формування виробів використовують методи пластичного формування та напівсухого пресування. Для виготовлення виробів реставраційного призначення іноді застосовують лиття з напіврідкої маси в гіпсові, дерев'яні чи металеві форми.

Пластичні маси і прес-порошки для отримання виробів готують двома методами: напівсухим (у випадку використання однорідних пластичних глин, які не потребують введення добавок), шлікерним (при багатоконпонентному складі маси, при вживанні неоднорідних за складом, недостатньо пластичних глин, що потребують введення спеціальних добавок, а також для отримання забарвлених мас) [28]. В першому випадку складові частини маси змішують мокрим або сухим способом. Високопластичні глини, особливо при сухому формуванні клінкера, вимагають часткової дегідратації при температурі 400 – 500 °С в обертовому барабані, або в шахтному млині [21]. З метою руйнування природної текстури глину попередньо подрібнюють на розпушуючій машині, та на вальцях грубого помелу. Приготування маси для формування здійснюють в одно- або двовальному змішувачі, куди для зволоження і поліпшення формувальних властивостей маси подають гарячу воду або пару, а також корегуючі добавки.

Формують клінкерну цеглу пластичним (при використанні пластичних глин) або напівсухим методом (для малопластичних глин) [21]. Шлікерний спосіб приготування прес-порошку дозволяє одержати вироби більш високої якості як за зовнішнім виглядом, так і за міцністю на вигин та стійкістю до стирання [20]. Формування клінкерної цегли пластичним методом, який має переважне використання, виконують на звичайному або вакуумному стрічковому пресах при тиску 0,2 – 0,5 МПа з наступним різанням бруса на окремі цеглини або заготовки. Формувальна вологість маси в залежності від властивостей глинистої сировини може змінюватись в межах 18 – 23 % [28].

Перспективним є використання методів напівжорсткої та жорсткої екструзії, які реалізуються шляхом залучення шнекових пресів з тиском пресування

1,6 МПа і більше. Для додання виробам необхідної форми і збільшення їх щільності іноді здійснюють допресовку напівфабрикату, відформованого на стрічковому пресі [31, 32]. За необхідності (в разі використання мало пластичної сировини) здійснюють напівсухе пресування виробів на гідравлічних, колінно-важільних або фрикційних пресах багатоступінчастого і двостороннього пресування (переважно на колінно-важільних або ротаційних пресах) [31, 32].

В Україні виробництвом глинопеперобного і формувального обладнання та проектуванням технологічних ліній для виготовлення будівельної кераміки займається компанія Plinfa (<http://plinfa.info/ua/index.html>).

Розглядаючи питання про вибір методу формування, необхідно враховувати, що вироби, отримані напівсухим пресуванням, мають потребу в більш високих температурах випалу (приблизно на 50 – 100 °С вище), ніж виготовлені пластичним формуванням для досягнення рівнозначної щільності і пористості кераміки. Це викликано тим, що поруватість сирцю після напівсухого пресування вище, ніж після пластичного формування, у результаті чого поверхня контакту окремих часток зменшується, і умови спікання погіршуються. Відбувається зрушення окремих стадій спікання в бік більш високих температур.

Сушіння напівфабрикату клінкерної цегли відбувається у камерних і тунельних сушилах з повільним початковим періодом сушіння через високу щільність сирцю. В залежності від властивостей маси і конструкції сушарок процес сушіння триває від 35 до 70 годин [21, 32].

Клінкерну цеглу випалюють переважно в камерних, тунельних печах, а також в однорядних щілинних або модернізованих кільцевих печах при температурі 1075 – 1150 °С залежно від глинистої сировини. Для запобігання зварювання виробів їх ряди пересипають кварцовим піском. Підйом температури випалу й охолодження ведуть дуже повільно. При максимальній температурі дають тривалу витримку (від 24 до 48 год залежно від типу печі) для максимального спікання черепка [21, 32]. Для внутрішнього облицювання будинків іноді виготовляють ангобовану або глазуровану клінкерну цеглу. Для нанесення декоративного шару використовують нефритовані поливи та ангоби на основі легкоплавких глин [33].

ГЛАВА 4. ДОСЛІДЖЕННЯ СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В ТЕХНОЛОГІЇ КЛІНКЕРНОЇ КЕРАМІКИ

4.1. Каолініто-гідрослюдисті глини неосвоєних родовищ

Однією з умов стабільного функціонування вітчизняних керамічних підприємств є розширення сировинної бази, в тому числі завдяки дослідженню можливості використання глинистої сировини раніше неосвоєних родовищ. В рамках досліджень нової мінеральної сировини вивчені хіміко-мінеральний склад та глини неосвоєних родовищ, що знаходяться у Краматорському районі Донецької області, а також досліджені їх властивості, що визначають умови їх використання в технології клінкерних керамічних виробів. Результати досліджень, що наводяться нижче, висвітлені в роботах [34, 35].

4.1.1. Дослідження радіаційних властивостей глинистої сировини

Для України проблема впливу радіації на організм людини є особливо гострою. Згідно з вимогами Державного гігієнічного нормативу будівельні матеріали, що використовуються для спорудження житла, а також речі повсякденного вжитку, які виготовляють з природної сировини мають бути абсолютно безпечними [36]. Оскільки значне місце серед антропогенних джерел опромінення займають будівельні матеріали, для яких загальна доза опромінення людини складає до 70 %, необхідною умовою для використання нових видів глинистої сировини є визначення їх радіаційної безпеки [37]. У зв'язку з цим проведено дослідження радіаційних властивостей зразків глинистої сировини.

Гамма-спектрометричний аналіз кварц-польовошпатової сировини проводився за допомогою сцинтиляційного гамма-спектрометра СЕГ-001 "АКП-С" з діапазоном енергій гамма-випромінювання від 50 до 3000 кеВ. Дослідна проба поміщається у вимірювальну судину Марінелі об'ємом 1 л, яка охоплює блок детектування з боків і з торцевої частини, чим досягається 4 π -геометрія вимірювання. Обробку результатів вимірювань здійснювали з використанням програми *Akwin*. Значення ефективної питомої активності ($C_{\text{эф}}$), яка використовується для порівняльної оцінки радіоактивності будівельних ма-

теріалів та сировини визначали як зважену суму питомих активностей радіонуклідів, наявних в глинах: ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{40}K , за формулою:

$$C_{\text{ef.}(l)} = C_{\text{Ra}} + 1,31C_{\text{Th}} + 0,085C_{\text{K}} \quad (4.1)$$

Результати досліджень подані на рис. 4.1 та в табл. 4.1.

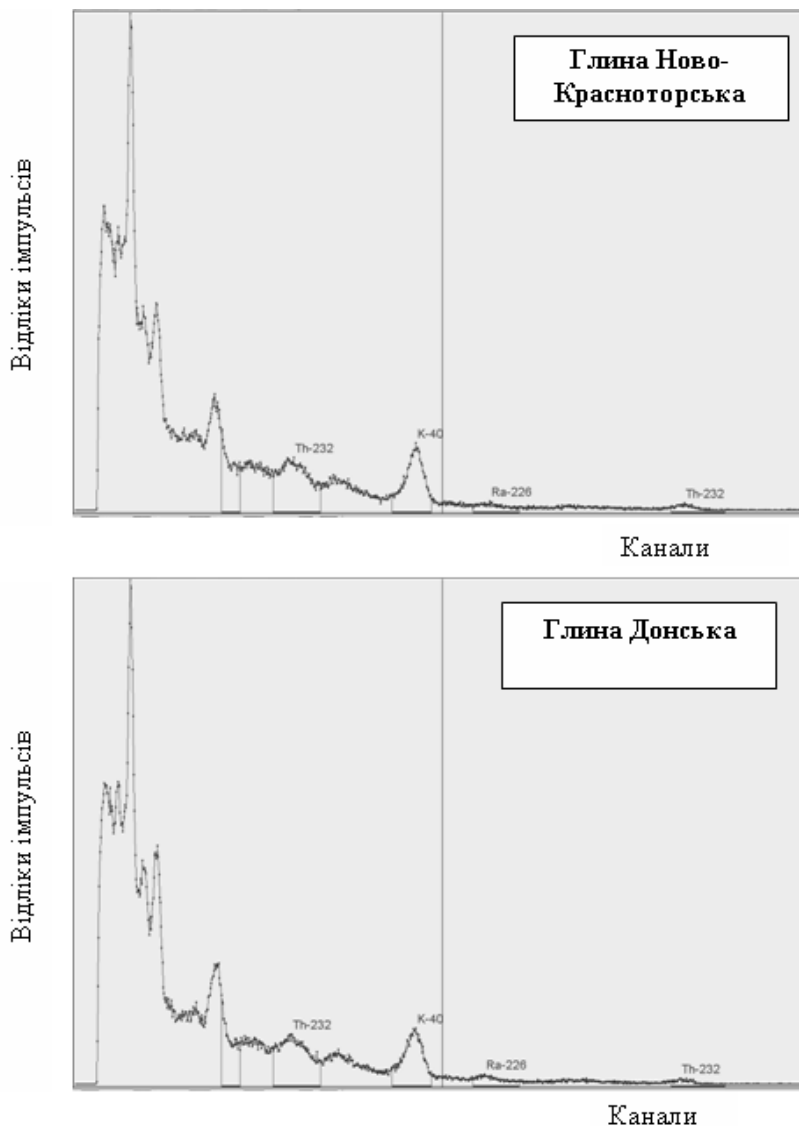


Рисунок 4.1 – Гама-спектри дослідних глин

Таблиця 4.1 – Результати гама-спектрометричного аналізу глин

Родовище глин	Питома радіоактивність, Бк·кг ⁻¹ (вклад, %)			Сума питомих активностей, Бк·кг ⁻¹	C _{ef.} , Бк·кг ⁻¹
	²³² Th	²²⁶ Ra	⁴⁰ K		
Ново-Красноторське	46,1 (10,2)	26,7 (5,9)	377 (83,8)	450	119
Донське Центральне	54,9 (9,9)	59,7 (10,7)	442 (79,4)	557	169

Згідно отриманих результатів більш високою сумарною питомою активністю характеризуються глини Донського родовища, а найменшу радіоактивність мають глини Ново-Красноторського родовища. Для всіх зразків глин величина $C_{\text{еф}}$ перевищує середню $C_{\text{еф}}$ по СНГ ($93 \text{ Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$) та по Україні ($106 \text{ Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$). Втім всі дослідні матеріали за радіаційною безпекою відносяться до 1 класу, оскільки для них виконується умова $C_{\text{еф}} \leq 370 \text{ Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$. Тому ці сировинні матеріали можна використовувати у виробництві без обмежень [36].

4.1.2 Глини Ново-Красноторського родовища

Зразки глинистої сировини Ново-Красноторського родовища (загалом 86 проб) були відібрані з 15 свердловин. Проведений петрографічний та рентгенофазовий аналіз глин показав, що вони є полімінеральними та характеризуються незначними розбіжностями у фазовому складі (табл. 4.2). Глини переважно містять глинисті мінерали – гідрослюду $\text{KAl}_2[(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, каолінит $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5]\cdot(\text{OH})_4$, та хлорит $(\text{Mg},\text{Al},\text{Fe})_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ у різному співвідношенні (за виключенням глин із свердловини № 16, у складі яких хлорит відсутній). У фазовому складі усіх проб присутній гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), наявність якого обумовлює переважно червоний колір глин. Неглиниста частина зразків сировини представлена вільним кварцом та альбітом $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. В пробах свердловин № 16, 21 та 4 ідентифіковано доломіт $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Цей факт вказує на обов'язкову присутність у глинах оксидів Na_2O а MgO , що розходиться із даними хімічного аналізу глин, в даних якого зазначена присутність лише одного лужного оксиду (K_2O) та одного лужноземельного оксиду (CaO). За результатами проведеного РФА шкідливі домішки у глинах, здатні утворювати висоли на поверхні готових виробів, не ідентифіковані (за винятком проби свердловини № 16, в якій можлива наявність CaSO_4). Це може пояснюватись або порівняно невеликою кількістю солеутворюючих домішок, або тим, що вони можуть бути зосереджені в тонких фракціях глинистих мінералів, які зазвичай досить складно ідентифікувати. Присутність основних глинистих мінералів, визначених рентгенофазовими дослідженнями, підтверджуються даними термогравіметричного аналізу (табл. 4.3).

Таблиця 4.2 – Якісний фазовий склад глинистої сировини за даними РФА

Шифр проби	Наявність мінералів							Примітка
	Глиниста складова			Неглиниста складова				
	Каолініт	Гідро-слюда	Хлорит	Кварц	Гематит	Альбіт	Доломіт	
8-1	+ Значна кількість	+ Значна кількість	+ Значна кількість	+ Помірна кількість	+ Середня кількість	+ Середня кількість	-	
2-1	+ Значна кількість	+ Значна кількість	+ Значна кількість	+ Помірна кількість	+ Незначна кількість	+ Середня кількість	-	
16-1	+ Значна кількість	+ Велика кількість	-	+ Помірна кількість	+ Середня кількість	-	+ Значна кількість	Можливо присутні мікроклін, монтморилоніт, сульфат кальцію у незначній кількості
13-1	+ Велика кількість	+ Велика кількість	+ Значна кількість	+ Помірна кількість	+ Середня кількість	-	-	Можливо присутній мікроклін у незначній кількості
12-1	+ Значна кількість	+ Велика кількість	+ Середня кількість	+ Помірна кількість	+ Незначна кількість	+ Середня кількість	+ Незначна кількість	Можливо присутній мікроклін у незначній кількості
21-2	+ Значна кількість	+ Дуже велика кількість	+ Значна кількість	+ Помірна кількість	+ Середня кількість	+ Незначна кількість	+ Незначна кількість	
4-2	+ Велика кількість	+ Велика кількість	+ Значна кількість	+ Помірна кількість	+ Незначна кількість	+ Середня кількість	+ Мала кількість	Можливо присутні мікроклін і монтморилоніт у незначній кількості
23-1	+ Велика кількість	+ Велика кількість	+ Велика кількість	+ Помірна кількість	+ Середня кількість	+ Мала кількість	-	Можливо мікроклін і монтморилоніт у незначній кількості

Таблиця 4.3 – Характеристичні ефекти на термограмах глин

Температура (°C) і знак термічного ефекту на термограмах глин								Розшифровка ефекту
2-1	4-2	8-1	12-1	13-1	16-1	21-2	23-1	
(-) 130	(-) 150	(-) 130	(-) 150	(-) 140	(-) 130	(-) 130	(-) 140	Видалення з матеріалу гігроскопічної вологи
(-) 310	(-) 300	(-) 340	(-) 300	(-) 330	(-) 280 (-) 420	(-) 340	(-) 355	Видалення міжпакетної молекулярної води з глинистих мінералів
(-) 580	(-) 600	(-) 600	(-) 600	(-) 600	(-) 610	(-) 600	(-) 580	Відрив гідроксильних груп, видалення конституційної води зі структури глинистих мінералів, часткова перебудова структури
-	(-) 740	-	-	-	(-) 800	(-) 760	-	Розклад та дисоціація $MgCO_3$ з доломіту
(-) 960	(-) 900	(-) 960	(-) 920	(-) 910	(-) 940	(-) 960	(-) 960	Руйнування кристалічної решітки глинистих мінералів, аморфізація структури, розклад та дисоціація $CaCO_3$ з доломіту (для проб 16-1, 21-2, 4-2)

На термограмах усіх глин ярко виражені чотири ендоефекти з максимумами при температурах 130÷150 °C, 310÷355 °C, 580÷600 °C та 900÷960 °C. Розкладання $MgCO_3$ з доломіту відбувається при температурах відповідно 740 °C, 800 °C та 760 °C. Слід зазначити, що розшифровка термограм дослідних проб є складною задачею, оскільки глини є полімінеральними, для яких зазвичай спостерігається накладання піків ендо- і екзоєфектів, що свідчить про паралельне протікання різних процесів в різних глинистих складових. В цілому слід зазначити, що дані ДТА підтверджують дані рентгенофазового аналізу.

Відомо, що хімічний склад глинистої сировини визначає її придатність до виробництва тих чи інших керамічних виробів. За даними хімічного складу дослідної сировини було проаналізовано положення фігуративних точок складів

глин кожної свердловини на діаграмі Августініка, яка показує зв'язок між складом глини та областями її використання (рис. 4.2). Інформацію стосовно областей використання глин можуть також надати і відомості щодо гранулометричного складу сировини з використанням діаграми Вінклера (рис. 4.3).

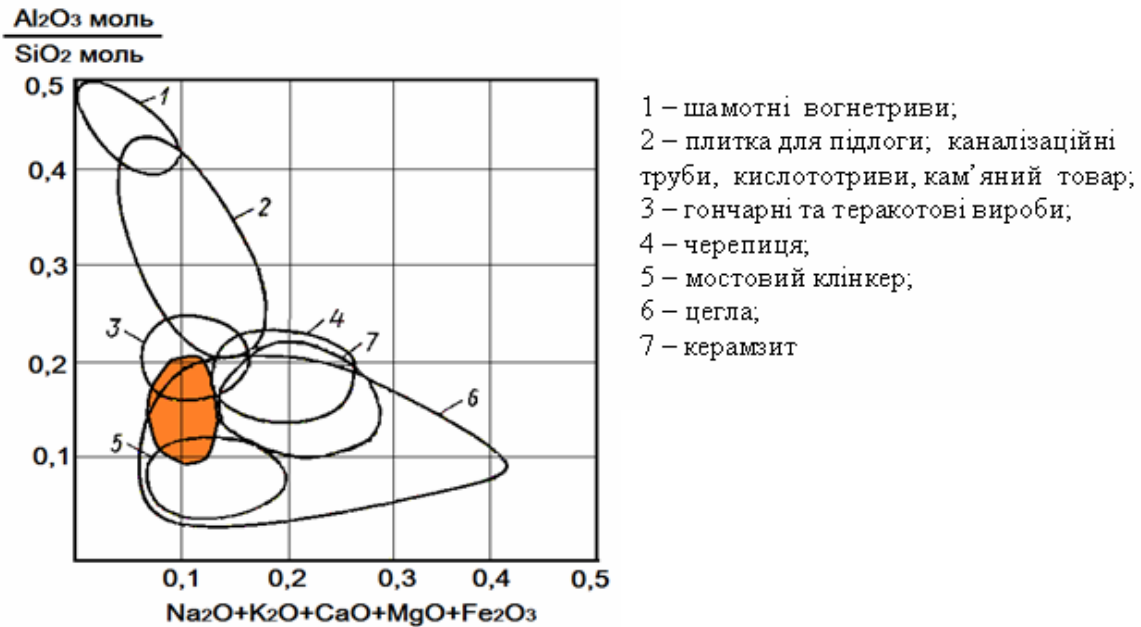
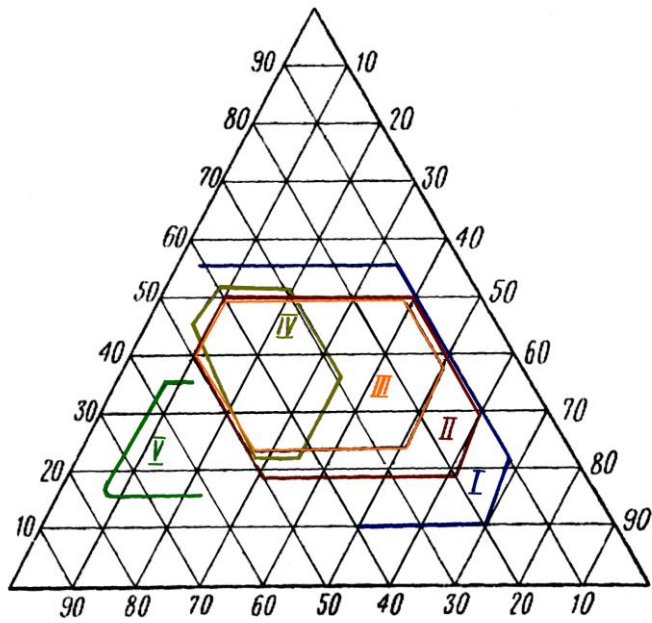


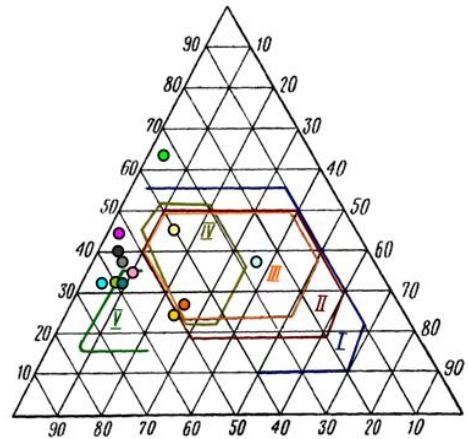
Рисунок 4.2 – Положення області складів глин Ново-Красноторського родовища на діаграмі Августініка

Аналіз рис. 4.2 та 4.3 дозволяє припустити, що дослідні глини можуть бути використані для виготовлення стінової кераміки, в тому числі клінкерної цегли. За кількістю крупнозернистих включень більшість глин належать до сировини із високим вмістом включень, які мають розміри більш ніж 0,5 мм. Виключенням є глини, відібрані із свердловин № 7 та № 8, які відносяться до сировини з низьким вмістом крупнозернистих включень.

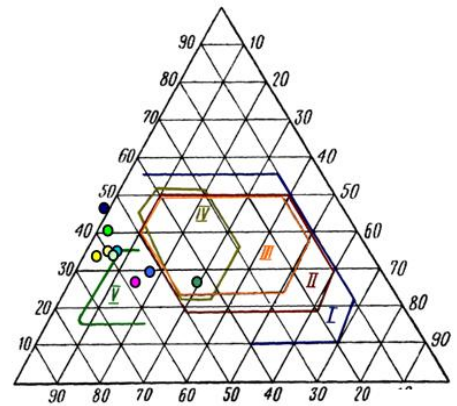
За результатами вивчення пластичності сировини (рис. 4.4) встановлено, що більшість дослідних глин є помірно- та середньопластичними (число пластичності змінюється в межах 7÷15 та 15÷25 відповідно). Виключенням є глини свердловини № 11, для яких число пластичності перевищує позначку 25, що дозволяє віднести їх до високопластичної глинистої сировини.



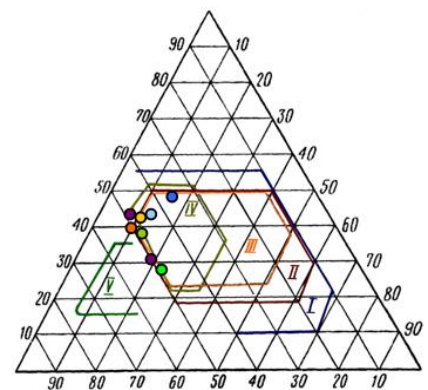
- I – повнотіла цегла
- II – пустотіла цегла
- III – черепиця
- IV – керамічні камені
- V – клінкерна цегла



Свердловини 1-6

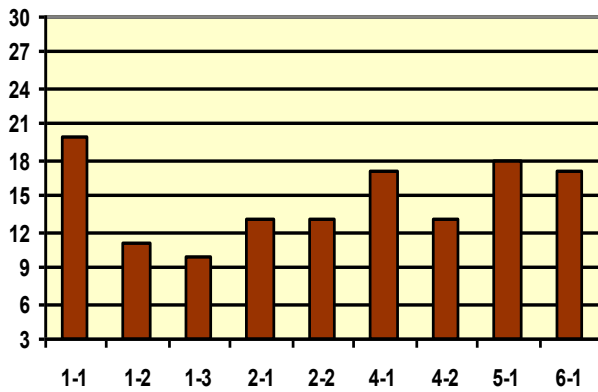


Свердловини 7,8,9,11,12

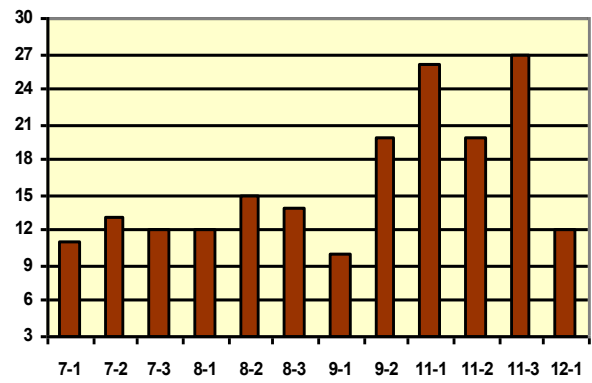


Свердловини 13,16,19,21

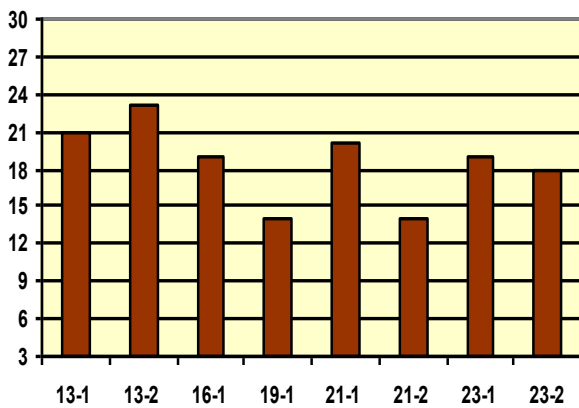
Рисунок 4.3 – Гранулометричний склад глин Ново-Красноторського родовища та їх положення на діаграмі Вінклера



Свердловини 1-6



Свердловини 7,8,9,11,12



Свердловини 13,16,19,21,23

Рисунок 4.4 – Пластичність глин Ново-Красноторського родовища

Виготовлення зразків відбувалось за технологією пластичного формування (тиск формування 2,5 МПа) при вологості глинистої маси 19 %. Обрані параметри відповідають умовам напівжорсткої екструзії. Випал здійснювали в муфельній печі при температурах 1000 та 1100 °С з годинною витримкою. Для випалених зразків досліджували їх експлуатаційні властивості, які обумовлюють рівень якості виробів: загальну усадку, водопоглинання, межу міцності на стиск, а також вивчали схильність матеріалів до утворення дефектів (висолів та “дутику”).

Дослідженнями встановлено, що Ново-Красноторські глини мають практично однаковий буроватий колір, який стає більш насиченим після випалу при 1100 °С, що пояснюється присутністю забарвлюючих залізовміщуючих сполук. Отримані дані, а також рекомендації щодо області використання глинистої сировини наведені в табл. 4.4. Слід зазначити, що можливість використання глин в якості основної сировини для виготовлення клінкерної цегли обумовлена їх мож-

ливістю до спікання до водопоглинання менше 6 % при температурі 1100÷1150 °С при відсутності високотемпературної деформації, висолів, виплавок та мінеральних утворень.

Таблиця 4.4 – Післявипалювальні властивості ново-красноторського глини

Шифр зразка	Водопоглинання, %		Загальна лінійна усадка, %		Межа міцності на стиск, МПа		Наявність дефектів		Рекомендована область використання	
	1000	1100	1000	1100	1000	1100	1000	1100	1000	1100
1-1	14,64	4,6	6,05	6,7	26,69	32,3	висоли	мін.утв*	рядова	клінкер
1-2	14,8	11,6	3,3	4,24	36,46	54,2	висоли	мін.утв	рядова	–
1-3	14,45	12,75	3,34	4,55	46,28	68,0	висоли	мін.утв	рядова	–
2-1	15,59	8,59	5,05	7,08	35,74	58,56	–	–	лицьова	–
2-2	13,93	4,13	5,3	7,5	52,33	84,6	–	–	лицьова	клінкер
4-1	13,97	5,53	6,33	7,3	47,35	65,2	–	–	лицьова	клінкер
4-2	14,34	2,89	6,68	9,7	57,03	88,6	–	–	лицьова	клінкер
5-1	17,8	4,18	5,9	9,2	26,28	59,06	–	–	рядова	клінкер
6-1	16,21	4,15	7,72	10,4	49,9	119,9	–	мін.утв.	рядова	клінкер
7-1	15,78	4,8	4,56	6,9	33,98	79,8	висоли	мін.утв	рядова	клінкер
7-2	14,53	4,07	5,35	7,5	53,63	98,08	висоли	мін.утв	рядова	клінкер
7-3	14,36	5,2	5,2	7,1	33,07	77,53	–	–	лицьова	клінкер
8-1	16,88	7,0	4,0	5,6	39,75	44,33	висоли	мін.утв	рядова	–
8-2	16,06	5,49	4,4	6,45	44,54	73,32	висоли	мін.утв	рядова	–
8-3	15,05	2,85	5,22	9,4	46,34	79,83	–	–	лицьова	клінкер
9-1	16,0	5,85	7,8	7,95	34,48	67,19	–	мін.утв	рядова	–
9-2	13,5	2,78	6,91	10,2	37,12	70,45	висоли	мін.утв	рядова	клінкер
11-1	15,84	2,1	8,09	10,85	28,62	52,78	–	–	лицьова	клінкер
11-2	15,12	2,64	8,5	9,0	45,28	80,3	–	–	лицьова	клінкер
11-3	13,87	2,14	6,35	10,2	51,54	114,5	–	–	лицьова	клінкер
12-1	15,81	7,22	5,07	8,75	30,27	51,4	висоли	мін.утв.	рядова	–
13-1	16,96	1,43	7,9	11,5	35,03	61,95	–	–	–	клінкер
13-2	15,29	3,55	6,8	9,6	62,06	94,0	висоли	мін.утв	рядова	клінкер
16-1	18,92	3,7	6,5	10,5	47,31	89,71	–	–	рядова	клінкер
19-1	14,89	5,38	7,5	9,0	35,62	63,45	–	–	лицьова	клінкер
21-1	13,9	2,49	7,9	5,55	63,05	107,2	–	–	лицьова	клінкер
21-2	15,8	5,79	4,0	5,0	50,80	83,62	–	–	лицьова	клінкер
23-1	11,41	1,2	5,46	8,5	63,62	109,9	–	–	лицьова	клінкер
23-2	15,37	5,32	5,81	7,5	49,11	82,59	–	–	лицьова	клінкер

Придатність глин для отримання мостового клінкеру залежить від їх можливості утворювати щільноспечений матеріал з підвищеною міцністю (міцність на стиск не менше 40 МПа) [17]. Порівняльний аналіз отриманих даних свідчить про те, що більшість дослідних проб глин характеризуються високим рівнем спікання матеріалу, що свідчить про можливість їх використання для виробництва клінкерних виробів при температурі випалу 1100 °С. Рівень міцності деяких проб дозволяє також рекомендувати ці глини для отримання мостового клінкеру.

Слід зазначити, що на деяких зразках після випалу зафіксовані мінеральні утворення, склад яких за даними РФА представлений діопсидом. Утворення діопсиду, скоріш за все, відбувається за рахунок взаємодії кремнезему із оксидами кальцію і магнію, які утворилися внаслідок розкладу карбонатів. Мінеральні утворення спостерігається як для зразків, отриманих глин глибокого залягання, так і для зразків, отриманих з глин близьких до верхніх шарів.

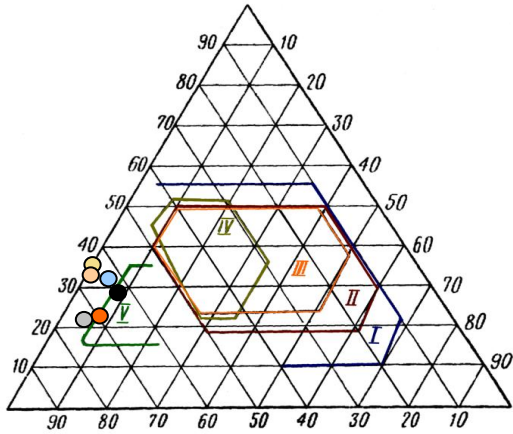
Таким чином, результати проведених досліджень показали, що глини Ново-Красноторського родовища є полімінеральними, відносяться до каолініто-гідрослюдистих із незначним вмістом хлориту та помірною кількістю вільного кварцу. Такий мінеральний тип глин є бажаним з точки зору отримання з них клінкеру. За пластичністю більшість з глин відносяться до помірно- та середньо-пластичних. До недоліків глин можна віднести високий вміст крупнозернистих включень із середнім розміром 5 мм і більше, які є уламками гірських порід (альбіт) та вапняковими домішками, зокрема, доломіту. Тому до технологічної лінії підприємств по виготовленню клінкерних виробів слід включити обладнання для видалення крупнозернистих включень з глин. Вивчення кераміко-технологічних властивостей глин показали, що Ново-Красноторські глини є перспективними для технології керамічного клінкеру. Втім з їх використанням можуть бути отримані клінкерні вироби лише червоно-брунатного кольору. Для розширення кольорової гами виробів на основі цих глин слід розглянути можливість використання добавок світлозабарвленої глинистої сировини при зберіганні високого рівня спікання та міцності продуктів випалу.

4.1.3. Глини Центрального Донського родовища

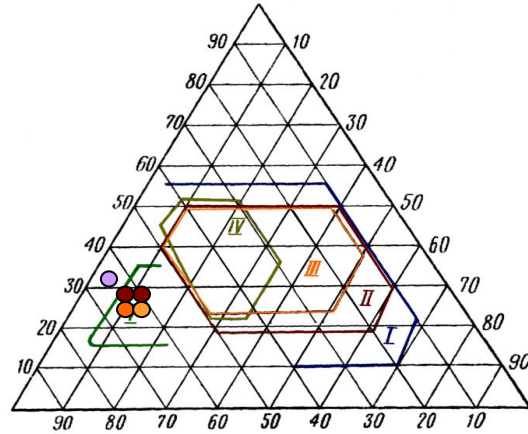
Характер залягання глинистої сировини в межах ділянки відрізняє присутність значної кількості піщаних порід, представлених пісками, піщаниками, опоковидними породами. Окремі шари представлені глинистими породами із значною кількістю вуглець-вміщуючих домішок. Для дослідження було представлено 38 проб глинистої сировини, які були відібрані з 10 свердловин. Визначення мінерального складу глин проводили з використанням РФА. Дослідження показали, що вони є полімінеральними та характеризуються незначними розбіжностями у фазовому складі. Проби переважно містять глинисті мінерали – каолініт $Al_2[Si_2O_5] \cdot (OH)_4$ та гідрослюду $KAl_2[(Al, Si)_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$ у різному співвідношенні. Відмінності окремих проб полягають у наявності незначної кількості монтморилоніту $(Al, Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot H_2O$, хлориту $(Mg, Al, Fe)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$ або палигорскіту $MgAl_2(Si_4O_{11})(OH)_2 \cdot 4H_2O \cdot nH_2O$. Неглиниста частина зразків сировини представлена переважно вільним кварцом, альбітом $(NaAlSi_3O_8)$ та мікрокліном $(KAlSi_3O_8)$, які містяться в незначній кількості. У фазовому складі ряду проб ідентифіковані домішки слюди $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ (мусковіту). За результатами проведеного РФА глин шкідливі домішки, що можуть стати причиною виникнення дефектів випалених виробів (наприклад, карбонати). Крім того, у складі проб 8-1 та 10-4 встановлена присутність незначної кількості слюди).

Глини належать до сировини із низьким вмістом крупнозернистих включень. За даними щодо гранулометричного складу глин, проведено оцінку області використання дослідної сировини на основі діаграми Вінклера (рис. 4.5а). Аналіз рис. 4.5а дозволяє припустити можливість використання дослідних глин в технології клінкерної цегли. Результати вивчення пластичності (див рис. 4.5 б) показали, що більшість дослідних глин є середньопластичними (число пластичності в межах $15 \div 25$) та помірнопластичними (число пластичності не перевищує $10 \div 15$). Результати визначення післявипалювальних властивостей глин після випалу проб глин при 1000 і 1100 °С (табл. 4.5), свідчить про можливість використання глин Донського родовища в якості основної сировини при виготовленні архітектурно-фасадних лицьових виробів при температурі випалу 1000 °С.

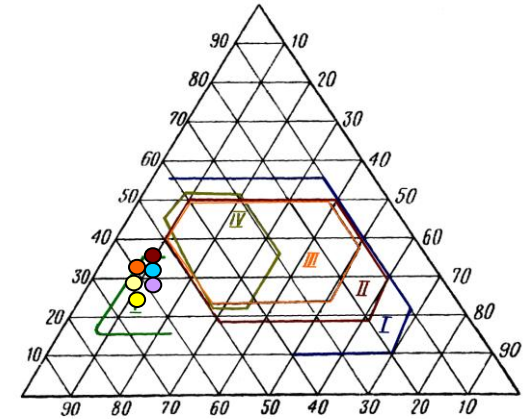
Свердловини 1-3



Свердловини 4-7

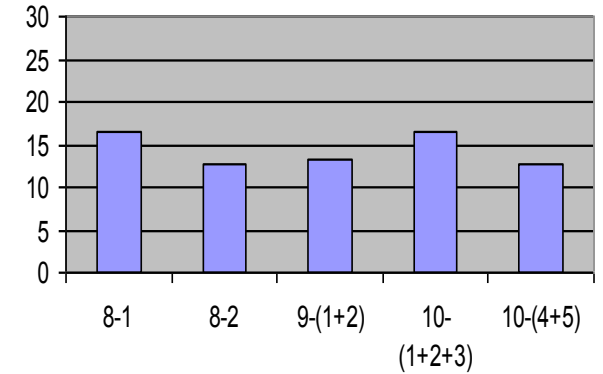
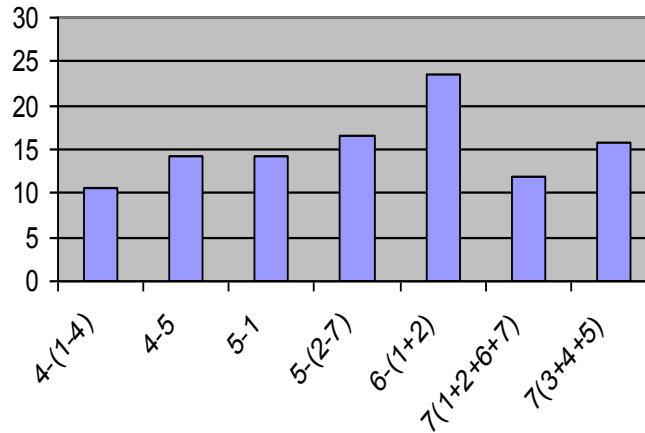
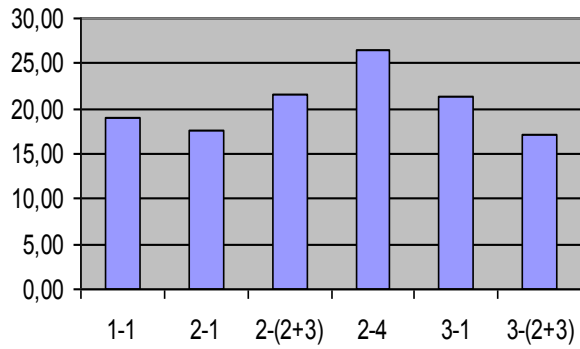


Свердловини 8-10



36

а)



б)

Рисунок 4.5 – Гранулометричний склад і пластичність глин Центрального Донського родовища

Таблиця 4.5 – Післявипалювальні властивості глин Центрального Донського родовища

Шифр зразка	Водопоглинання, %			Загальна лінійна усадка,%			Межа міцності на стиск, МПа			Наявність висолів			Рекомендована область використання		
	1000	1100	1200	1000	1100	1200	1000	1100	1200	1000	1100	1200	1000	1100	1200
1-1	19,06	15,03	10,03	1,58	3,49	6,54	25,23	31,46	38,12	-	-	-	рядова	лицьова	-
2-1	17,44	13,67	8,66	1,9	3,95	7,02	23,85	25,01	29,35	-	-	-	рядова	лицьова	-
2-(2+3)	15,02	10,76	4,82	2,2	4,49	8,78	25,23	47,85	63,01	-	-	-	лицьова	лицьова	клінкер
2-4	12,76	7,58	3,33	2,58	4,97	8,81	25,43	50,42	63,55	-	-	-	лицьова	лицьова	клінкер
3-1	17,5	15,0	9,97	1,5	3,6	6,53	23,82	42,05	46,65	-	-	-	рядова	лицьова	-
3-(2+3)	16,87	13,22	8,56	0,55	2,83	7,00	21,87	44,41	49,95	-	-	-	рядова	лицьова	-
4-(1+2+3+4)	17,96	14,18	9,02	1,17	2,96	6,89	22,15	41,15	43,25	-	-	-	рядова	лицьова	-
4-(5)	17,47	14,33	9,12	1,07	3,05	6,72	21,87	36,70	47,25	-	-	-	рядова	лицьова	-
5-1	14,99	8,59	3,90	4,33	8,83	9,92	31,05	51,25	60,14	-	-	-	лицьова	лицьова	клінкер
5-(2+3+4)	15,08	9,52	4,22	3,73	7,13	9,55	29,56	48,45	66,15	-	-	-	лицьова	лицьова	клінкер
6-(1+2)	17,9	13,78	8,44	3,34	6,62	9,11	24,75	39,15	43,66	висоли	-	-	рядова	лицьова	-
7-(1+2+6)	16,9	14,65	9,15	2,75	3,23	7,87	21,07	30,85	38,44	висоли	-	-	рядова	лицьова	-
7-(3+4+5)	21,06	14,47	9,01	4,22	6,38	8,79	25,13	36,15	43,25	висоли	-	-	рядова	лицьова	-
8-1	14,1	12,93	7,77	3,31	8,11	9,11	29,75	36,89	48,44	-	-	-	лицьова	лицьова	-
8-2	19,34	12,61	7,54	2,75	6,61	8,73	20,45	33,65	42,32	висоли	-	-	рядова	лицьова	-
9-(1+2)	18,40	15,91	10,23	1,5	5,37	6,88	20,24	36,40	46,38	висоли	-	-	рядова	лицьова	-
10-(1+2+3)	14,17	10,75	4,78	3,52	7,30	10,05	29,98	49,8	57,87	-	-	-	лицьова	лицьова	клінкер
10-(4+5)	23,74	14,96	9,89	3,15	6,93	10,13	27,12	36,70	44,32	-	-	-	рядова	лицьова	-

Зразки, отримані з цих глин характеризуються комплексом високих експлуатаційних властивостей та відсутністю «дутиків», висолів та мінеральних утворень на поверхні виробів. Виключення становлять біловипалювальні глини, відібрані із свердловин №№ 6, 7, 8, 9, зразки яких після випалу та тестування шляхом капілярного підсосу мають висоли жовтого кольору (імовірно ванадійвміщуючі).

При термообробці при більш високій температурі (1100 °С) висоли на зразках цих глин відсутні, що пояснюється ускладненням дифузії водорозчинних солей на поверхню зразків за рахунок досягнення ними більш високого ступеня спікання керамічного черепку. Це свідчить про можливість використання глин Донського родовища в якості основної сировини при виготовленні архітектурно-фасадних лицьових виробів при температурі випалу 1000 °С. Зразки, отримані з цих глин характеризуються комплексом високих експлуатаційних властивостей та відсутністю «дутиків», висолів та мінеральних утворень на поверхні виробів. Виключення становлять біловипалювальні глини, відібрані із свердловин №№ 6, 7, 8, 9, зразки яких після випалу та тестування шляхом капілярного підсосу мають висоли жовтого кольору (імовірно ванадійвміщуючі). При термообробці при більш високій температурі (1100 °С) висоли на зразках цих глин відсутні, що пояснюється ускладненням дифузії водорозчинних солей на поверхню зразків за рахунок досягнення ними більш високого ступеня спікання керамічного черепку.

Зразки, отримані в результаті випалу при 1100 °С не досягають рівня водопоглинання, необхідного для отримання клінкерної цегли ($W \leq 6\%$). Однак при підвищенні температури термообробки до 1200 °С рівень спікання ряду проб дослідної глинистої сировини задовольняє вищевказані вимоги. Тому при їх використанні в якості основної сировини при виготовленні клінкерних керамічних виробів слід проводити випал при температурі 1200 °С, або здійснювати модифікування шихт добавками інтенсифікаторів спікання. Глини Центрального Донського родовища дозволяють отримати вироби білого, жовтого, рожевого та сірого кольорів, що представляє інтерес з точки зору розширення кольорової гами керамічного клінкеру.

Таким чином, за результатами проведених досліджень встановлено, що глиниста сировина Донського родовища відносяться до каолінит-гідролудистої групи, є помірно- та середньопластичною і характеризується низьким вмістом крупнозернистих включень. На основі цих глин може бути отримана лицьова цегла (при 1000 °С) та клінкерна цегла при (1200 °С). Втім для виготовлення на їх основі клінкеру при температурі 1100 °С необхідним є використання флюсуєчих добавок. З метою комплексного використання сировини Центрального Донського родовища, враховуючи наявність значних прошарків кварц-польовошпатового піску, в подальшому здійснено дослідження щодо можливості його використання як флюсуєчої добавки до шихти для виробництва клінкерної цегли [38].

4.2. Полімінеральні глини

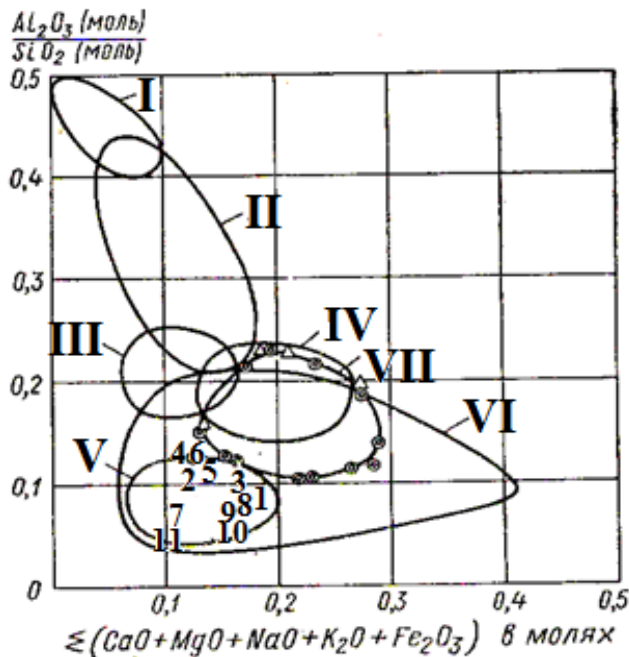
В рамках досліджень властивостей некондиційних глин вивчали склад та властивості глинистої сировини Верхньосируватського родовища Сумської області, Лужківського та Шестаківського родовищ Харківської області, Кобелякського та Хорольського родовищ Полтавської області. Такий вибір обумовлений наявністю та будівництвом та модернізацією в цих регіонах виробництв будівельної кераміки, в т.ч. клінкерної цегли: ТОВ «Керамейя» (м. Суми), підприємств ТОВ «Харківський цегельний завод № 13» «Комсомолец» (м. Харків), ТОВ «Хорольська кераміка» (м. Хорол).

Хімічний аналіз дослідної глинистої сировини виконаний відповідно до ГОСТ 21216.12-81. Хімічний склад глини наведений у табл. 4.6. Аналізуючи дані таблиці 4.6, можна зазначити, що у відповідності до ДСТУ Б В.2.7-60-97 [39] глину шестаківську слід віднести до такої, що має середнє значення числа пластичності, високий вміст крупнозернистих включень, є неспікливою. За розрахунковим значенням вогнетривкості її відносять до тугоплавкої, за гранулометричним складом – до низькодисперсної, за хімічним складом – до кислій.

Фігуративні точки глинистої сировини, які характеризують хімічний склад досліджених матеріалів, представлені на діаграмі Августініка (рис. 4.6). Ці дані ілюструють їх придатність для різних керамічних технологій.

Таблиця 4.6 – Хімічний склад глинистої сировини

Сировина	Вміст оксидів за хіманалізом , мас. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	в.п.п
Глини лужківські								
- бура	75,45	10,25	5,95	3,62	1,52	0,86	2,53	5,67
- зелена	73,65	11,95	4,34	1,87	1,27	0,57	1,75	4,65
Глина шестаківська	77,17	8,39	4,4	0,5	1,5	0,29	2,2	5,1
Глина хорольська								
- верхній пласт	72,80	8,96	2,53	4,4	1,17	0,82	2,04	7,28
- нижній пласт	75,16	7,75	1,81	4,5	1,48	0,68	1,88	6,74
Глина Кобеляцька								
-верхній пласт	78,30	9,37	3,45	0,73	1,57	1,79	0,73	4,03
-нижній пласт	69,82	10,87	3,64	4,07	1,69	1,79	0,57	7,55
Глиниста сировина верхньосируватська:								
- жовта	66,81	10,82	3,48	5,18	0,68	0,95	1,89	5,94
- темно-бура	62,26	13,66	5,85	1,27	0,75	0,84	1,82	5,93
- червоно-бура	62,85	13,03	6,1	1,53	0,77	0,87	1,78	5,86
- сіра	62,52	14,02	6,16	1,32	0,69	0,81	1,49	6,10



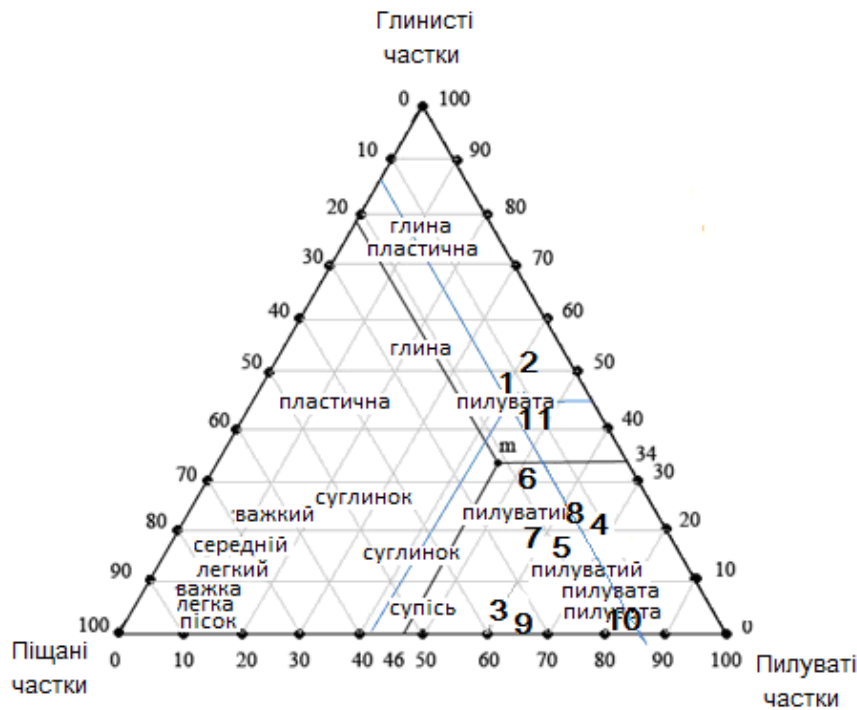
- I – шамотні вогнетриви
- II – плитка для підлоги,
- III – каналізаційні труби, кислототриви,
- IV – кам'яний товар
- V – гончарні вироби
- VI – мостовий клінкер
- VII – цегли та керамічні камені

- 1 – лужковська зелена
- 2 – лужковська бура
- 3 – Верхньосируватська жовта
- 4 – верхньо-соруватська темно-бура
- 5 – верхньо-соруватська червоно-бура
- 6 – верхньо-соруватська сіра
- 7 – кобеляцька (верхній пласт)
- 8 – кобеляцька (нижній пласт)
- 9 – хорольська (верхній пласт)
- 10 – хорольська (нижній пласт)
- 11 – шестаківська

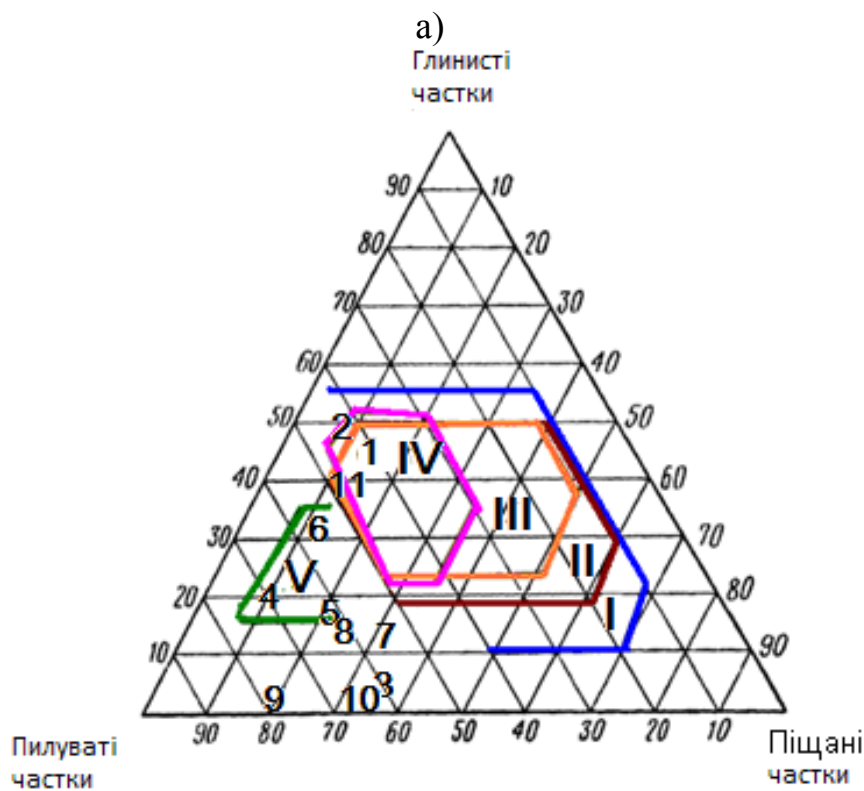
Рисунок 4.6 – Область існування та придатність до використання дослідної глинистої сировини (за діаграмою Августиника)

Гранулометричний склад глин визначали за методикою Рутковського, відповідно до якої частки глин поділяють на три фракції: глинисті (< 0,005 мм) пи-

луваті (0,005÷0,05 мм) та піщанисті (0,05÷0,5мм). Фігуративні точки дослідної глинистої сировини, нанесені на діаграми Охотіна та Вінклера (рис. 4.7).



- 1 – лужковська зелена
- 2 – лужковська бура
- 3 – Верхносируватська жовта
- 4 – верхньо-соруватська темно-бура
- 5 – верхньо-соруватська червоно-бура
- 6 – верхньо-соруватська сіра
- 7 – кобеляцька (верхній пласт)
- 8 – кобеляцька (нижній пласт)
- 9 – хорольська (верхній пласт)
- 10 – хорольська (нижній пласт)
- 11 – шестаківська



- I – повнотіла цегла
- II – пустотіла цегла
- III – черепиця
- IV – керамічні камені
- V – клінкерна цегла

б)
Рисунок 4.7 – Характеристика глинистої сировини за діаграмами:

а) діаграма Охотіна; б) діаграма Вінклера

Отримані дані дозволили встановити, що дослідні глинисті матеріали належать до насупних типів глинистої сировини:

- лужківські – пилюваті глини;
- хорольські – легкі супіски (нижній ф верхній шар відповідно);
- кобелякські – пилюваті суглинки (нижній ф верхній шар відповідно);
- шестаківські – пилюваті глини;
- верхньосируватські – пилюваті суглинки (за виключенням жовтої та сірої різновидів сировини, які відповідно належать до пилюватої супісей та пилюватої глини).

За класифікацією Вінклера визначено області застосування досліджених різновидів глинистої сировини та зроблено висновок щодо можливості їх використання в технології клінкерної цегли. Так, лужківські глини придатні для використання в технології будівельної кераміки (повнотілої та пустотілої цегли та керамічних каменів), а також можливо черепиці. Втім, можна припустити, що за умови модифікування керамічних мас з цих глин шляхом введення інтенсифікаторів спікання можливе одержання матеріалів, які за рівнем спікання відповідатимуть вимогам до клінкерної цегли.

Мінеральний склад глин досліджували методом петрографічного рентгенофазового аналізу. За даними петрографічного аналізу глина лужківська представлена тонкодисперсними знебарвленими та зеленувато-жовтими агрегатами з показником заломлення $1,530 \div 1,560$, які складаються з глинистої речовини, кальциту, лусочок гідрослюди та окремих невеликих (до 8 мкм) зеленуватих ділянок з дуже слабким двозаломленням. Домішки в глині представлені кварцом (більше 15 %), кальцитом з розміром часток до $12 \div 15$ мкм (переважно 4 мкм). Кальцит утворює дрібні зерна, тонкодисперсні агрегати та конкреції розміром до 8 мкм у формі полісинтетичних двійників. Поодинокі зерна представлені польовими шпатами, вуглистою речовиною ($1 \div 2$ %), глауконітом (до 2 %), який надає глини зеленуватого забарвлення. Розміри зерен глауконіту не перевищують 30 мкм. Акцесорні мінерали (в сумі приблизно $2 \div 3$ %)

представлені невеликими до 12÷15 мкм зернами сфену, циркону, рогової обманки, епідоту, лейкоксену і рутилу.

Дослідження процесів, що відбуваються при нагріванні глин, з використанням ДТА дозволило визначити склад глинистих мінералів. На термограмі лужківської глини зафіксовано п'ять ендотермічних ефектів з максимумами при 120 °С, 250 °С, 660 °С, 905 °С та 960 °С. Перший ендоефект (100÷140 °С) характеризує видалення вільної адсорбційної вологи з матеріалу. Другий ендоефект (220÷280 °С) пов'язаний із видаленням із структури монтморилоніту міжшарової молекулярної вологи. Ендоефекти при 630÷690 °С та 870÷930 °С відносяться до процесів зневоднення за рахунок видалення конституційної гідроксильної вологи, що супроводжують руйнування ґратки гідрослюди та монтморилоніту.

Наявність цих глинистих мінералів підтверджують результати рентгенофазових досліджень глини. Штрих-рентгенограма лужківської глини наведена на рис. 4.8.

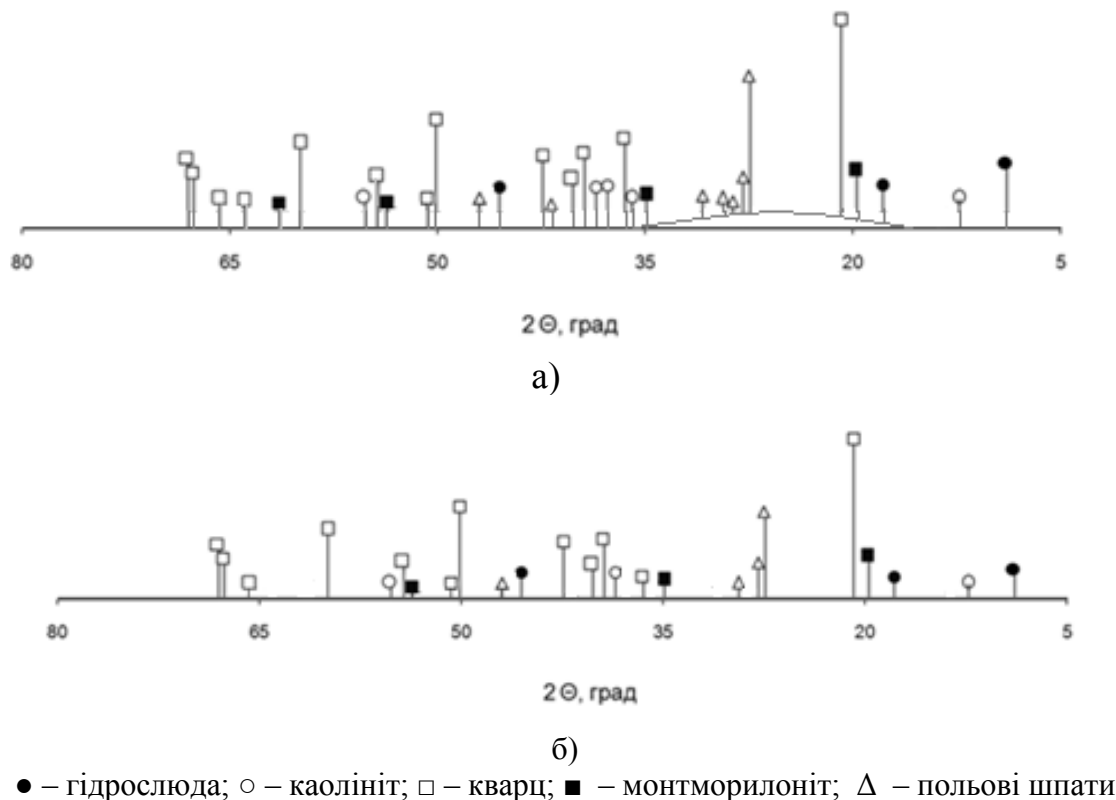
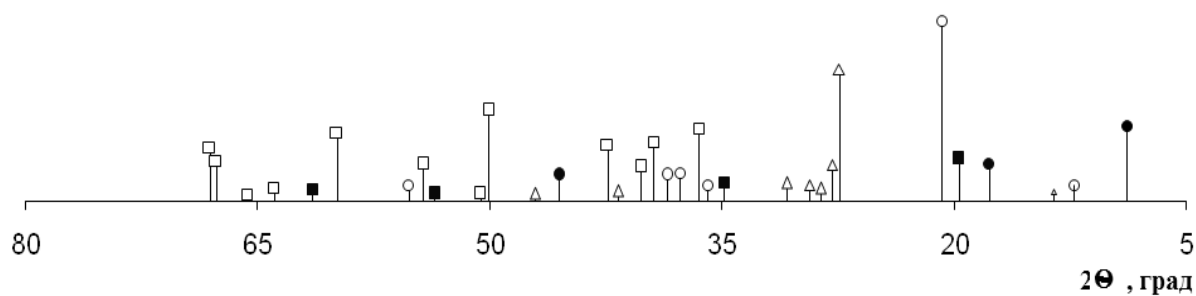


Рисунок 4.8 – Штрих-рентгенограми глин Лужківського родовища:

а) зеленої; б) бурої

Рентгенографічна картина глини Шестаківського родовища є дуже схожою (рис. 4.9).



● – гідрослюда; ○ – каолінит; □ – кварц; ■ – монтморилоніт; Δ – польові шпати

Рисунок 4.9 – Штрих-рентгенограма глини Шестаківського родовища

Глиниста частина лужківських глини представлена гідрослюдою (структура типу мусковіту) каолінитом і монтморилонітом. За кількістю і інтенсивністю рефлексів можна припустити, що глиниста частина переважно містить гідрослуду, в меншій кількості монтморилоніт і в незначній кількості каолініт. За даними петрографічних досліджень неглиниста складова представлена невеликими кількостями натрієвого і калієвого польових шпатів і карбонатвміщуючими домішками – кальцитом CaCO_3 гідромгнезитом $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та доломітом $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,67}\text{Fe}_{0,33})(\text{CO}_3)_2$.

Відсутність на рентгенограмі рефлексів гематиту свідчить про те, що оксид заліза входить у решітку доломіту і монтморилоніту, тоді як окремі залізовміщуючі мінерали у глині відсутні. Звертає на себе увагу той факт, що на рентгенограмі зеленої глини (рис. 4.7а) наявне "гало" досить значній площі, що свідчить про присутність рентгеноаморфної фази, яка, імовірно, ідентифікується як тонкозернистий гетит $\text{FeO}(\text{OH})$ з основною межплощинною відстанню 0,418 н·м або як дрібнозернистий аморфний кремнезем. З огляду на значну площу "гало" на рентгенограмі і високе водопоглинання випалених зразків, рефлексів на рентгенограмі поблизу кутів $2\theta = 21,4$ і $35,96$ швидше за все слід віднести до аморфної кремнеземистої породи типу опоки.

Як відомо, опока представляє собою аморфну породу, яка складається з опаловидного кремнезему зі структурною формулою $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Зазвичай,

опоки є високопоруватими (~50 %), добре адсорбують вологу (природна вологість у залежності від пори року коливається від 15 до 40 %). Густина опок складає $1,9 \div 2,3 \text{ г/см}^3$, об'ємна вага $0,3 \div 0,9 \text{ г/см}^3$, об'ємна вага у виробі $0,6 \div 1,6 \text{ г/см}^3$, твердість $4 \div 5$ за шкалою Моосу [40].

Отримані дані дозволяють віднести глину Лужківського та Шестаківського родовищ до каолініто-гідрослюдиєвих із значним вмістом монтморилоніту, домішками карбонатів, карцу і опоки. Як відомо, наявність опоки в глинистій сировині викликає розрихлення структури кераміки під час випалу. Виходячи з класичних теоретичних положень про поведінку аморфного SiO_2 при нагріванні [41], можливий механізм зниження механічної міцності випаленого матеріалу полягає у наступному. Опока, як і інші природні аморфні кремнеземисті породи, складається з агрегованих часток SiO_2 , які пов'язані у ланцюги та цементовані силіцією речовиною. Поверхня аморфних часток, виходячи з їх структурних особливостей, складається з моношару так званих «силанольних» груп Si-O-H , а також частково містить адсорбовану воду. При подрібненні глини ці агрегати легко розпадаються на невеликі дискретні ланцюги. При термообробці глинистого матеріалу, який містить опоку, в ньому відбуваються наступні процеси: видалення фізично зв'язаної води (~ 115 °C), дегідратація поверхні часток (видалення поверхневих гідроксильних груп при 600 °C) та подальше спікання аморфних часток при температурі вище 600 °C. Процес спікання аморфного кремнезему можна умовно розподілити на 2 етапи. На першому етапі відбувається «склеювання» часток аморфного SiO_2 під впливом температури. Особливістю спікання дрібнопоруватих часток аморфного кремнезему є те, що цей процес супроводжується незначним зменшенням площини їх поверхні при практично незмінному середньому діаметрі пор. Збільшення температури спікання не призводить до зменшення кількості та діаметру пор, і навіть навпаки – може призвести до збільшення їх середніх розмірів. Автори [42] пояснюють цей факт тим, що при нагріванні матеріалу тонкозернистий аморфний кремнезем рухається від поверхні більш широких капілярів та заповнює дрібні пори і капіляри, залишаючи порожніми найбільш широкі

капіляри, в силу чого збільшується середній розмір пір. Окрім цього при підвищенні температури випалу (на другому етапі спікання) може також здійснюватися переродження аморфного кремнезему у кристалічний (в першу чергу в α -кristобалит) в силу подібності їх структури). Особливістю кристалізаційного процесу є те, що утворення кристалів спостерігається у першу чергу на межі між двома фазами. Іншими словами, кремнезем переходить у кристалічний стан тільки на деяких ділянках, а остаточно аморфна структура не змінюється. Оскільки утворення та ріст анізотропних кристалів α -кristобаліту здійснюється на міжфазних межах, це призводить до утворення напруг на окремих ділянках в об'ємі матеріалу. Чим більше в одиниці об'єму дискретних ланцюгів аморфного SiO_2 , тим більше міжфазних меж та тим більше напруги, які супроводжують ріст кристалічних новоутворень. Усе вищезазначене вказує на вірогідну низьку здатність глин Шестаківського та Лужківського родовищ до спікання та утворення високоміцного щільноспеченого керамічного матеріалу.

Глинисту сировину Верхньосируватського родовища досліджували з використанням петрографічного, диференційно-термічного і рентгенофазового методів. За даними петрографічного аналізу проб суглинок, представлений на аналіз є полімінеральною різністю гідрослюдисто-каолінітового складу з домішками монтморилоніту, амезити, хлориту. Проби на наявність карбонатів (при дії 10 %-ною HCl) у суглинку показали доволі бурхливе скипання, що свідчить про присутність в матеріалі значної кількості карбонатної складової. Глиниста речовина суглинку забарвлена у жовто-бурий колір. Показник заломлення (1,54–1,565). Максимальний розмір зерен кварцу 100 мкм, переважний – 20–60 мкм. У пробі присутні карбонати, переважно у вигляді пелітоморфної складової, яка рівномірно розподілена в глинистій масі. Окремих кристалів і агрегатів невелика кількість. Кількість акцесорних мінералів, які представлені поодинокими зернами і агрегатами циркону, турмаліну, лейкоксену, рутилу, ставроліту й рогової обманки не перевищує 1–2 %. Присутні також поодинокі зеленуваті тонкодисперсні агрегати імовірно глауконіту або хлориту. Кількісний розподіл мінеральних фаз

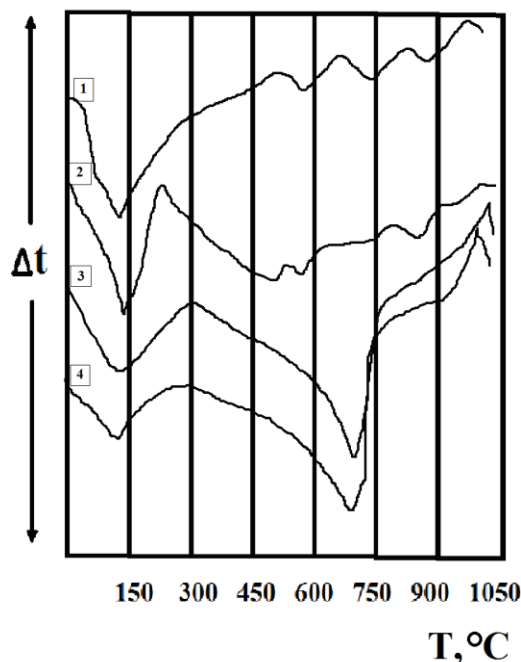
у складі суглинку є наступним, %: глиниста речовина – 60; кварц – 15–20, карбонати – 15–20, польові шпати 1–2, гідрослюди – 1–2, акцесорії – 1–2. Проби червоно-бурої та сірої глини на наявність карбонатів вказують на майже повну відсутність карбонатів в їх складі.

Глиниста речовина проби темно-бурої глини з Верхньосируватського родовища забарвлена в бурий колір, представлено тонкодисперсними агрегатами (ізотропними з $N=1,58\pm 0,02$), що складаються, найімовірніше, з каолініту недосконалої структури з домішкою інших глинистих мінералів (гідрослюди і монтморилоніту). В пробі присутні тонкодисперсні (до 4 мкм) включення гематиту і лимоніту. Присутні також дрібні кристали карбонатів розміром до 10-12 мкм переважно безбарвні (кальцит, доломіт), рідше забарвлені в жовтий колір (можливо сидерит). Неглиниста частина проби складається із зерен вільного кварцу у вигляді слабоокатаних і неправильної форми безбарвних зерен розміром до 100 мкм (переважаючий розмір $10\div 60$ мкм) з показником заломлення $N=1,553\pm 0,02$, а також зерен метаморфизованих польових шпатів. Розподіл частинок домішок за розмірами є наступним: менше 10 мкм – $8\div 10$ %, $10\div 60$ мкм – $75\div 80$ %, більше 80 мкм – $12\div 15$ %. Акцесорні мінерали, сумарний вміст яких не перевищує 1 %, представлені рутилом, цирконом, гранатом.

Матеріал проби червоно-бурої глини інтенсивно просочений коломорфними оксидно-гідроксидними сполуками заліза, що ускладнює визначення. Показник світлозаломлення агрегатів глинистої речовини досягає $1,580\div 1,600$. Судячи з форми агрегатів, характеру згасання і двозаломлення, найімовірніше, вони представлені тонколусчатим каолінітом, не виключено, що з домішкою галуазита. За даними петрографічних досліджень, глиниста сировина глини червоно-бурої відрізняється більш досконалою структурою і Верхньою кількістю каолінітової складової, а також відсутністю монтморилоніту. Зустрічаються агрегати розміром до $15\div 20$ мкм, представлені агрегатами каолініта і лусочками гідрослюди (галуазита). В пробі відсутні карбонати, але спостерігаються жовто-бурі агрегати оксидів і гідроксидів заліза в кількості меншій, ніж в попередній пробі. Акцесорії аналогічні пробі глини темно-бурої.

Проба сірої глини аналогічна за мінеральним складом попередній пробі. Глиниста частина переважно представлена каолінітом досконалої структури з домішкою гідрослюди. Ця проба має більш світле забарвлення за рахунок набагато меншого їх вмісту, і за усіма ознаками схожа з пробєю глини червоно-бурої, від якої відрізняється тільки наявністю одиничних зерен змінених польових шпатів.

Термограми глинистої сировини Верхньосируватського родовища наведені на рис. 4.10.



(1 – пілуватий супісок жовтий; 2 – пілуватий суглинок темно-бурий;
3 – глина червоно-бура; 4 – глина сіра)

Рисунок 4.10 – Термограми глинистої сировини Верхньосируватського родовища

Характер і інтенсивність теплових ефектів дозволяють фіксувати присутність в досліджуваних глинистих матеріалах каолініту, гідрослюди, монтморилоніту і карбонатних домішок. На термограмах глинистої сировини видно, що при температурі 140 °C і 160 °C для проб всіх глин спостерігається ендотермічний ефект значної інтенсивності, який характеризує процес повного видалення гігроскопічної води з породи і часткового виділення міжпакетної води з глинистих мінералів. При цьому слід зазначити, що вказаний ендоефект для глини темно-бурої характеризується значно більшою інтенсивністю, що пояснюється присутністю в цій сировині мінералу монтморилоніту, здатного всмоктувати і

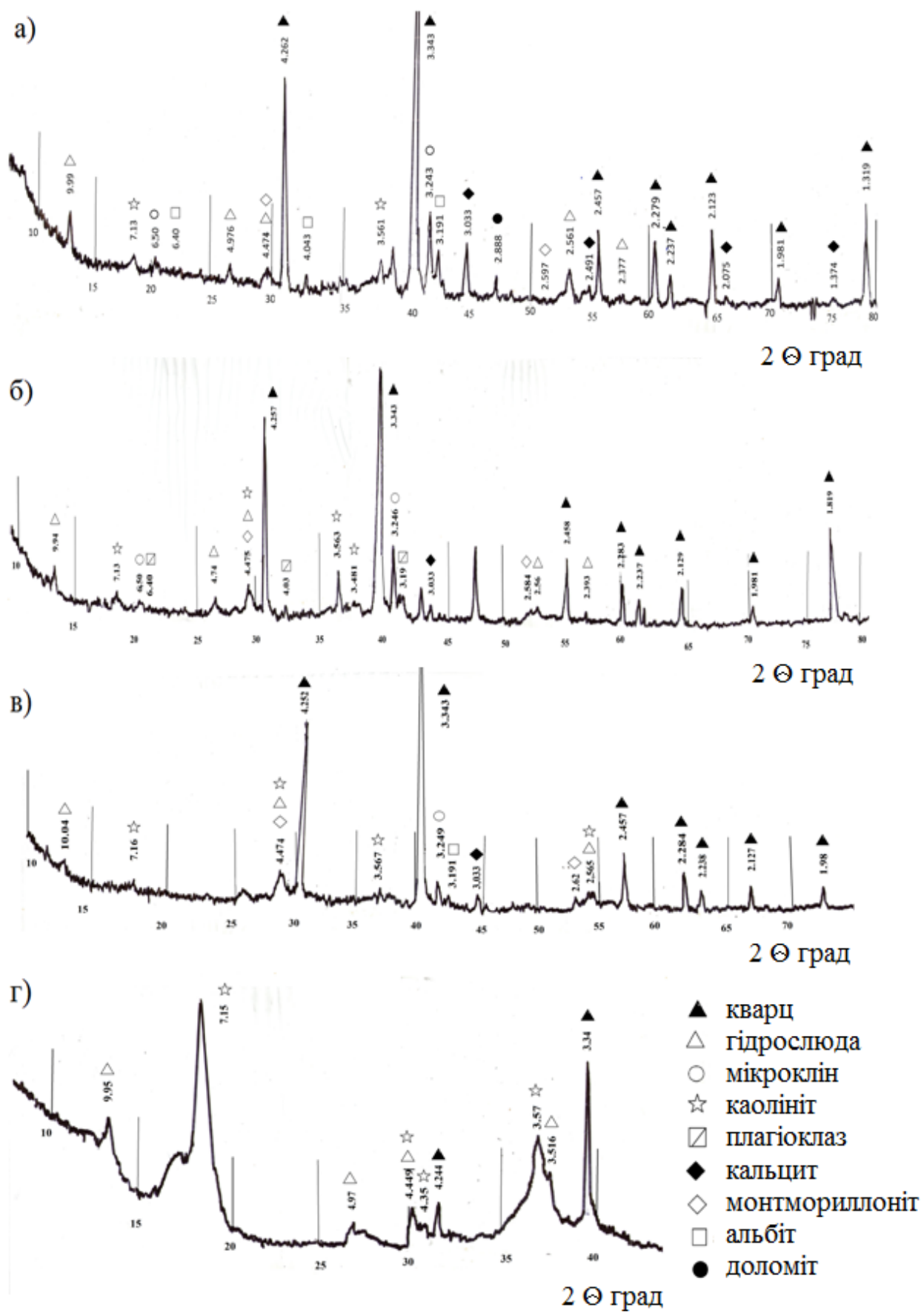
утримувати велику кількість вологи, а також палигорскіту, волоконні кристали якого віддають при цих температурах слабо зв'язану воду «цеоліту». При температурі 600 °С на термограмах усіх трьох глин зафіксований ендоефект, який супроводжує процес видалення внутрішньопакетної води із структури каолініту, внаслідок якого відбувається розрив хімічних зв'язків типу О–Н, часткова перебудова структури цього глинистого мінералу і його аморфізація. При подальшому нагріванні до температури 1020 °С на термограмах цих глин фіксується екзо-ефект, який характеризує кристалізацію муліта. Слід зазначити, що на термограмі класичних прикладів каолініту термoeфекти виявляються при більш низькій температурі (ендоефект при 590 °С і екзо-ефект при 980–1000 °С). Зсув ендоефектів у високотемпературну область досліджуваних глинистих порід може свідчити про недосконалість кристалічних ґрат каолініту, яким представлена глиниста частина матеріалів. Характер термограми глини темно-бурої кардинально відрізняється від термограм глин червоно-бурої та сірої. Присутній на ній подвійний ендоефект (так званий «дуплет») при температурах 560 °С і 580 °С підтверджує присутність у складі глини темно-бурої мінералу монтморилоніту свідчить про наявність у складі проби мінералу монтморилоніту. Далі при температурах 790 °С, 900 °С і 960 °С спостерігаються ендоефекти, які супроводжують розкладання присутніх в глині карбонатів (доломіту і кальциту).

Аналіз кривих втрати ваги глинистої сировиниказує на те, що для жовтого суглинку характерна максимальна втрата ваги зразка (90 мг проти 80 мг для проб темно-бурої, червоно-бурої та сірої глин), що пояснюється декарбонізацією карбонатів, які містяться в ньому. Втрати маси проби в результаті дисоціації карбонатів (ендотермічні ефекти з максимумами при 790 °С і 960 °С), складають 1,5 % від первинної маси проби. Найбільші втрати ваги для темно-бурої глини доводяться на ділянку видалення гігроскопічної вологи і складають 3,5 % при загальній втраті маси 9 %. При цьому втрати ваги зразка внаслідок видалення міжпакетної води монтморилоніту складають 4 %. Найбільша втрата ваги зразків глин червоно-бурої та сірої глин відповідає температурному інтервалу, в якому відбувається видалення міжпакетної води каолініту і складає 6 % при зага-

льній втраті ваги 8 %. Комплексний аналіз результатів мікроскопічного, рентгенофазового і диференціально-термічного аналізів дозволив встановити, що укласти, що суглинок і глина темно-бура є полімінеральною глинистою сировиною з переважанням каолініто-гідрослюдиної складової і істотним вмістом монтморилоніту. Крім того, суглинок характеризується наявністю домішок карбонатів у вигляді доломіту і кальциту. Глини червоно-бура та сіра є каолініто-гідрослюдистими з переважанням каолінітової складової і відрізняються відсутністю карбонатів, завдяки чому їх можна віднести до більш якісної сировини.

Мінералії, що представляють неглинисту частину верхньосируватських глин, ідентифіковані з ви користанням РФА (рис. 4.11). Отримані дані свідчать про полімінеральність й велику запіскованість жовтого супіску (рис. 4.11а). У пробі також спостерігається присутність значної кількості кальциту в суміші з карбонатом магнію. Доломіт присутній у незначній кількості. Глиниста частина представлена мінералами, гідрослюдиної і монтморилонітової групи, а також мінералами каолінітової групи типу амезиту з недосконалою структурою. Домішки польових шпатів незначні. Крім того, у даному зразку також ідентифікований гіпс.

За даними РФА (рис. 4.11 б) глина темно-бура є полімінеральною: глиниста частина проби представлена гідрослюдою $(K,Na)Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$, каолінітом $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ і монтморилонітом $(Al,Mg)_2(OH)_2(Si_4O_{10}) \cdot H_2O$ про що свідчать чітко оформлені рефлекси цих фаз. Можлива присутність змешаншаруватого мінералу з ознаками хлориту і монтморилоніту, а також наявність водного алюмосиліката магнію – палигорскіту $MgAl_2(Si_4O_{11})(OH)_2 \cdot 4H_2O \cdot nH_2O$. За структурою цей мінерал відноситься до класу шарувато-стрічкових силікатів і нерідко існує в асоціації з монтморилонітом. Палигорскіт відноситься до високодисперсних мінералів, що мають розвинену питому поверхню і здатні до катіонного обміну. Обмінна здатність обумовлена ізоморфізмом і наявністю обмінних катіонів, розташованих на зовнішніх ділянках мінералу, а не всередині пакетів. На відміну від монтморилоніту, кристалохімічна будова палигорскіту обумовлює наявність в тілі кристала пустот (так званих «цеолітних» каналів), що дозволяє поглинати молекули малих розмірів деяких речовин, у тому числі води [43].



а) жовтий супісок; б) глина сіра; в) гсуглинок темно-бурий; г) муглинок червоно-бурий

Рисунок 4.11 – Рентгенограми глинистої сировини Верхньосирусатського родовища

В неглинистій частині даної проби в значній кількості ідентифікований кварц SiO_2 , зафіксована також присутність карбонатів (доломіту $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ і більший мірі кальциту CaCO_3), а також польових шпатів (альбіту $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ і мікрокліну KAlSi_3O_8), причому мікроклін міститься в дещо більшій кількості. Як домішки виявлені також рогова обманка (мінерал групи амфіболу), магнієвий вермікуліт $(\text{MgFe})_3[(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і, а також гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Глиниста частина проби червоно-бурої глини за даними РФА (рис. 3.6в), представлена, головним чином, каолінітом. Також в пробі, в незначній кількості, міститься гідрослюда, можливо у вигляді гідробіотиту. Основними мінералами, якими представлена неглиниста частина проби є кварц і мікроклін. Можлива також наявність магнієвого вермікуліту.

У складі проб глини сірої, як основні глинисті мінерали ідентифіковані каолініт і гідрослюда (рис. 4.10г). Неглиниста частина цих глинистих порід представлена кварцом і мікрокліном. В обох глинах присутній гематит, кількість якого є приблизно однаковою.

Кількісний мінеральний склад глинистої сировини Верхньосируватського родовища за результатами комплексних досліджень подано в табл. 4.7).

Таблиця 4.7 – Мінеральний склад сировини Верхньосируватського родовища

Компоненти	Відносна кількість мінералів, % в глинистій сировині			
	жовта	темно-бура	червоно-бура	сіра
Каолініт	55-60	15-18*	35-40	40-45
Гідрослюда	1-2	10-15	15-20	10-15
Монтморилоніт	15-20	5-8	-	-
Кварц	15-20	45-55	40-45	40-45
Гематит и лімоніт	1-2	5-6	1-2	6-7
Карбонати	1-2	8-10	следи	следи
Польові шпати	-	3-4	~2	2-3
Акцесорні мінерали	1-2	~1	~1	1-2
Глауконіт	-	-	-	-

*В темно-бурій глині замість каолініту ідентифікована глиниста складова змішано-шаруватого типу (перехідна від бейделіту, монотерміту до каолініту)

Аналогічним чином встановлено кількісний мінеральний склад глин Хорольського та Кобелякського родовищ (табл. 4.8).

Таблиця 4.8 –Мнеральний склад глин Полтавської області

Назва мінералу	Вміст мінералів в глинах, мас. %			
	глина хорольська		глина кобелякська	
	верхній пласт	нижній пласт	верхній пласт	нижній пласт
Глинисті мінерали	гідрослюда з домішками монморилоніту і каолініту	гідрослюда	змішано-шаруваті агрегати системи «каолініт-ідросюда-бейделіт» з домішками хлориту	змішано-шаруваті агрегати системи «каолініт-ідросюда-бейделіт» недосконалої структури
Кварц	35–40	35–40	55–60	50–55
Кальцит	10–12	10–12	≤ 1	10-11
Рогова обманка			4–5	2–3
Польові шпати			13–15	10–15*
Акцесорні	доломіт, рутил, циркон, гранат, турмалін, польові шпати ≤1	доломіт, рутил, циркон, гранат турмалін, ≤1	кальцит, рутил ≤ 1	доломіт, рутил ≤ 1
* метаморфізовані (вивірені)				

Як видно з даних табл. 4.8, кобелякські та хорольські глини є полімінеральними (за виключенням хорольських глин, що належать до нижніх пластів). За виключенням кобелякських глин, що належать до верхнього ярусу, розглянуті глини засмічені карбонатами. Звертає увагу, що кобелякські глини містять значну кількість польових шпатів в неглинистій частині. Усі глинисті матеріали відносяться до сировини з високим вмістом кварцу, що дозволяє припустити їх належність до піщано-глинистих сумішей.

Для характеристики кераміко-технологічних властивостей глинистої сировини визначені довипалювальні та випалювальні властивості глин, а також властивості зразків після випалу при 1100 °С (середньостатистична температура випалу клінкерної цегли). Як відомо, довипалювальні властивості глинистої сировини прийнято характеризувати формувальною вологістю, пластичністю, чутливістю до сушіння, запіскованістю та повітряною усадкою та міцністю зразків у повітряно-сухому стані. Для характеристики випалювальних властивостей глин визначали їх вогнетривкість за ГОСТ 21216.11-93, температурний інтервал спікання та спеченого стану, температуру початку деформації. Для характеристики експлуатаційних властивостей вогневих проб

дослідних глин, випалених при температурі 1100 °С, визначали водопоглинання, загальну усадку, міцність на стиск та морозостійкість зразків, а також візуально оцінювали висолоутворення на їх поверхні після капілярного підсосу.

Кераміко-технологічні властивості досліджених глин подано в табл. 4.9.

На підставі результатів випробувань і класифікації за ДСТУ Б В.2.7-60-97 можна зробити наступні висновки:

1) глини лужківські за хімічним складом належать до кислої, а за гранулометричним складом – до низькодисперсної глинистої сировини. За мінеральним складом є полімінеральними: переважаючими глинистими мінералами є гідролюда, каолінит та монтморилоніт. Обидві глини характеризуються помірною пластичністю, не зважаючи на високий вміст крупнозернистих включень. Це можна пояснити наявністю в глині монтморилонітової складової, яка надає глинам високої пластичності та сприяє підвищенню міцності матеріалу у висушеному стані. За значенням вогнетривкості лужківську глину можна віднести до тугоплавкої глинистої сировини. Значний вміст вільного кварцу погіршує її спікання. Продукти випалу глин при температурах до 1150 °С досягають водопоглинання 8,5 %; подальше підвищення температури до 1270 °С викликає оплавлення та поверхневе спучення матеріалу, що супроводжується збільшенням водопоглинання матеріалу до 9,7 %.

2) глина шестаківська належить до напівкислої сировини із високим вмістом барвних оксидів. Вона має середню пластичність, не зважаючи на низьку дисперсність та високий вміст крупнозернистих включень. За характеристиками спікання вона відноситься до тугоплавкої не спікливої сировини середнього температурного спікання (понад 1100 °С). За мінеральним складом глина належить до полімінеральної сировини, що містить карбонатні домішки та опоку. Присутність опоки надає продуктам випалу підвищеної поруватості і низької механічної міцності. Враховуючи вищевикладене, при розробці мас для отримання клінкерної цегли слід використовувати добавки, здатні інтенсифікувати спікання та фазоутворення матеріалів при температурі випалу 1100 °С.

Таблиця 4.9 – Кераміко-технологічні властивості лужківської глини

Властивості глинистої сировини	Глини лужківські (зелена/бура)	Глина Шестаківська	Глини Хорольські (шари верх/ниж)	Глини кобеляцькі (шари верх/ниж)	Глини Верхносируватські			
					1	2	3	4
Довипалювальні властивості								
Число пластичності	14 / 15 помірно пластичні	16	12 / 14 помірно пластичні	11 / 15 помірно пластичні	8,7	20,4	16,4	17,0
Чутливість до сушки	високо-чутливі	сереньо-чутлива	високо-чутливі	високо-чутливі				
Повітряна усадка, %	8,75	8,56	1,9 / 1,4	2,96 / 3,4	5,7	9,9	19,9	10,55
Формувальна вологість, %	26 / 28	26	25 / 27	19 / 22	197	26	23	26
Вміст крупно-зернистих включень, %	20 / 12	25	0,2 / 0,2	0,05 / 0,02	33	11	20	12
Міцність на вигин у повітряно-сухому стані, МПа	3,56 / 5,93	4,56	4,45 / 5,12	4,23 / 6,01	4,64	7,08	7,06	8,37
Випалювальні властивості								
Вогнетривкість, °С	1430 / 1380	1470	1250 / 1270	1320 / 1290	1280	1395	1430	1450
За характером спікання	неспикливі	неспикливі	неспикливі	неспикливі	спікливі низькотемпературного спікання			
Інтервал спеченого стану, °С	55/40	50	20/30	30/20	20	50	50	50
Властивості зразків глинистої сировини, випалених при 1100 °С								
Уявна щільність, г/см ³	1,88 / 1,97	1,73	1,85 / 1,90	1,89 / 1,92	2,07	2,21	2,18	2,05
Загальна усадка, %	11,3 / 13,5	8,31 / 9,56	4,3 / 3,6		11,5	14,9	14,55	13,5
Водопоглинання, %	8,56 / 11,05	16,3	15,2 / 16,8	4,5* / 4,2*	1,74	1,68	3,72	4,50
Міцність на стиск, МПа	37,0 / 22,3	10,18	19,9 / 11,5	29,0 / 27,5	43,3	27,8	28,73	26,47
Морозостійкість, циклів (при -18 °С)	> 50 / >60	> 50	> 50	> 50	> 75	> 75	>75	>80
Схильність до утворення висолів	незначні білі висоли	висоли білого кольору	висоли білого кольору	висолів немає	висолів немає			
Схильність до утворення дутиків	- / +	+	+ / +	- / +	+	+	-	-
1 - жовтій супісок ; 2 - суглино темно-бурий 3 - суглинок червоно-бурий; 4 - глина сіра * ознаки перевипалу								

3) глини Хорольського та Кобелякського родовищ належать до помірно-пластичної сировини з низьким вмістом крупнозерних включень. Вони є високо-чутливими до сушіння, але характеризуються відносно низькою усадкою, що обумовлено вмістом карбонатів, природною спісненістю та переважанням пилюватої фракції. Тому їх використання вимагатиме «м'яких режимів сушки». За показниками сікання ці глини є легкоплавкими та за температури 1100 °С зазнають деформації. Втім за ступенем спікання вони є не спікливими через відсутність інтервалу спеченого стану. Втім слід зазначити, що кобелякські глини спікаються краще за хорольські. Аналіз технологічних властивостей дозволяє зробити висновок, що за умови нейтралізації вапнякових включень та розширення інтервалу спеченого стану глини Хорольського та Кобелякського родовищ можуть знайти використання в технології лицьової та клінкерної цегли. При цьому схожіть мінерального складу різних пластів хорольських глин вказує на доцільність їх видобування економічним валовим способом та використовувати у складі керамічних мас, поєднуючи в різних комбінаціях з урахуванням характеру залягання, без ризику втратити відтворювані властивості. Натомість кобелякські глини суттєво відрізняються за складом домішок (в першу чергу карбонатних), що вказує на доцільність їх селективного видобування та використання.

4) глиниста сировина Верхньосируватського родовища належить до кислих глин з високим вмістом барвних оксидів. За мінеральним складом жовтий супісок та темно-бурий суглинок є полімінеральними (переважно каолініто-гідрослюдистими із значною кількістю монморилоніту). Останній містить карбонатні включення у вигляді кальциту. Розглянуті глинисті матеріали є помірно пластичними та характеризуються середньою і високою чутливістю до сушіння (за виключенням жовтого пилюватого супіску). Жовтий супісок, який складає верхній пласт родовища є легкоплавким, тоді як інші дослідні матеріали належать до тугоплавкої сировини. За характеристиками спікання усі матеріали належать до групи глинистої сировини низькотемпературного спікання та характеризуються вузьким інтервалом спеченого стану. Це свідчить про те, що їх використання в традиційній технології клінкер-

ної цегли обмежене через вірогідність високотемпературної деформації виробів. Втім за умови вживання технологічних рішень щодо розширення температурного інтервалу керамічних мас або створення умов для зменшення температурних перепадів по перерізу печі можливим є залучення цих глин для виробництва клінкерних керамічних матеріалів.

Таким чином, в результаті проведених досліджень хімічного, мінерального і гранулометричного складу, а також кераміко-технологічних властивостей значної кількості проявів полімінеральної глинистої сировини, яка широко розповсюджена на теренах України, встановлено, що умовно таку сировину можна поділити на неспікливі грубо- та низькодисперсні матеріали, що є високо запискованими та містять, в більшості випадків, карбонатні включення та легкоплавкі глинисті матеріали низькотемпературного спікання з вузьким інтервалом спеченого стану (або навіть із його відсутністю). Перший тип сировини не здатний утворювати щільноспечений та міцний матеріал, а другий тип – обмежений для використання через небезпеку високотемпературної деформації виробів та їх спікання в садці між собою. Оскільки вказані глинисті матеріали за характеристиками спікання не задовольняють вимоги технології керамічного клінкеру, необхідні додаткові заходи та певні інженерні рішення для організації виробництва клінкерних керамічних матеріалів з їх використанням.

4.3. Біловипалювальні тугоплавкі глини

В межах Українського щита (Вінницька, Дніпропетровська, Запорізька, Черкаська, Кіровоградська та Хмельницька область) та у Північно-Західному Донбасі видобувають найцінніші в господарському відношенні біловипалювальні глини та каоліни. Головні переваги цієї природної сировини – білий колір виробів, висока механічна міцність, низька чутливість до сушіння, широкий інтервал спікання (до 400 °С), а для деяких різновидів – здатність до максимального ущільнення при випалі.

В даному розділі подані результати досліджень окремих видів біловипалювальної глинистої сировини (глини і каоліни) відомих глинодобувних

і збагачувальних комплексів України, які реалізуються на вітчизняному і світовому ринках сировини як товарний продукт (табл. 4.10).

Таблиця 4.10 – Біловипалювальна глиниста сировина

Назва сировини	Виробник	Шифр проби
Каолін мокрого збагачення марки КС-1	ТОВ «ПРОСКО РЕСУРСИ»	Каолін КС-1
Глина марки К-3	ПрАТ «Курдюмівський завод кислототривких виробів»	Глина К-3
Каолін незбагачений марки КНВ-1	ТОВ «НПП «Донбаснерудпром»	Каолін КНВ-1
Каолін збагачений	ТОВ «SOKA Ukraine» марки ZPSan	Каолін ZPSan
Каолін збагачений	ТОВ «SOKA Ukraine» марки ZRef-1	Каолін ZRef
Каолін незбагачений	ТОВ «SOKA Ukraine»	Каолін ЖН
Глина «Технік-1»	АТЗТ «Веско»	Глина ВТ-1
Глина «Керамік-1»	АТЗТ «Веско»	Глина ВК-1
Глина «Гранітк»	АТЗТ «Веско»	Глина ВГ
Каолін незбагачений марки МК-42	ПАТ «Ватутінський комбінат вогнетривів»	Глина В

ТОВ «ПРОСКО РЕСУРСИ» з головним офісом в м. Дніпро є ресурсною компанією, до сфери діяльності якої входить розробка, добича і маркетинг збагачених каолінів і кварцових пісків. Це підприємство функціонує з 2008 року і утворене об'єднанням ВАТ «Присяновський ГЗК» і ЗАТ «АТ Дніпро Каолін». Виробнича ділянка підприємства займає близько 165 га. На даний час у складі підприємства діють три фабрики мокрого, хімічного і сухого збагачення порід, а також Вершинський і Західно-Дібровський кар'єри (<http://www.kaolin.com.ua>).

ПрАТ «Курдюмівський завод кислототривких виробів» входить до промислової групи «Кислототрив», яка здійснює управління двома глинодобувними підприємствами. Курдюмівський завод видобуває вогнетривку глину одноіменного родовища з балансовими запасами більше 13 млн. т., яке було введено в експлуатацію у 2009 році (<http://www.kislotoupor.com>). Наразі с.Курдюмівка входить до складу

м.Торецьк Донецької обл. і є прифронтовим селищем. Місцезнаходження ПрАТ «Курдюмівський завод кислототривких виробів» як юридичної особи – с. Опитне Бахмутського району Донецької обл.

ТОВ «Наукове-виробниче підприємство «Донбаснерудпром» (м. Волноваха Донецької обл.) здійснює промислову розробку первинних каолінів Богородицького родовища «Біла Балка» (з 2000 року). Додатково компанія здійснює подрібнення та усереднення каолінів для забезпечення споживчої якості сировини (<http://www.dnpkaolin.com.ua/>). Площа кар'єру становить 30 га, промислові запаси складають 10 млн т.

ТОВ «Жезелевський каолін» з юридичною адресою у с. Жежелеві Козятинського району Вінницької області – підприємство, що займається добичею каолінової сировини і виробництвом каоліну сухого збагачення. Після приходу у 2006 році на український ринок французької компанії «SOKA» остання викупила компанію ТОВ «Жезелевський каолін», яка розташована в м. Козятин, і будує там завод, подібний тим, які належать компанії у Франції. На даний час ТОВ «Жезелевський каолін» входить до складу компанії з назвою ТОВ «SOKA Ukraine» (<http://www.ceramic.com.ua/association/members-of-the-association/soka-ukraine/>).

ПрАТ «Веско» входить до складу холдингу «United Mineral Group», який включає також Дружківське рудоуправління і підприємство «Вогнетривнеруд» (<http://www.umginvestments.com/ru/products>). ПрАТ «Веско» знаходиться в м. Дружківка Донецької області, є глинодобувним підприємством, яке експлуатує Андріївське родовище глин з балансовими запасами 60 млн. т. Підприємство також виготовляє так звані композиційні глини, що являють собою шихти з різних глин, які гарантують сталий хімічний склад композицій і відтворювані властивості керамічної продукції (<https://vesco.all.biz>).

ПАТ «Ватутінський комбінат вогнетривів» (м. Ватутіно Черкаської області) розробляє два кар'єри вторинних каолінів з промисловою потужністю близько 1 млн. т каоліну на рік з метою його продажу та

отримання шамотної продукції різних фракцій, торкрет-порошків, мертелів. Як товарну продукцію випускає каолін-сирець і каолін молотий. На сьогодні в уставному фонді ПАТ «Ватутінський комбінат вогнетривів» з долею 86 % присутня французька компанія Imerys Group, одна з крупніших у світі компаній з переробки мінералів (<http://vkv.com.ua>).

В хімічному складі означених каолінів і глин регламентується вміст таких основних оксидів, як Al_2O_3 , Fe_2O_3 і TiO_2 (на прожарену речовину), які нормуються Технічними умовами конкретних підприємств. Дані щодо вмісту цих оксидів в сировині за даними інтернет-ресурсів, а також самих підприємств наведені в табл. 4.11.

Таблиця 4.11 – Вміст глинозему і барвних оксидів у глинистій сировині

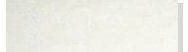
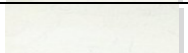

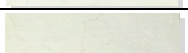
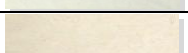
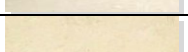
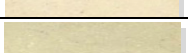


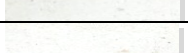

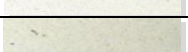
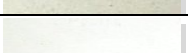
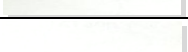


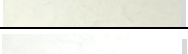



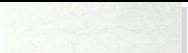

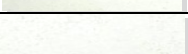
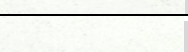
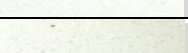
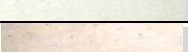


Сировина	Вміст оксидів на прожарену речовину, % мас.			Групи сировини за хімічним складом (ДСТУ Б.В.2.7-60-97)
	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	
Каолін КС-1	37,70	0,79	0,67	Основна, з низьким вмістом барвних оксидів
Глина К-3	21,40	1,20	0,15	Напівкисла, з середнім вмістом барвних оксидів
Каолін КНВ-1	28,10	0,50	0,60	Основна, з низьким вмістом барвних оксидів
Каолін ЖН	41,56	0,74		Високоосновна, з вельми низьким вмістом барвних оксидів
Глина ВТ-1	28,32	1,90	1,57	Основна, з середнім вмістом барвних оксидів
Глина ВК-1	24,64	1,36	1,43	Напівкисла, з середнім вмістом барвних оксидів
Глина ВГ	30,60	2,73		Напівкисла, з середнім вмістом барвних оксидів
Каолін В	42,00	1,50	0,50	Високоосновна, з середнім вмістом барвних оксидів
Каолін ZPSan	-*	-	-	-
Каолін ZRef-1	-*	-	-	-

* - хімічний склад порід є недоступною для вільного доступу комерційною інформацією.





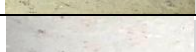
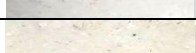

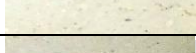




При визначенні спікливості розглянутої глинистої сировини матеріали подрібнювали до повного проходження крізь сито № 2. Зразки, виготовлені методом пластичного формування випалювали в інтервалі температур 1050-1200 °С з ізотермічною витримкою впродовж 1 години. Основні властивості

біловипалювальної глинистої сировини, а також зовнішній вигляд зразків наведені в табл. 4.12, 4.13.

Таблиця 4.12 – Властивості вогневих проб біловипалювальних глин

Шифр зразка	Температура випалу, °С	Зовнішній вигляд зразка	Водопоглинання, %	Межа міцності при згині, МПа
1	2	3	4	5
Каолін КС-1	1050		34,1	1,7
	1100		31,3	2,1
	1150		23,5	2,8
	1200		17,6	3,9
Глина К-3	1050		10,8	14,4
	1100		6,6	12,8
	1150		0,4	15,2
	1200		0,2	16,1
Каолін КНВ-1	1050		23,3	1,7
	1100		22,2	2,7
	1150		19,9	3,2
	1200		18,5	3,1
Каолін ZPSan	1050		31,5	1,4
	1100		29,7	1,4
	1150		24,1	2,2
	1200		17,2	3,9
Каолін Zref	1050		33,1	1,2
	1100		32,4	1,2
	1150		27,8	1,4
	1200		24,0	1,9
Каолін ЖН	1050		27,1	1,3
	1100		26,6	1,2
	1150		25,2	1,7
	1200		23,5	2,1
Глина ВТ-1	1050		4,0	13,4
	1100		0,2	15,1
	1150		0,1	14,5
	1200		0,3	12,7

Продовження табл. 4.12

1	2	3	4	5
Глина ВК-1	1050		7,3	14,2
	1100		1,7	11,8
	1150		0,2	14,8
	1200		0,1	12,4
Глина ВГ	1050		5,9	12,8
	1100		1,7	8,3
	1150		0,2	14,7
	1200		0,1	15,7
Каолін В	1050		20,7	2,3
	1100		16,8	2,8
	1150		7,7	4,0
	1200		4,7	5,4

Таблиця 4.13 – Властивості зразків, отриманих з біловипалювальних глин при температурі 1100 °С

Глиниста сировина	Водопоглинання W, %	Загальна лінійна усадка L, %	Міцність на стиск $\sigma_{ст}$, МПа	Характеристики колірності		
				L^*	a^*	b^*
Глина ДБК-2 ПрАТ «Глини Донбасу»	7,05	11,59	63	73,00	5,00	21,00
Глина «Технік-2» ПрАТ «Веско»	7,18	11,32	60	70,00	6,62	23,77
Глина «Технік-3» ПрАТ «Веско»	9,91	7,00	49	80,38	3,72	16,61
Глина «Технік-4» ПрАТ «Веско»	8,11	8,66	54	70,00	7,21	22,90
Глина Курдюмівська ПрАТ «КЗКВ»	8,46	7,58	52	72,33	7,16	18,90
Лужний каолін ТОВ «Донбаснерудпром»	20,03	4,21	33	73,67	5,15	13,70
Глина Артемівська ТОВ «Керамік-АРТ»	7,20	11,21	63	73	5,45	20,32

За білизною продуктів випалу досліджену сировину умовно можна поділити на дві групи. До першої групи увійшли всі каоліни (окрім каоліну

Ватутінського комбінату), продукти випалу яких мають білий колір і показник білизни L^* за системою $L^*a^*b^*$ на рівні 76 %. Друга група включає андріївські глини (ПАТ «Веско») і каолін Ватутінського комбінату, продукти випалу яких мають легке блідо-рожеве і світло-бежеве забарвлення (показник $L^* = 65-68$ %). При підвищенні температури випалу від 1050 °С до 1200 °С зразки сировини першої групи спікаються до водопоглинання відповідно 34 % і 17 %, тоді як сировина другої групи за тих же температур спікається до впоглинання від 21 % до 0,1 %. Також гарною спікливістю характеризується глина К-3 (ПрАт «Курдюмівський завод кислототривких виробів»), але продукти її випалу забарвлені у насичений рожевий колір.

Отримані результати дають підстави зробити висновок, що для отримання щільноспеченої кераміки світлого кольору представляє інтерес каолінова сировина Черкаської області (ПАТ «Ватутінський комбінат вогнетривів») і композиційні глини «Веско» Донецької області. При їх використанні в чистому вигляді за відносно невисоких температур випалу (1050–1150 °С) можуть бути отримані клінкерні керамічні матеріали. Решта з дослідженої глинистої сировини може використовуватися для виробництва клінкерної кераміки світлих кольорів за умови застосування інтенсифікаторів спікання.

4.4. Лужні каоліни

Лужний каолін є продуктом руйнування материнських порід (пегматиту і граніту). Він має рихлу текстуру, значно меншу твердість та біле забарвлення.

Майдан-Вільське родовище розташоване у Шепетівському районі Хмельницької області, за 6 км на ПнСх від с. Михайлючка та станції Майдан-Вілла. Географічні координати родовища: СхД 27022'52", ПнШ 50016'22". Площа родовища становить 15 га. Родовище розробляється ТОВ «Майдан-Вільський комбінат вогнетривів».

Грузливецьке родовище знаходиться у Червоноармійському районі Житомирської області, за 7 км на ПнСх від смт. Довбиш, від станції Курне за 8 км на ПдЗх. Відстань від села Грузливець 0,5 км на південь. Географічні координати

родовища: СхД 28005'30'', ПнШ 50023'16''. Родовище займає площу 1,4 га в межах проектного кар'єра. При нарощуванні запасів, площу передбачається розширити до 40 га.

Дубровське родовище розташовано в Баранівському районі Житомирської області. Видобування каоліну здійснює ТОВ "Каолін-видобувна компанія". За мінеральним складом є сумішшю каолініту, кварц та польового шпату з домішками супутніх мінералів. Мінеральний склад лужного каоліну, мас. %: мікроклін – 32,1; каолініт 45,0; кварц – 21,1; домішки 1,8.

Катеринівське родовище розташоване на східній околиці с. Катеринівка (Нікольський район, Донецька область), за 6 км на південний схід від залізничної станції Зачатівська. Родовище відкрито в 1965 р. Приазовською ДРЕ тресту «Артемгеологія». Розвідувальні роботи проведені на площі 15 га. Гідрогеологічні та інженерно-геологічні умови родовища в цілому сприятливі для відпрацювання його відкритим способом. Геологічну будову родовища становлять докембрійські інтрузивні породи (граніти), що складають Катерининський масив, в південно-західній частині якого міститься розвідана ділянка. У структурному відношенні масив розташований на східному крилі Центрально-Приазовської синкліналі, в вузлі перетину трьох регіональних розломів. Корисною копалиною є залишкові кори вивітрювання лінійно-майданного проміжного типу: вони утворені за рожевими і сірими біотитовими порфіроподібними гранітами і жильними аплітовидними пегматоїдними різновидами з реліктами недорозкладеного польового шпату. Потужність продуктивного горизонту коливається від 2,0 до 27,2 м, і в середньому становить 11,67 м. Максимальна глибина підосви продуктивного горизонту 30 м. Розкрит представлено ґрунтово-рослинним шаром, суглинками, пісками, некондиційними каолінами потужністю від 0,5 до 20,3 м, у середньому 6,23 м. Мінімальна потужність пласта лужних каолінів складає 2,0 м. Лужні каоліни досить однорідні як за хімічним, так і за зерновим складом. Усі розкриті породи родовища (суглинки, глини, піски, каоліни нормальні і лужні некондиційні) за своїми якісними характеристиками непридатні для виробництва будівельних матеріалів. У числі затверджених запасів категорії В і С1 містяться

1051,4 тис. т каолінів і 796 тис. т каолінізованого дріб'язку. Максимальна потужність пустих порід і некондиційних каолінів, включених в підрахунок – 2 м.

Для класифікації дослідних лужних каолінів нами були використані державні стандарти до польовошпатових та кварц-польовошпатових матеріалів для тонкої кераміки (ГОСТ 7030-75) [44] та вимоги що висуваються до кварц-польовошпатових матеріалів для будівельної кераміки (ГОСТ 15045-78) [45].

Огляд обраних каолінів за класифікаційними ознаками наведено в табл. 4.14. Аналіз проводили за такими показниками як, сума лужних оксидів, калієвий модуль, сума лужноземельних оксидів, кількість оксиду заліза трьохвалентного та вмісту вільного кварцу.

Таблиця 4.14 – Класифікаційні ознаки дослідних лужних каолінів

Родовище	K_2O+Na_2O , мас.%	K_2O/Na_2O	$CaO+MgO$, мас.%	Fe_2O_3 , мас.%	Вільний кварц, %
ГОСТ 7030-75	≥ 8	≥ 2	≤ 2	$\leq 0,20$	≤ 30
ГОСТ 15045-78	7÷9	0,5÷0,7	1,5÷2,5	0,2÷0,3	30÷40
Майдан-Вільське	7,9	1,93	0,34	0,41	35,11
Дубровське	7,6	7,54	0,70	0,81	27,24
Грузливецьке	7,4	5,46	0,09	0,98	10,42
Єкатеринівське	4,7	5,6	1,22	1,05	38,2

Як видно з даних таблиці дослідні каоліни мають приблизно однакову досить високу кількість лужних оксидів (7,4÷7,9 %), однак жоден з них не відповідає вимогам ГОСТу до польовошпатових та кварц-польовошпатових матеріалів для тонкої кераміки. За калієвим модулем каоліни значно відрізняються між собою: найнижче співвідношення K_2O/Na_2O характерне для Майдан-Вільського каоліну, тоді як Дубровський лужний каолін відносяться до переважно калієвих. Вміст оксидів кальцію та магнію знаходиться в межах стандарту, при чому Грузливецький каолін характеризується найменшим їх вмістом (0,09 %). Вміст Fe_2O_3 в каолінах є доволі значним, що може викликати такі недоліки матеріалів як ви-

плавки та сіре забарвлення випаленого матеріалу. Найнижчим вмістом оксиду заліза (Ш) характеризується Майдан-Вільський каолін, проте за вмістом вільного кварцу лише він не відповідає вимогам ГОСТу 7030-75.

Лужні каоліни є вельми цінною комплексною сировиною, яка знаходить все більш широке використання в рамках традиційних технологій різних керамічних виробництв [46]. Проте відомості щодо досліджень технологічних властивостей лужних каолінів обмежені.

Найважливіші для керамічної технології властивості каолінів (схильність до тиксотропного зміцнення, іонообмін, коагуляційне структуроутворення) залежить від властивостей поверхні породоутворюючих мінералів, і в першу чергу, каолініту. Як відомо, основним структурним елементом цього мінералу шари силіційкисневих тетраедрів та шару алюмокиснево-гідроксильних октаедрів, що чергуються. Обидва шари орієнтовані один до одного таким чином, що вершини тетраедрів та октаедрів мають загальні атоми кисню. Така структура каолініту є збалансованою. Втім далеко не завжди каолініт характеризується досконалою кристалічною ґраткою через неупорядкованість та зміщення шарів каолініту, яка спричиняє дефектність структури каолініту та обумовлює відмінності фізико-хімічних та технологічних властивостей каолінів різних проявів.

Природні каоліни відрізняються різним ступенем неупорядкованості, яку прийнято характеризувати індексом Д.Хінклі [47], згідно до якого каоліну класифікують за ступенем кристалічності на такі типи:

$$I - K=0,3 \div 0,49;$$

$$II - K=0,5 \div 0,69;$$

$$III - K=0,7 \div 0,89;$$

$$IV - K=0,9 \div 1,19;$$

$$V - K=1,2 \div 1,5$$

За свідченням авторів [48] неупорядкований каолініт має більші дрібні частки та краще диспергується у водних суспензіях у порівнянні з добре кристалізованим каолінітом.

Ступінь упорядкованості для досліджуваних каолінів визначали за індексом Хінклі, який розраховувався за параметрами кристалічної ґратки каолініту на ділянках рентгенограм в межах подвійного кута $2\Theta = 19\div 23$. Приклад розрахунку для Грузливецького лужного каоліну представлений на рис. 4.12.

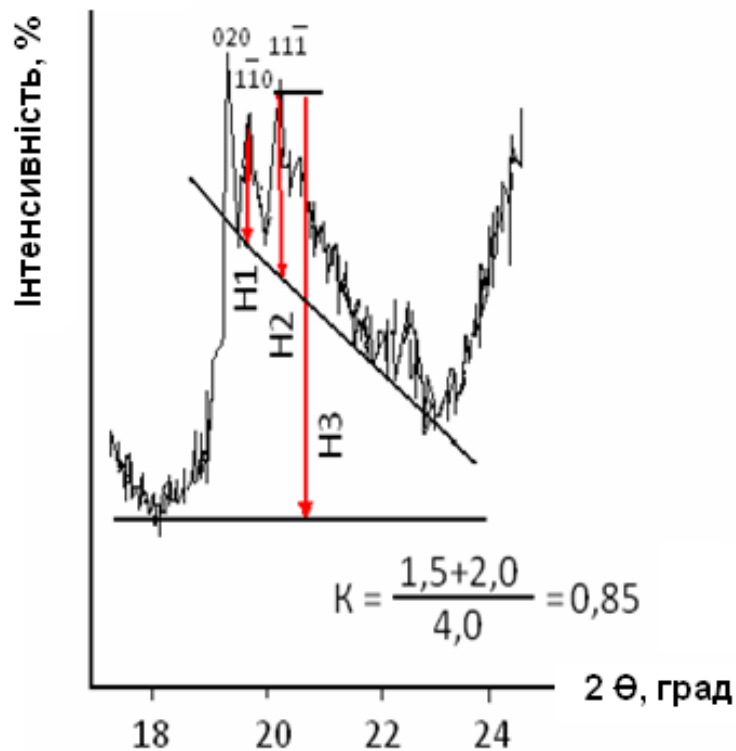


Рисунок 4.12 – Фрагмент дифрактограми та розрахунку індексу Хінклі для каоліну Грузливецького родовища

Дослідження довели, що каоліни Майдан-Вільського та Грузливецького родовищ характеризуються недовершеною структурою (Ш тип) у порівнянні з більш окристалізованими каолінами Єкатеринівського та Дубровського родовищ, які належать до IV типу. Результати досліджень складу та властивостей лужних каолінів узагальнені в табл. 4.15. Абстрагуючись від окремих показників якості сировини можна сказати, що досліджені лужні каоліни є перспективними для використання в технології щільноспеченої кераміки будівельного призначення, зокрема при виготовленні клінкерних виробів та керамогранітної плитки.

Таблиця 4.15 – Характеристика складу та основних властивостей дослідних лужних каолінів

Назва родовища	Мінеральний склад, %				Калієвий модуль	Індекс Хінклі	Вміст розчинних солей, %	Гранулометричний склад, %			
	каолініт	мікроклін	альбіт	кварц				>1,0 мм	1,0÷0,05 мм	0,05÷0,063 мм	<0,063 мм
Дубровське	30-34	24-35	0-2	25-38	7,54	1,11	0,066	43	13	17	38
Єкатеринівське	26-30	25-28	1-3	39-42	5,6	1,19	0,135	44	17	11	32
Майдан-Вільське	25-30	26-30	10-18	31-35	1,93	0,83	0,052	35	18	12	32
Грузливецьке	30-35	38-40	8-12	18-24	5,46	0,85	0,038	40	21	11	28

4.5. Кварц-польовошпатові матеріали

4.5.1. Гранітні породи

Кварц-польовошпатові матеріали (КПШМ) залежно від їх хімічного та мінерального складу, можуть використовуватись в технології клінкерної кераміки з урахуванням їх флюсувальної здатності. Характеристика родовищ гранітів, які досліджені та використані в даній роботі, представлена нижче.

Тельманівські граніти – крупнозернисті, забарвлені у темно-сірий колір, Структура порфіровидна. Породоутворюючими мінералами є мікроклін, мікроклін-пертит, кислий плагіоклаз, біотит, рогова обманка, піроксени. Акцесорні мінерали представлені сфеном, магнетитом, гематитом. Значна частина альбіту знаходиться в мікрокліні у вигляді пертитових вrostків. Плагіоклаз характеризується значним коливанням складу. Піроксени представлені авгітом, який забарвлений у світло-коричневий колір. Граніти містять велику кількість біотитових та роговообманкових включень у вигляді порфіровидних виділень, розміри яких іноді досягають 10 мм. Дрібні зерна рогової обманки внаслідок руйнування заміщені лімонітом.

Донське родовище гранітів, розташоване поблизу с. Донське Донецької обл., експлуатується ТОВ «Літос». Гранітна порода відноситься до біотитороговообманкових крупнопорфірових різновидів гранітів. Забарвлені у рожево-сірий колір, містять великі включеннями темнозабарвлених мінералів, характеризуються рівномірно крупнозернистою структурою. Породи складаються з мікрокліну, мікроклін-пертиту, які відіграють головну породоутворюючу роль, а також плагіоклазу, кварцу, рогової обманки та біотиту. Рогова обманка містить багато численні включення магнетиту. За складом плагіоклаз наближається до альбіт-олігоклазу. Біотит, присутній у вигляді окремих зерен ізометричної форми, а також їх скупчень, забарвлений у темно-бурий колір. Як акцесорні мінерали зустрічаються апатит і флюорит.

Каранське родовище рожевих гранітів територіально розташовується на правому березі р. Кальчик біля ст. Карань поблизу с. Андріївка Донецької обл. Граніти середньозернисті, відрізняються однорідністю будови та гранітовою

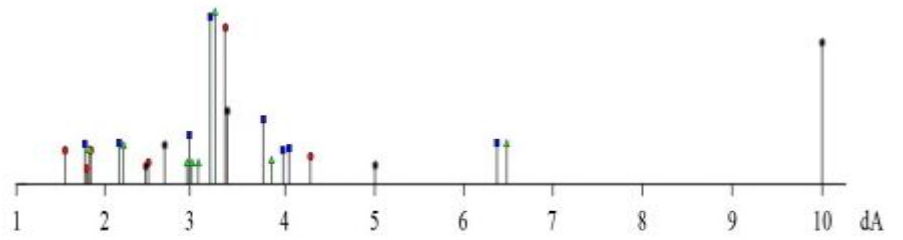
структурою. Головними породоутворюючими мінералами є мікроклін, плагіоклаз і кварц, причому мікроклін переважає над плагіоклазом. Вміст польвошпатових мінералів змінюється в межах: мікроклін – 56÷68 %; альбіт – 24÷32 %; анортит – 5÷10 %. Фемічними мінералами є біотит та рогова обманка. Родовище розробляється двома кар'єрами (№2 та №3).

Каменецькі граніти, родовища яких з сумарними запасами, оціненими в 50 тис.т., розташовуються в Миколаївській обл. Каменецькі граніти належать до апліт-пегматоїдного типу. Це середньозернисті породи переважно сірого кольору з чорними включеннями фемічних мінералів. Мінеральний склад характеризується присутністю мікрокліну, плагіоклазу, кварцу, біотиту та мусковіту. Плагіоклаз, вміст якого в породі змінюється від 40 до 60 % за складом належить до альбіт-олігоклазу із приблизним співвідношенням оксиду натрію до кальцію як 5,5 : 1.

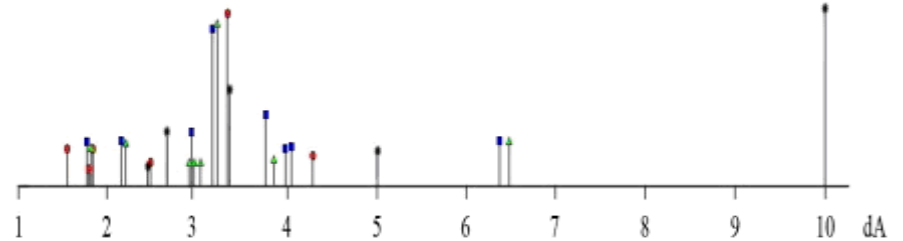
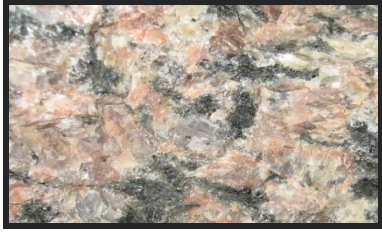
Новоукраїнське родовище рожевих гранітів розташоване поблизу райцентру Новоукраїнка Кіровоградської обл. Воно представлено кількома проявами порід рожево-сірого та червоного кольору, родовища яких розташовані поблизу селищ Орехове, Войновка, Кам'яний міст, Крупське, Євдокимівка, Плетений Ташлик. Ново-українські граніти відносяться до трахітоїдного типу та відрізняються наявністю крупних порфіробластів мікрокліну. Характеризуються переважним вмістом плагіоклазу (60-80 %), кварцу (10÷20 %) та біотиту (1÷5 %). Як акцесорні мінерали присутні циркон та хлорит.

Софіївське родовище гранітів розташоване поблизу с. Софіївка в Первомайському р-ні Миколаївській області. Граніти сірі та буровато-сірі, біотитові, крупнозернисті, порфіровидні. Подекуди прорвані жилами трахітоїдних пурпурних гранітів потужністю до десятків метрів. До складу гранітів входять (мас. %): мікроклін – 30÷40; плагіоклаз – 25÷35; кварц 15÷30; біотит – 5÷15; акцесорні мінерали (лімоніт, сфен) – до 2.

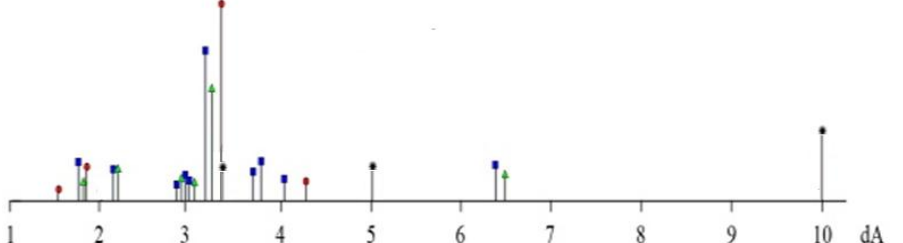
Структура та якісний фазовий склад дослідних гранітних порід представлені на рис. 4.13. Хімічний склад дослідних гранітних порід подано в табл. 4.16. Порівняльний аналіз класифікаційних ознак гранітів, як плавнів, результати якого представлені в табл. 4.17.



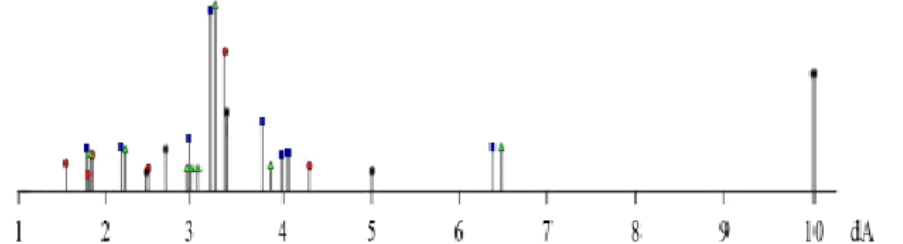
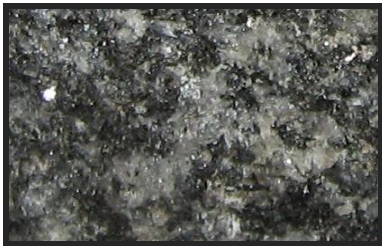
Каранське родовище



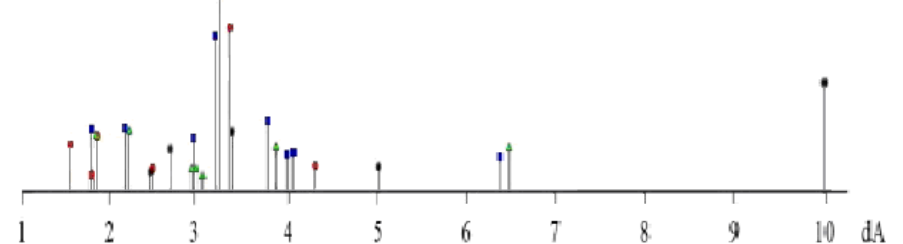
Донське родовище



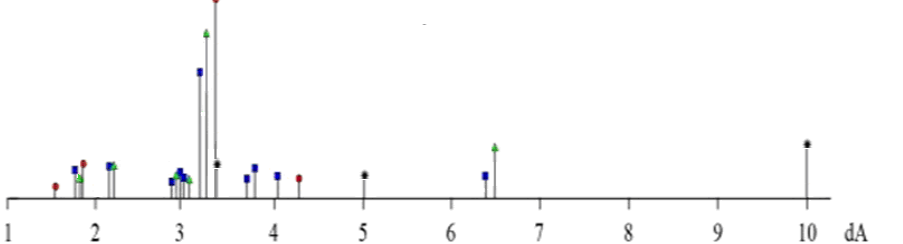
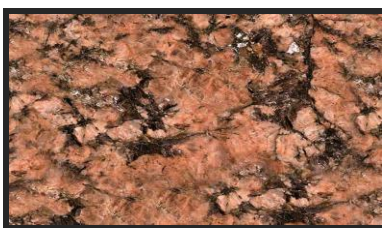
Каменецьке родовище



Тельманівське родовище



Софіївське родовище



Новоукраїнське родовище

■ Альбіт

▲ Мікроклін

● SiO₂ кварц

* Біотит і мусковіт

Рисунок 4.13 – Структура і фазовий склад дослідної гранітної сировини

Таблиця 4.16 – Хімічний склад дослідної дослідних гранітних порід

Назва родовища	Вміст компонентів, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	в.п.п.
Донське	67,48	15,11	5,67	2,17	–	1,48	4,58	2,77	0,74
Каранське	72,19	15,20	2,40	1,08	–	0,89	4,33	3,02	0,89
Каменецьке	71,00	14,43	3,00	1,26	0,50	0,50	4,69	4,19	0,43
Новоукраїнське	70,37	14,18	2,81	0,74	0,97	0,74	5,35	3,10	0,49
Софіївське	76,22	11,62	1,97	0,87	0,30	0,20	4,70	3,55	0,57
Тельманівське	66,39	12,75	8,44	2,90	–	0,62	3,33	3,31	2,26

Таблиця 4.17 – Класифікаційні ознаки дослідної гранітоїдної сировини

Назва родовища	K ₂ O + Na ₂ O, мас. %	K ₂ O/Na ₂ O	CaO + MgO, мас. %	Fe ₂ O ₃ , мас. %	Вільний кварц, %
Донське	7,35	1,65	3,65	5,67	27,29
Каранське	7,35	1,43	3,29	2,4	32,27
Каменецьке	8,88	1,12	1,76	3,00	27,27
Новоукраїнське	8,45	1,72	1,48	2,81	23,87
Софіївське	8,25	1,32	1,07	1,97	26,62
Тельманівське	6,64	1,01	3,52	8,44	30,07

Аналіз представлених даних свідчить про те, що переважна більшість гранітів характеризується високим вмістом лужних оксидів ($R_2O > 8\%$), що дозволяє припускати їх ефективну флюсоуючу дію, яка посилюється за рахунок присутності лужноземельних оксидів та оксиду заліза.

Як відомо, всі скельні породи характеризуються певною радіоактивністю через присутність мінералів, що містять радіоактивні елементи: білий або рожевий польовий шпат містить ⁴⁰K, чорна слюда і сфалерит – ⁴⁰K, U і Th, а також невеликі домішки таких мінералів, як цирконій, апатит, титан і т.і. Оскільки ж граніти зазвичай містять ці елементи в більшій кількості, ніж інші скельні породи, слід приділити увагу вивченню їх природної радіоактивності.

Екологічна безпека промислової продукції, виготовленої з гранітвмісної сировини, визначається вмістом в них природних радіонуклідів, що характеризується величиною ефективною питомою активності $A_{\text{еф}}$. Згідно Норм радіаційної безпеки України (НРБУ-97) величина ефективною питомою активності природних радіонуклідів ($C_{\text{еф}}$) в мінеральній будівельній сировині визначається як зважена сума питомих активностей ²³²Th, ²²⁶Ra, ⁴⁰K, ¹³⁷Cs за формулою:

$$C_{\text{ef}} = C_{\text{Ra-226}} + 1,31 \cdot C_{\text{Th-232}} + 0,085 \cdot C_{\text{K-40}} + 0,31 C_{\text{Cs-137}}, \quad (4.2)$$

де $A_{\text{Ra-226}}$; $A_{\text{Th-232}}$; $A_{\text{K-40}}$; $A_{\text{Cs-137}}$ – питомі активності ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{40}K , ^{137}Cs ; 1,31 , 0,085 та 0,31 – коефіцієнти для ^{232}Th , ^{40}K , ^{137}Cs відповідно по відношенню до ^{226}Ra .

Якщо величина A_{ef} для КПШС нижче або дорівнює 370 Бк/кг, вона належить до 1 класу радіаційної безпеки і може використовуватися для всіх видів виробництва без обмежень (I клас). Мінеральна сировина, для якої A_{ef} перевищує 370 Бк/кг, але є нижчою або дорівнює 740 Бк/кг відноситься до II класу безпеки і може бути використана для промислового та дорожнього будівництва. Мінеральна сировина, для якої A_{ef} перевищує 740 Бк/кг, але нижчою або дорівнює 1350 Бк/кг відноситься до III класу радіаційної безпеки та може використовуватись для будівництва підземних споруд чи комунікацій, вкритих шаром ґрунту товщиною не менше 0,5 м, для спорудження доріг, гребель та інших об'єктів, час перебування людей в яких становить не більше 50 % робочого дня.

Результати досліджень вивчення радіаційних властивостей дослідних КПШМ наведена в табл. 4.18.

Таблиця 4.18 – Результати гама-спектрометричного аналізу гранітних порід

Назва родовища	Питома радіоактивність, Бк·кг ⁻¹ (вклад, %)				Сума пито- мих актив- ностей, Бк·кг ⁻¹	A_{ef} , Бк·кг ⁻¹
	^{232}Th	^{226}Ra	^{40}K	^{137}Cs		
Донське	26,0 (1,96)	22,0 (1,66)	1275 (96,37)	–	1323	154,32
Каранське	105 (7,44)	159 (11,27)	1147 (81,29)	–	1411	394,05
Каменецьке	55,0 (4,47)	16,0 (1,30)	1158 (94,23)	–	1229	186,48
Новоукраїнське	4,0 (0,38)	48,0 (4,3)	1060 (95,32)	–	1112	143,34
Софіївське	27 (20,23)	31 (2,32)	1276 (77,45)	–	1334	174,83
Тельманівське	25 (1,90)	23 (1,75)	1269 (96,35)	–	1317	163,61

Аналіз отриманих даних свідчить про те, що найбільшою питомою активністю ^{232}Th (A_{Th}) і ^{226}Ra (C_{Ra}) характеризується граніт Каранського родовища, а також максимальним значенням ефективної питомої активності природних радіонуклідів ($A_{\text{еф}} = 394,05$ та $363,91$ Бк/кг відповідно), що дозволяє віднести цю сировину до II класу безпеки. Це свідчить про те, що ці гранітні породи можна використовувати лише для промислового та дорожнього будівництва, виготовлення каменів та плит для личкування фасадів будівель та набережних, спорудження цокольних конструкцій, виготовлення садово-паркових скульптур, колон, постаментів тощо. Для решти дослідних гранітів значення ефективної питомої активності природних радіонуклідів не перевищують 370 Бк/кг, що відповідає I класу радіаційної безпеки та вказує на можливість їх застосування при виготовленні матеріалів і виробів будівельного призначення та речей повсякденного вжитку [49, 50].

Прогнозна оцінка флюсуючої здатності дослідних гранітів показала, що переважна більшість дослідних гранітів (за виключенням тельманівських, донських та каменецьких) здатна утворювати при температурі вище $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ велику кількість розплаву (більше 65 %) з відносно невисокою в'язкістю ($10^{3,6} \div 10^{4,5}$ Па·с) та високою активністю.

4.5.2. Сієнітвмісні породи

Октябрьське родовище розташовано поблизу с. Октябрьське Волноваського р-ну Донецької обл. Породи родовища представлені лужними, лужноземельними і нефеліновими сієнітами, альбіт-мікрокліновими, і мікроклін-нефеліновими метасоматитами, а також лужними піроксенами. Нефелінвмісні породи (пуласкіти і фойяліти) відрізняються між собою, головним чином, кількістю нефеліну, який поширений вкрай нерівномірно. Породи містять темноколірні мінерали, які за складом поділяються на біотитові, егіринові та егіриніт-біотитові. Акцесорні мінерали представлені апатитом, цирконом, ільменітом [51]. В теперішній час родовище не розробляється проте в майбутньому може стати джерелом альтернативної флюсуючої сировини для керамічних підприємств.

Старокримське родовище лужних сієнітів содалітової серії розташовано на площі 54,6 га неподалік с.м.т. Старий Крим, поблизу м. Маріуполь Донецької області. Породи в основному складаються з мікрокліну, нефеліну та каолінізованого плагіоклазу. Забарвлені мінерали знаходяться у підпорядкованій кількості та представлені голчастими кристалами егірину, лужної рогової обманки. Як акцісорії присутні апатит, ільменітів, циркон, пірохлор, содаліт та канкриніт. Нефелінові руди можуть використовуватись як альтернативні плавні в технології кераміки, так і для виробництва глинозему. Проте в обох випадках їх використання вимагає попереднього збагачення, оскільки породи містять значну кількість небажаних домішок (Fe_2O_3 до 3 %; $CaO+MgO$ до 3,5 %).

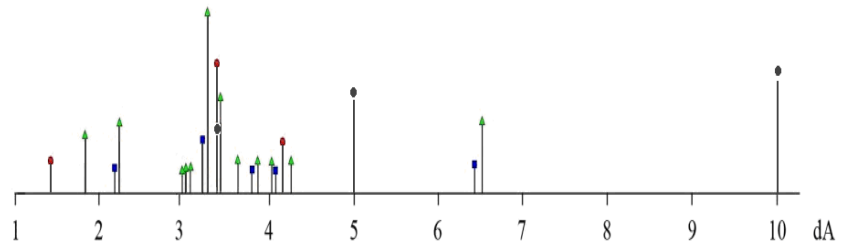
Хлібодарівське родовище сієнітів та граносієнітів розташовано на площі 62,6 га в 2 км на півдінно-захід від с. Хлібодарівка Волноваського р-ну Донецької обл. Кар'єр експлуатується Хлібодарівським щебеневим заводом. На родовищі переважають породи чарнокітової серії, а також егіриніт-лужно-польовошпатові, рибекит-егіриніт-лужно-польовошпатові і рибекит-егіринові породи, які перетинаються гранітами, схожими на граніти ріпаківі. Переважають плагіоклазові різновиди чарнокітів, лужні амфіболи (рибекит) та егіриніт. Акцесорні мінерали представлені магнетитом, ільменітом, цирконом і апатитом. Запаси сировини складають 59 млн. тон. За радіаційно-гігієнічною оцінкою сировина відноситься до II класу радіоактивності, тому її використання обмежується дорожнім будівництвом, спорудженням цокольних конструкцій тощо.

Хімічний склад дослідних сієнітів представлений в табл. 4.19.

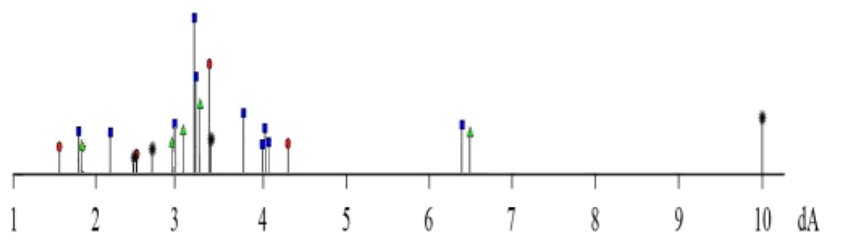
Таблиця 4.19 – Хімічний склад дослідної сієнітвмісної сировини

Назва родовища	Вміст компонентів, мас. %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	TiO_2	MgO	K_2O	Na_2O	в.п.п.
Октябрьське	64,40	15,04	6,84	2,79	–	0,81	2,80	3,60	3,01
Старокримське	68,80	15,10	3,00	2,33	–	1,77	4,40	3,76	0,72
Хлібодарівське	50,08	16,23	13,14	6,77	–	4,78	1,11	3,74	4,15

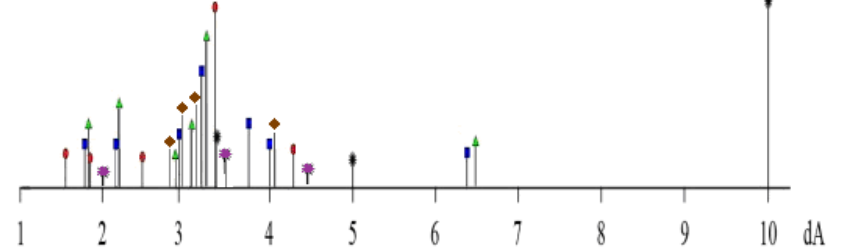
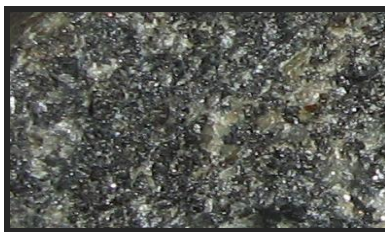
З використанням рентгенофазових і петрографічних досліджень були вивчені особливості структури та фазового складу сієнітвмісних порід. Дані рис. 4.14, відображають морфологічні особливості дослідних сієнітвмісних порід та надають відомості про їх якісний фазовий склад.



Октябрьське родовище



Старокримське родовище



Хлібодарівське родовище

■ Альбіт
 ▲ Нефелін
 ✱ Рибекит
 ✱ Біотит та мусковіт
 ● SiO₂ кварц
 ◆ анортит

Рисунок 4.14 – Структура та фазовий склад дослідної сієнітвмісної сировини

Аналіз відносної інтенсивності характеристичних рефлексів фемічних мінералів (зокрема біотиту та рибекиту) свідчить про те, що за кількістю темноколірних домішок дослідні породи розташовуються в ряд:

Старокримський сієніт < Октябрьський сієніт < Хлібодарівський сієніт

Класифікаційні ознаки сієнітвмісних порід подані в табл. 4.20.

Таблиця 4.20 – Класифікаційні ознаки дослідної сієнітвмісної сировини

Родовище	K ₂ O + Na ₂ O, мас. %	K ₂ O/Na ₂ O	CaO + MgO, мас. %	Fe ₂ O ₃ , мас. %	Вільний кварц, %
Октябрьське	6,40	0,78	3,60	6,84	15,62
Старокримське	8,16	1,17	4,10	3,00	20,25
Хлібодарівське	4,85	0,30	11,55	13,14	13,67

Слід зазначити, що наявність великої кількості оксиду заліза разом із підвищеним вмістом лужноземельних оксидів вказує на здатність порід до швидкого утворення розплаву з не високою в'язкістю, що є позитивним технологічним фактором з точки зору спікання керамічних мас для отримання щільно спечених керамічних виробів, для яких не регламентовані вимоги до кольору.

Прогнозна оцінка флюсуючої здатності лужних сієнітів показав, що вони здатні утворювати до 80÷98 % високоактивного розплаву з невисокою в'язкістю ($\lg\eta = 3,1 \div 3,6$). При цьому певну перевагу, як інтенсифікатори спікання мас в інтервалі температур 1150÷1200 °С, мають старокримські та хлібодарівські сієніти. Враховуючи отримані дані в подальшому використовували як флюсуючу складову клінкерних мас породи Старокримського та Хлібодарівського родовищ, як активну добавку подвійної дії (спісняючу на стадії формування та флюсуючу на стадії випалу). З урахуванням радіаційних властивостей хлібодарівські сієніти використовували виключно у складі керамічних мас для отримання мостової клінкерної цегли.

4.5.3. Кварц-польовошпатові піски

Кварц-польовошпатові піски (псаміти) характеризуються підвищеним вмістом польових шпатів. Зерна, які складають кварц-польовошпатові піски, в більшості випадків належать кварцу та польовошпатовим мінералам (альбіту, анортиту та мікрокліну) з більш-менш незначною домішкою інших мінералів. Тому особливістю псамітів є підвищений вміст Al₂O₃ (більше 5 %) і високий сумарний вміст лужних оксидів (більше 2,0 %).

Для використання у тонкокерамічному виробництві (фарфорові та фаянсові вироби) псаміти не повинні містити сполук заліза більше 0,2 % для першого

сорту і 0,3 % – для другого сорту, а вміст глинистих домішок і CaO допускається до 1 % для першого сорту і 2 % для другого сорту. Хімічний склад дослідних кварц-польовошпатових пісків представлений в табл. 4.21.

Порівняльний аналіз основних класифікаційних ознак (табл. 4.22) вказує на те, що піски мають приблизно однакову кількість лужних оксидів, співвідношення яких свідчить про переважання альбіту у польовошпатовій складовій пісків. Краматорський пісок характеризується мінімальним вмістом оксиду заліза. У складі Дружківського піску відмічено підвищена кількість оксидів CaO, MgO та Al₂O₃, що свідчить про наявність домішок мінералів, які належать до алюмосилікатів кальцію та магнію (анортиту, біотиту тощо).

Таблиця 4.21 – Хімічний склад дослідних псамітів

Родовище	Вміст компонентів, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	в.п.п.
Краматорське	82,60	8,05	1,31	0,06	0,68	1,24	0,18	2,00	3,80
Дружківське	69,9	15,50	1,58	0,08	0,89	2,03	0,18	1,9	8,1
Райське	85,70	7,15	1,82	0,10	0,54	0,89	0,1	0,29	3,47

Таблиця 4.22 – Класифікаційні ознаки дослідних псамітів

Родовища	K ₂ O + Na ₂ O, мас. %	K ₂ O/Na ₂ O	CaO + MgO, мас. %	Fe ₂ O ₃ , мас. %	Al ₂ O ₃ , мас. %
Дружківське	2,08	0,10	2,92	1,58	15,5
Райське	2,39	0,14	1,43	1,82	7,15
Краматорське	2,18	0,09	1,92	1,31	8,05

Як відомо, у складі піску, що використовується в керамічних технологіях лімітуються глинисті включення, залізисті плівки на поверхні зерен, домішки слюди, наявність і кількість сульфатних сполук. Регламентується також крупність піску, яка може включати визначений набір фракцій, необхідних для конкретного виробництва.

Одним з основних критеріїв при оцінці придатності кварц-польовошпатових пісків є також їх зерновий склад, тому в ході досліджень був визначений гранулометричний склад дослідних пісків. Встановлено, що гранулометричний склад пісків вельми неоднорідний. Відповідно до встановле-

них модулів крупності піски Краматорської і Дружківської ділянок є дрібнозернистими ($M_{кр}$ становить 1,89 і 1,66 відповідно), а пісок Райської ділянки – грубозернистим ($M_{кр} = 3,02$). Переважаючою фракцією Краматорського піску є фракція менше 0,63 мм. Він також містить значну кількість тонкодисперсної фракції (менше 0,15 мм) що, можливо, пояснюється наявністю алевритової складової, яка пояснює підвищений вміст Al_2O_3 в хімічному складі проби. При використанні такого піску як компонента клінкерних мас, наявність тонкодисперсної фракції може ускладнити процеси видалення капілярної вологи при сушці напівфабрикатів.

В Дружковському піску переважаючою є фракція 0,15÷0,335 мм; порівняно високою є кількість тонкодисперсних часток (розміром менше 0,15 мм), які, ймовірно, представлені глинистими домішками. Пісок Дружковській не містить грубозернистих включень (більше 5 мм), чим вигідно відрізняється від інших дослідних пісків.

Найодноріднішим є пісок Райської ділянки з максимальним модулем крупності. Переважаючою є фракція 0,63÷1,25 мм. У складі проби присутні крупні включення уламкових гірських порід розміром більше 2,5 мм, наявність яких може призводити до виникнення дефектів при формуванні напівфабрикатів методом пластичного формування в технології клінкерних керамічних виробів.

Визначення хімічного та гранулометричного складів дослідних кварцпольовошпатових пісків дозволили рекомендувати їх використання як активної спіснюючої та армуючої складової керамічних мас у виробництві клінкерної цегли та плитки, які виготовляються за пластичною технологією [52].

4.6. Техногенна сировина та її технологічні перспективи

Зростання виробництва підприємств видобувних галузей промисловості та металургії, неминуче супроводжується зростанням утворення відходів. Тому утилізація техногенних відходів є однією з найважливіших задач не тільки в Росії, але і в світі. Виробництво будівельної кераміки є одним з найбільш матеріалоємних, тому в цій галузі перспективним є використання техногенних ві-

дходів, здатних виконувати різні функції: флюсууючу, армуючу, забарвлюючу тощо. саме є. Багаторічний досвід та власні дослідження [53-57] доводять перспективність широкого залучення гірничо-промислових відходів, що дозволяють інтенсифікувати процеси спікання та фазоутворення клінкерної кераміки за умов енергоощадного випалу, а також отримати широку кольорову гаму виробів, відповідно до вимог ринку будівельних матеріалів.

Розробка нових ефективних ресурсоощадних технологій із застосуванням нових видів мінеральної сировини дозволить вітчизняним підприємствам виключити далекі перевезення, суттєво зменшити виробничі витрати та збільшити конкурентоспроможність продукції. В даному розділі представлені результати досліджень, спрямованих на визначення складу та технологічних властивостей відходів гірничо-видобувних та збагачувальних підприємств, які в подальшому використовували в технології клінкерних керамічних виробів та тонкокам'яної кераміки. Широке впровадження практики використання гірничопромислових відходів у технології клінкерних керамічних матеріалів, як однієї з найбільш матеріаломістких, сприятиме комплексному використанню природних ресурсів, що є одним з основних умов раціонального природокористування.

4.6.1. Відходи видобування та механічної обробки гранітів

Відходи, що утворюються при переробці гранітних порід бутовий камінь і щебінь називають відсівами. Видобування та обробка гранітів, сієнітів, габбро, діабазів, лабрадоритів з метою виготовлення лицювально-декоративного каменю ведеться в Житомирській, Черкаській, Кіровоградській, Вінницькій, Дніпропетровській та Донецькій областях України. Тільки по наближеним оцінкам загальний обсяг відсівів, що утворюються щорічно на підприємствах гірничо-видобувного комплексу, становить близько 15 млн. м³. Гранітні відсіви є найменш затребуваною фракцією відходів каменедробіння, яка найчастіше застосовується для посипання паркових і садових доріжок і облаштування тенісних кортів тощо. Виробництво оздоблювального каменю також є джерелом утворен-

ня величезної кількості відходів. Так, під час блочного видобування в кар'єрі вихід товарного блоку складає 32 % та, відповідно, відходи – 68 % [5].

Використання відсівів в якості мінеральної сировини є безумовно перспективним в технології будівельної кераміки та композиційних матеріалів, при виробництві абразивних порошків, полірувальних паст, армуючих присипок для м'яких покрівельних матеріалів і наповнювачів резино-технічних виробів. Однак, освоєння нових сфер застосування відсівів вимагає їх комплексного вивчення, включаючи оцінку радіаційної безпеки, визначення хіміко-мінерального складу, а також дослідження основних технологічних властивостей, що обумовлено досить жорсткими вимогами підприємств-споживачів техногенної мінеральної сировини до якості і стабільності характеристик відходів.

В рамках даної роботи досліджували відходи, що утворюються при виготовленні гранітного щебеню (гранітні відсівы), шліфуванні та поліруванні гранітних плит (відходи механічної обробки), флотаційному збагаченні титаноцирконових руд Малишевського родовища (флотаційні хвости), та відходи, які виникають при збагаченні лозуватських пегматитів методом сухої електромагнітної сепарації попередньо подрібненої породи. Хімічні склади дослідних відходів, представлені в табл. 4.23, дозволяють зробити попередні припущення щодо можливості їх використання як плавня у складі керамічних мас, оскільки всі матеріали відрізняє високий вміст лужних оксидів.

Таблиця 4.23 – Хімічний склад відходів видобування та переробки гранітів

Родовище	Вміст компонентів, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	в.п.п.
Відсів гранітний (Старокримський кар'єр)	68,80	15,10	3,00	–	2,33	1,77	3,76	4,40	0,72
Відсів гранітний (Каранський кар'єр)	72,19	15,20	2,40	1,08	–	0,89	4,33	3,02	0,89
Відходи шліфування та полірування гранітів ТОВ «КаменіАКАМ»	73,74	11,50	2,00	0,66	2,29	–	5,60	3,50	0,71

Дослідження радіаційних властивостей гранітних відходів (табл. 4.24) вказує на те, що відсів старокримських гранітів та відходи обробки капустинських та межиріченських гранітів можна використовувати без обмежень, оскільки вони відносяться до 1 класу радіаційної безпеки. Натомість відсів каранських гранітів, для яких величина ефективної питомої активності природних радіонуклідів перевищує норму для матеріалів 1 класу радіаційної безпеки ($A_{\text{еф}} \leq 350 \text{ Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$), можуть використовуватись для промислового та дорожнього будівництва, в тому числі для виготовлення будівельних матеріалів для їх потреб.

Результати дослідження гранулометричного складу гранітних відходів представлені в табл. 4.25.

Таблиця 4.24– Радіаційні властивості відходів видобування та переробки гранітів

Назва відходу	Питома радіоактивність, $\text{Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$ (вклад, %)				Сума питомих активностей, $\text{Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$	$C_{\text{еф}}$, $\text{Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$
	^{232}Th	^{226}Ra	^{40}K	^{137}Cs		
Відсів гранітний (Старокримський кар'єр)	81,7 (4,16)	15,20 (0,77)	1865 (95,05)	0,42 (0,02)	1953,32	280,88
Відсів гранітний (Каранський кар'єр)	105 (7,44)	159 (11,27)	1147 (81,29)	–	1411	394,05
Відходи шліфування та полірування гранітів ТОВ «КаменіАКАМ»	73,62 (3,60)	18,15 (0,90)	1950 (95,45)	1,04 (0,05)	2042,81	280,66

Таблиця 4.25 – Гранулометричний склад відходів

Назва відходу	Вміст фракцій, %			
	0,001-0,01 мм	0,01-0,1 мм	0,1-1,0 мм	1,0-5,0 мм
Відсів сієнітний (Старокримський кар'єр)	10	12	43	25
Відсів гранітний (Каранський кар'єр)	15	36	34	15
Відходи шліфування та полірування гранітів ТОВ «КаменіАКАМ»	85	15	–	–

Як видно з даних таблиці, за ступенем дисперсності вивчені відходи розташовуються в наступний ряд:

Відсиви старокримські > Відсиви каранські > відходи механічної обробки гранітів

Як відомо, дисперсність матеріалу у великій мірі обумовлює ефективність матеріалу, як плавню. З цих позицій перевага має бути віддана відходам полірування та шліфування гранітів.

4.6.2. Відходи видобування та переробки туфів

Вирішення задачі інтенсифікації процесу спікання керамічних клінкерних виробів шляхом підбору ефективних інтенсифікаторів спікання, підготовка яких не потребує додаткових енергетичних витрат, можливе за рахунок використання відходів видобування гірських порід, які належать до основних та ультраосновних лужних типу за існуючою петрохімічною класифікацією [58].

За своєю природою базальтовий туф є вулканітовою осадовою породою, яка утворилася в результаті цементації попелу, шлаків і інших вивержень. Базальти і туфи знайшли застосування у виробництві стінних блоків, легких заповнювачів бетонів, піноскла, і інших силікатних матеріалів. Цікавість представляє вивчення можливості застосування цих матеріалів як активаторів спікання композицій на основі некондиційної глинистої сировини, яка нездатна самостійно утворювати матеріал з високим рівнем спікання.

Вибір галузі використання мінеральної нової сировини і освоєння нових галузей її збуту вимагає комплексного вивчення властивостей цих матеріалів, включаючи оцінку хіміко-мінерального складу і технологічних характеристик, а також аналіз потенційних споживачів в регіоні виробника. Про перспективність використання туфів для прискорення спікання керамічних виробів свідчать результати робіт [59–61]. Для перевірки зроблених припущень щодо здатності активувати спікання та фазоутворення керамічних мас на основі полімінеральної неспікливої сировини здійснено дослідження туфових порід Берестовецького родовища Рівненської області. Територія розповсюдження

туфів в цілому відповідає Волино-Подільській плиті; тіла туфів за площею становлять десятки і сотні квадратних кілометрів та мають потужність до 210 м. Товща вулканічних туфів належить до бабинської світи волинської серії, залягає на покривах олівінових базальтів та складається переважно з бурих та зелених туфів [62].

Дослідженнями берстовецьких базальтових туфів туфу встановлено, що структура матеріалу дрібнозерниста, щільна, склувата. За хімічним складом (табл. 4.26) домінуючі в розрізі родовища бурі туфи відповідають натрієвим базальтам сублужного ряду і характеризуються, порівняно з менш зміненими зеленоколірними туфами, низьким вмістом CaO, FeO та підвищеною кількістю Fe₂O₃, Na₂O, K₂O.

Таблиця 4.26 – Хімічний склад порід Берстовецького родовища та відходів їх видобування

Сировинні матеріали	Вміст компонентів, мас. %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	в.п.п
Базальт	47,32	14,13	4,53	8,89	2,25	1,21	8,48	7,02	3,14	0,93	3,23
Туф бурий	46,54	13,30	10,5	2,74	1,81	0,19	3,05	7,00	4,60	1,32	8,95
Туф зелений	47,0	13,95	7,4	4,32	1,42	0,22	7,62	7,00	3,80	0,95	6,32
Відходи видобування	46,53	13,50	7,44	5,21	1,87	0,56	6,15	7,03	3,77	1,03	6,91

Встановлено, що за хімічним складом туфи відповідають натрієвим базальтам сублужного ряду. Сумарний вміст легкоплавких оксидів (Σ K₂O+Na₂O+Fe₂O₃+FeO), який визначає флюсуючу здатність мінеральної сировини, досягає 18 мас. %. Підвищений вміст в туфах оксидів CaO, MgO, MnO (Σ ~ 10÷15 мас. %) свідчить про можливість їх використання як мінералізуючої добавки, здатної прискорювати процеси фазоутворення при випалі виробів.

З використанням дифференційно-термічного та рентгенофазового методів аналізу досліджено процеси, що супроводжують їх термообробку (рис. 4.15).

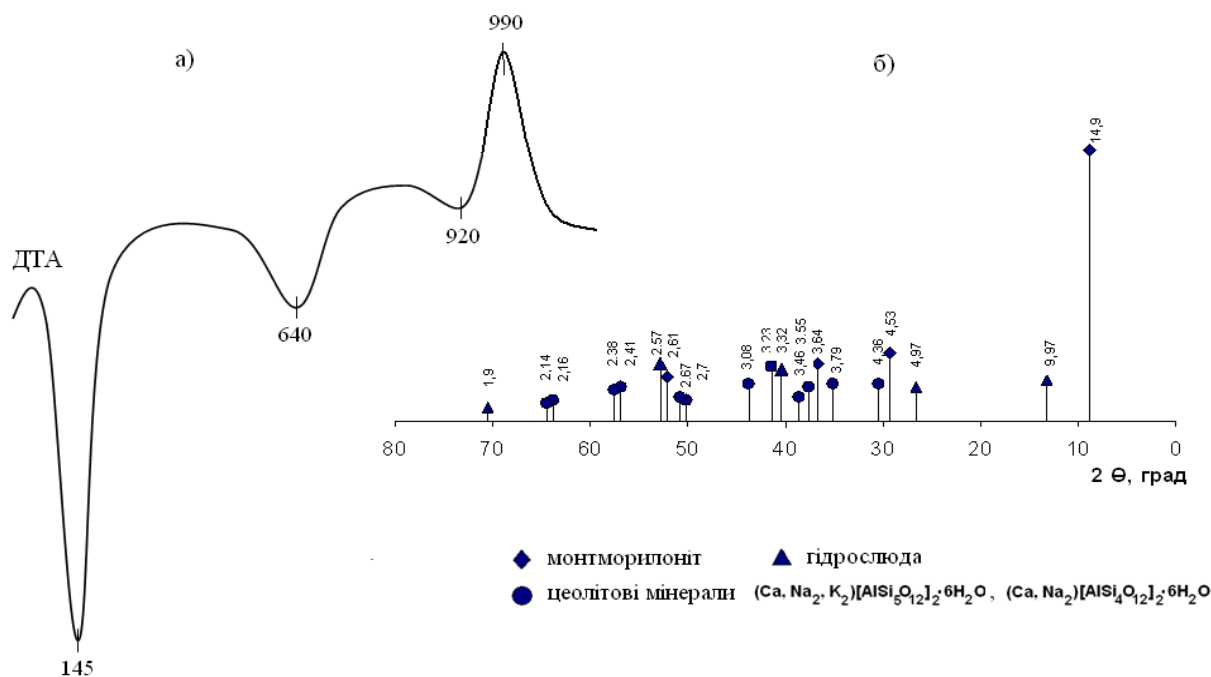


Рисунок 4.15 – Крива ДТА (а) та штрих-рентгенограма (б) берестовецького туфу

Результати ДТА туфів (див рис.4.15а) свідчать про те, що дегідратація глинистих мінералів, які входять до їх складу, відбувається в широкому температурному інтервалі 130÷950 °С. Повне видалення конституційної води спостерігається при 900÷950 °С. Наявність водяної пари створює слабовідновлювальне середовище та спричиняє активне утворення кристалічної фази, про що свідчить екзофект значної інтенсивності з максимумом при 990 °С. Аналіз кривої ДТА дозволяє встановити наступний порядок перетворень. В інтервалі температур 20÷450 °С спостерігається ендофект великої інтенсивності, несиметричність гілок якого дозволяє припускати накладення двох реакцій: дегідратації цеолітових мінералів і видалення конституційної води з монтморилоніту, що супроводжуються частковою перебудовою структури мінералів. Цей процес повністю завершується при 950 °С і характеризує руйнування кристалічних ґраток цеолітів і монтморилоніту. При подальшому підвищенні температури в інтервалі 1050÷1150 °С відбувається кристалізація нової фази. Рентгенофазовими дослідженнями (рис. 4.15б) встановлено, що фазовий склад дослідних туфів представлений переважно цеолітовими мінералами, монтморилонітом та гідрослюдою. Ці дані доповнюють відомості

ДТА щодо порядку перетворень при термообробці туфів, які супроводжуються частковою перебудовою структури породоутворюючих мінералів та формуванням нової кристалічної фази.

При термообробці в інтервалі температур $1000\div 1100$ °С водопоглинання продуктів випалу туфів зменшується до 5 %, а при підвищенні до температури до $1150\div 1200$ °С туфи утворюють значну кількість склофази, що спричиняє активне спікання матеріалу, міцність якого на стиск сягає 25 МПа.

Таким чином, комплексними дослідженнями туфових порід підтверджено зроблене нами припущення щодо активності туфів як спікаючої та мінералізуючої добавки до складу мас на основі полімінеральної глинистої сировини, не здатної до спікання при температурі до 1150 °С.

4.6.3. Відходи збагачення природної мінеральної сировини

При збагаченні рідкометалевих, апатитових, ільменітових, нефелінових, цирконових та інших руд утворюється велика кількість тонкодисперсних відходів. За роки роботи гірничо-збагачувальних комбінатів на їх територіях накопичилась незчисленна кількість відходів збагачення руд [63]. Так, наприклад Вольногорський ГМК вже більше 50 років експлуатує Малишевське родовище титано-цирконових руд і за цей період обсяг накопичених відходів сягнув більше 120 млн. тон.

Не менш цікавими є відходи збагачення пегматитової сировини, які утворюються при виробництві польовошпатових концентратів з використанням електромагнітної сепарації. Щорічно на таких збагачувальних підприємствах утворюється більше 100 тис. т високодисперсних відходів, які за вмістом легкоплавких оксидів не поступаються польовошпатовій сировині.

Досліджено склад та технологічні властивості вказаних відходів. Хімічні склади дослідних відходів наведені в табл. 4.27. Особливістю хімічного складу флотаційних хвостів малишевських руд є підвищений вміст лужноземельних оксидів та оксиду заліза. Хімічний склад відходів збагачення пегматитів мало відрі-

зняється від складу основної породи (лозуватських пегматитів). Основною відмінністю є підвищення вмісту Fe_2O_3 до 0,75 %.

Таблиця 4.27 – Хімічний склад відходів збагачення мінеральної сировини

Родовище	Вміст компонентів, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	в.п.п.
Хвости флотації титано-цирконових руд	54,70	21,10	5,24	0,79	10,00	3,20	0,74	3,52	0,55
Відход збагачення лозуватських пегматитів	74,50	14,26	0,74	0,08	0,45	0,25	4,40	4,47	0,75

За мінеральним складом відхід збагачення пегматитів подібний до складу материнської породи, та на відміну від лозуватського пегматиту містить підвищену кількість темнозабарвлених мінералів (переважно біотиту).

Визначення мінерального складу флотаційних хвостів малишевських руд проводили з використанням петрографічного та рентгенофазового аналізу. Штрих-рентгенограма флотаційних хвостів наведена на рисунку 4.16.

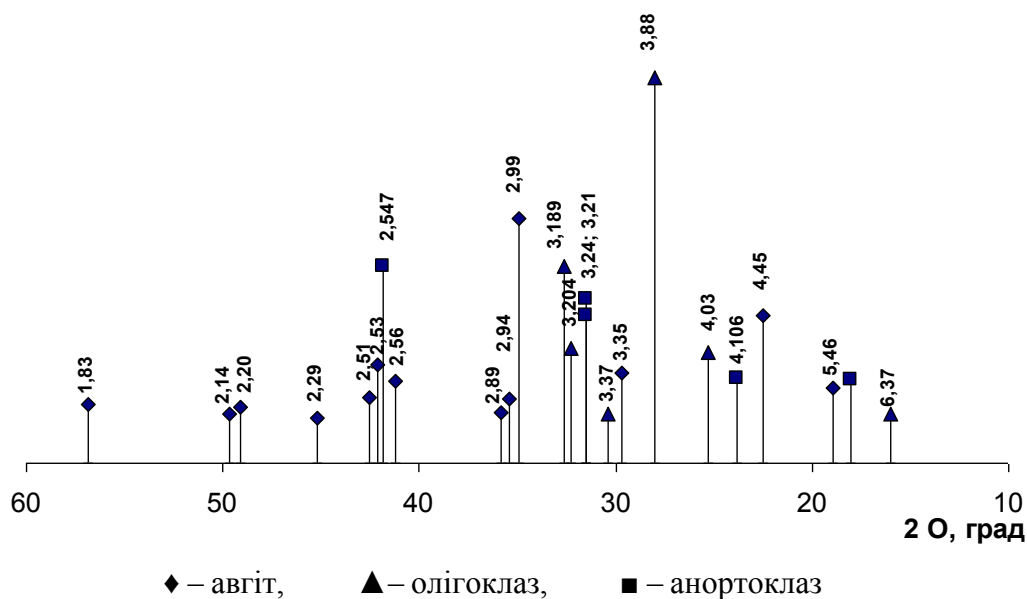


Рисунок 4.16 – Штрих-рентгенограма хвостів флотації титано-цирконових руд Малишевського родовища

Встановлено, що основними складовими сировини є авгіт, олігоклаз та анортоклаз, які у комплексі представляють собою плагіоклазову породу, що за класифікаційними ознаками належить до плагіоклазів. За даними петрографічного аналізу, основну масу проби складають безбарвні прозорі зерна плагіоклазу, як правило, з полісинтетичними двійниками. Судячи з показників світлозаломлення ($N_p' \approx 1,545 \pm 0,002$, $N_g' \approx 1,552 \pm 0,002$), плагіоклаз відноситься до олігоклазу складу $Al_{75} An_{25} - Al_{65} An_{35}$ (андезит) [64]. В меншій кількості відмічені буруваті з дуже слабким бузковим відтінком (свідомство присутності домішок TiO_2) двозаломлюючі двоосні, позитивні зерна з $N_g' \approx 1,720 \pm 0,005$ і $N_p' \approx 1,690 \pm 0,001$. Зерна та їх уламки мають довершену спайність, тонку полісинтетичну подвійність, агрегатне загасання та характеризуються системою тріщин, які перетинаються майже під прямим кутом. За оптичними даними їх ідентифіковано як авгіт (моноклінний піроксен, що відповідає брутто-формулі $[nCaO(Mg,Fe)O \cdot 2SiO_2 \cdot m(Al,Fe)_2 \cdot O_3]$). Домішками виступають гострокутні зерна кварцу, які розрізняються з великою трудністю внаслідок того, що показники світлозаломлення є близькими до плагіоклазу. Акцесорні мінерали представлені зернами циркону, часто зі слідами метаміктного розпаду (розпаду радіоактивного елементу), а також поодинокими зернами магнетиту ($FeO \cdot Fe_2O_3$) та ільменіту ($FeO \cdot TiO_2$). Таким чином, відходи флотації малишевських руд можна віднести до плагіоклазових порід, які відрізняються невеликою кількістю вільного кварцу.

Результати визначення гранулометричного складу відходів представлені в табл.4.28.

Таблиця 4.28 – Гранулометричний склад відходів збагачення порід

Назва відходу	Вміст фракцій, %			
	0,001-0,01 мм	0,01-0,1 мм	0,1-1,0 мм	1,0-5,0 мм
Флотаційні хвости малишевських руд	17	68	15	–
Відход збагачення лозуватських пегматитів	23	43	34	–

Враховуючи вищевикладене, можна припустити, що відходи збагачення пегматитів рекомендовані для використання при розробці світлозабарвлених клінкерних виробів [65, 66]; відходи флотаційного збагачення малишевських руд розглядались як інтенсифікатор спікання керамічних мас, призначених для виготовлення клінкерних керамічних плиток, в т.ч. за технологією швидкісного випалу на потоково-конвейерних лініях (ПКЛ) [67].

4.6.4 Відходи вуглевидобування

В рамках досліджень альтернативних сировинних матеріалів, придатних для виготовлення клінкерної кераміки розглядалась можливість використання при виготовленні виробів щільноспеченої кераміки відходів вуглевидобування, як найбільш поширених техногенних утворень вугільно-видобувних районів країни [63, 68]. За даними роботи [69] видобування кожної тисячі тон вугілля шахтним способом призводить до нагромадження на прилеглих до шахти територіях близько 140 м³ відвальних порід. Тому вуглевидобувних районах країни гостро стоїть проблема утилізації вуглевідходів, де за останні два сторіччя на площі 5526 га накопичилась більше двох мільярдів тон відходів вуглевидобування та вуглезбагачення [70]. Втім оскільки вугілля є основним енергоносієм в Україні, його видобування продовжуватиметься і надалі. На сьогодні рівень використання таких відходів в Україні не перевищує 9 %, тоді як відходи вуглевидобування слід розглядати як техногенну сировину [71].

В роботі досліджувались відходи Чумаковської збагачувальної фабрики (Донецька обл.) та Нововолинської шахти (Волинська обл.) [72]. Вміст вуглецю у складі вуглевідходів, визначений за стандартною методикою шляхом спалювання проби в струмені кисню при температурі 1250 °С, становить (%): відходи поточного виходу Чумаковської ЦЗФ – 3,23; Нововолинської шахти – 1,12; відвальні породи Чумаковської ЦЗФ – 0,97.

Хімічний складі відходів вуглевидобування поданий в табл. 4.29.

Таблиця 4.29 – Хімічний склад відходів вуглевидобування

Родовище	Вміст компонентів, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	в.п.п
Відходи поточного виходу Чумаковської ЦЗФ	56,48	20,63	6,60	0,27	1,79	1,86	1,03	1,22	10,12
Аргіліти з відвалів Чумаковської ЦЗФ	53,92	20,55	4,48	0,10	0,97	2,40	0,69	0,02	16,88
Відходи поточного виходу Нововолинської шахти	51,16	21,21	3,63	3,94	0,55	4,01	1,06	0,02	14,42

З використанням РФА встановлено, що, основними породоутворюючими компонентами вуглевідходів є глинисті мінерали – гідрослюда та каолінит. Неглинста частина представлена польвошпатовими мінералами (альбітом і мікрокліном), а також домішковою кількістю карбонатних мінералів (сидериту, доломіту, кальциту), вміст яких у складі відходів Нововолинської шахти є дещо більшим.

Як зазначалось раніше, надзвичайно важливим при визначенні можливості використання відходів вуглевидобування як основної сировини при виготовленні будівельних матеріалів та виробів широкого вжитку є вивчення радіаційних властивостей, результати яких представлені табл. 4.30.

Таблиця 4.30 – Результати гама-спектрометричного аналізу вуглевідходів

Номер проби	Назва матеріалу	Питома радіоактивність, Бк·кг ⁻¹ (вклад, %)			Сума питомих активностей, Бк·кг ⁻¹	C _{эф} , Бк·кг ⁻¹
		²³² Th	²²⁶ Ra	⁴⁰ K		
1	відходи поточного виходу Чумаковської ЦЗФ	55,3 (8,1)	68,4 (10,02)	559 (81,88)	682,7	188,36
2	аргіліти з відвалів Чумаковської ЦЗФ	58,0 (8,67)	63,0 (9,42)	548 (81,91)	669	187,11
3	відходи поточного виходу Нововолинської шахти	58,0 (6,7)	63,0 (7,2)	748,0 (86,1)	869	204,00
4	глиниста сировина (усереднене значення)	59,7 (10,7)	54,9 (9,9)	442 (79,4)	556,6	170,68

Порівняння отриманих даних з усередненими значеннями питомої радіоактивності глинистої сировини показало, що питома радіоактивність радіонуклідів ^{226}Ra та ^{40}K , що містяться у складі вуглевідходів, є більш високою, ніж для глинистої сировини. В той же час дослідні вуглевідходи за рівнем радіаційної безпеки відносяться до 1 класу (виконується умова $C_{\text{эф}} \leq 370 \text{ Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$) і можуть використовуватись у виробництві без обмежень.

Попереднє подрібнення матеріалу здійснювали в кульових млинах сухим способом протягом 12 годин. Залишок на ситі № 05 після подрібнення складав $1 \div 1,5$ %. Випал зразків, виготовлених пластичним способом з маси вологістю 20 %, здійснювали в муфельній електричній печі в інтервалі температур $950 \div 1100^\circ\text{C}$ з кроком 50°C . Встановлено, що при швидкому підвищенні температури випалу понад 1050°C спостерігається перевипал зразків, що проявляється в деформації зразків в результаті спучування. Узагальнена характеристика кераміко-технологічних властивостей дослідних вуглевідходів наведена в табл. 4.31.

Таблиця 4.31 – Кераміко-технологічні властивості відходів вуглевидобування

Властивості матеріалів	Матеріали		
	відход поточного виходу (Чумаковська ЦОФ)	відход з відвалу (Чумаковська ЦОФ)	відход поточного виходу (Нововолинська шахта)
Повітряна усадка, %	0,5	1,0	1,2
Вогнетривкість, $^\circ\text{C}$	1367	1427	1348
Загальна усадка, %	5,3	1,5	1,04
Чутливість до сушіння (за Носовою)	0,37	0,63	0,45
Температура початку спікання, $^\circ\text{C}$	950	950	980
Температура повного спікання, $^\circ\text{C}$	1100	1100	1100
Інтервал спікання, $^\circ\text{C}$	100	100	75

Дослідження процесів, що супроводжують термообробку відходів вуглевидобування проводили з використанням диференційного, термогравіметричного та дилатометричного методів аналізу. Характеристика теплових ефектів, зафіксованих на кривих ДТА представлена в табл. 4.32.

Таблиця 4.32 – Характеристика теплових ефектів, зафіксованих при нагріванні відходів вуглевидобування

Температури екзо- і ендо- ефектів на термограмах проб			Опис ефектів
відход поточного виходу (Чумаковська ЦОФ)	відход з відвалу (Чумаковська ЦОФ)	відход поточного виходу (Нововолинська шахта)	
(-)130	(-)135	(-)210	Ендотермічні ефекти (-) в інтервалі температур 100-220 °С - видалення вільної вологи;
(-)200	(+)420	(+)380	
(+)380	(+)440	(+)540	Екзотермічні ефекти (+) в інтервалі 250-550 °С - окислення (вигоряння) вуглистої речовини
(+)500	(-)515	(-)615	Ендотермічні ефекти (-) в інтервалі 570-615 °С - виділення конституційної води і руйнування кристалічних ґрат гідролюд
(-)570	(+)725		
(+)640	(+)820		Екзотермічні ефекти (+) в інтервалі температур 640-820 °С характеризує другий екзоефект, властивий пісним видам вугілля Донбасу, які містять фюзиніт
(+)700			

Результати ДТА свідчать про те, що основним процесом, який супроводжує термообробку дослідних матеріалів, є видалення органічної складової в інтервалі температур 250÷550 °С, що супроводжується зменшенням ваги зразків. Для проб вуглевідходів Чумаковської ЦЗФ зменшення ваги продовжується і при температурі вище 700 °С, що вказує на присутність в цих пробах фюзиніту [73]. В інтервалі температур 570÷615 °С відбувається руйнування кристалічних глинистих мінералів, що супроводжується видаленням конституційної вологи та зменшенням ваги зразка.

Як відомо, термообробка кам'яно-керамічних виробів відбувається переважно в тунельних печах і триває в середньому 20 годин. Уповільнення підйому температури при випалі виробів з вуглевідходів неодмінно призведе до суттєвого збільшення тривалості випалу та необхідності подовження тунельних печей, що є економічно не вигідним. Тому необхідним є визначення

ефективних шляхів скорочення термообробки виробів, отриманих на основі відходів вуглевидобування.

Важливі відомості, необхідні для визначення найбільш раціонального режиму випалу керамічних виробів надає дилатометричний метод. На рис. 4.17 представлені результати дилатометричних досліджень відходів вуглевидобування Нововолинської шахти.

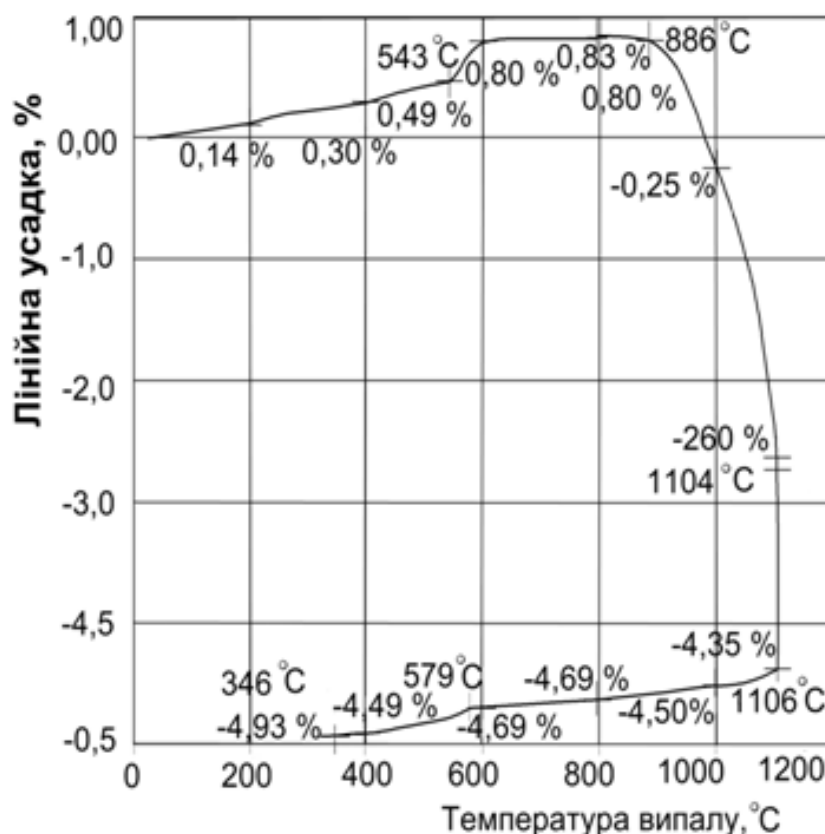


Рисунок 4.17 – Дилатометрична крива проби відходів вуглевидобування (шахта Нововолинська)

Аналіз отриманих даних показав, що під час нагрівання вуглевідходу до температури 550 °С розширення матеріалу пропорційне збільшенню температури. Максимальна усадка в цьому інтервалі становить 0,5 %. При підйомі температури до 700 °С усадка матеріалу збільшується внаслідок видалення конституційної вологи при руйнуванні кристалізаційних ґраток глинистих мінералів. При подальшому збільшенні температури до температури випалу 1100 °С та витримці при цій температурі спостерігається розширення

матеріалу, яке є наслідком поліморфних перетворень вільного кварцу, який присутній у складі вуглевідходів. З технологічної точки зору, найбільш відповідальними температурними інтервалами, які вимагають обережного підйому температури з погляду змін в матеріалі, є наступні:

- при нагріванні – інтервали від 250 до 550 °С (через вигоряння органічної складової) та інтервал від 1000÷1050 °С, як період, в якому відбуваються перетворення вільного кварцу на кристобаліт, що викликає появу в матеріалі напруг;

- при охолодженні – інтервал від 1100÷900°С (оскільки в цьому інтервалі спостерігається перехід матеріалу з піропластичного до твердого стану, відбувається максимальне ущільнення матеріалу і формування нових фаз, що обумовлюють властивості готових виробів) та інтервал 600÷400 °С внаслідок поліморфних перетворень кварцової складової вуглевідходів, які, як відомо, відбуваються при 573 °С за схемою β -кварц \rightarrow α -кварц.

Більш безпечними термічними періодами, в яких можна збільшити швидкість підйому температури або прискорювати охолодження виробів, є інтервал 550÷950°С (при нагріванні) і інтервал 900÷600 °С (при охолодженні). Одержані дані дозволять більш ґрунтовно підійти до розробки режиму випалу керамічних матеріалів, отриманих на основі відходів вуглезбагачення.

Детальні дослідження процесів, що супроводжують нагрівання відходів вуглевидобування, а також можливих рішень, спрямованих на інтенсифікацію процесів спікання та фазоутворення виробів, отриманих з їх використанням, представлені в роботі [74].

Слід зазначити, що використання вуглевідходів в технології будівельної кераміки, як однієї з найбільш матеріалоємних, не лише дозволить утилізувати значну кількість відходів, а й сприятиме економії технологічного палива, оскільки, як відомо, при використанні 1 тони відходів вуглевидобування витрати природного газу на випал виробів зменшуються приблизно на 60 м³.

4.6.5. Відходи виробництва феротитану

Сировиною для виробництва феротитану є титановий концентрат який отримують методом алюмотермічного відновлення оксидів. Титановий концентрат (TiO_2) з'єднують з алюмінієвим порошком, який отримують розпиленням через форсунки в середовищі стисненого повітря або нейтрального газу. Суміш піддають термічній обробці при температурі $(800 - 1100)^\circ\text{C}$, в результат чого відбувається утворення металевого титану, а побічним продуктом цієї реакції є Al_2O_3 . При цьому утворюється шлак, який містить до 20 % залишкового діоксиду титану (TiO_2), що не прийняв участь у реакції (рис. 4.18). Об'єми утворення відходів феротитанового виробництва (ВФТВ) складають близько 400 т на рік.



Рисунок 4.18 – Шлак феротитанового виробництва

В рамках досліджень доцільності використання техногенної сировини у виробництві керамічного клінкеру вивчено хіміко-мінеральний склад відходу виробництва феротитану ТОВ «НВП «МАТЕКО» (м. Дніпро). Встановлено, що хімічний склад відходу представлений переважно оксидами алюмінію (78,7–79,0 мас. %) і титану (19-20 мас. %). Вміст оксиду заліза (Fe_2O_3) не перевищує 1,3 мас. %. Рентгенограма відходу подана на рис. 4.19.

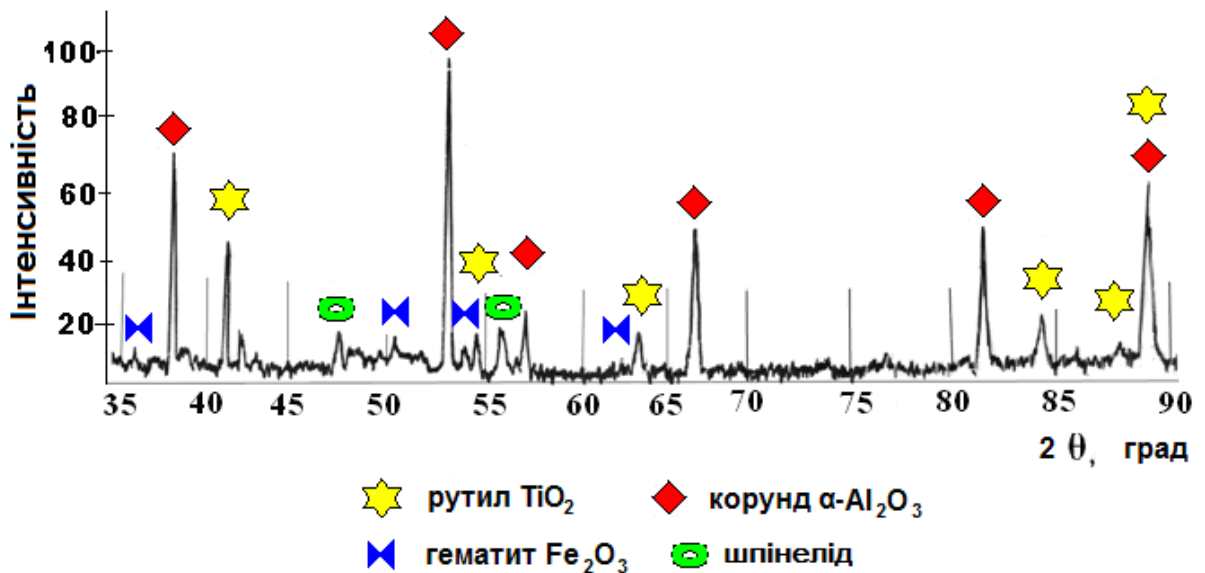


Рисунок 4.19 – Рентгенограма відходу ферротитанового виробництва (ТОВ «НВП «МАТЕКО»)

Рентгенофазовий аналіз (рис.4.20) дозволив ідентифікувати в складі відходу переважно фази рутила ($d/n = 0,3248; 0,2490; 0,2189; 0,1689$ нм) як високотемпературної форми TiO_2 , корунду $\alpha-Al_2O_3$ ($d/n = 0,3486; 0,2556; 0,2385; 0,2089; 0,1744$ нм); а також гематит $\alpha-Fe_2O_3$ ($d/n = 0,3680; 0,2698; 0,2516; 0,2206, 0,1689$ нм) і, швидше за все, шпинелід ($d/n = 0,2854; 0,2434$ нм).

Як відомо, для надання кераміці жовтого забарвлення використовують добавку діоксиду титану, який знаходиться у формі рутилу. Використання у складі керамічних мас технічних продуктів (зокрема титанових білил) значно збільшує вартість готових виробів. Тому при подальших дослідженнях ВФТВ розглядали як добавку, введення якої дозволить отримати вироби різних відтінків жовтого кольору. Результати досліджень також дозволяють припустити позитивний вплив ВФТВ на показники міцності керамічного клінкера, враховуючи високий вміст корунду.

4.7. Обґрунтування вибору сировинних матеріалів для отримання клінкерної кераміки

Вибір сировинних матеріалів для розробки мас низькотемпературного спікання, призначених для використання в різних керамічних технологіях, має ґрунтуватись на відомостях щодо технологічних властивостей сировини. При цьому слід враховувати вимоги певних технологій, зокрема методи підготовки матеріалів, способи маспоприготування, формування напівфабрикату, а також тривалість високотемпературної термообробки, а також вимоги до естетико-споживчих властивостей виробів.

Визначним принципом при виборі сировини для отримання щільноспечених керамічних виробів є здатність матеріалів утворювати значну кількість розплаву для забезпечення рідкофазового спікання в конкретних температурно-часових умовах. З одного боку, рідка фаза виступає як цементуюча зв'язка, тому від її кількості і властивостей залежатиме механічна міцність виробів. З іншого боку, надмірна кількість розплаву викликає схильність керамічних матеріалів до високотемпературної деформації.

Науково ґрунтовний вибір сировини має забезпечити максимальний ступінь спікання керамічних матеріалів в умовах знижених температур, скороченого циклу термообробки та переважно однократного випалу. При цьому для попередження високотемпературної деформації виробів динаміка накопичення рідкої фази, що утворюється в процесі формування матеріалу, має бути контрольованою. Для реалізації контролю за швидкістю утворення розплаву слід використовувати суто технологічні прийоми такі як:

- вибір флюсуючого компоненту маси з урахуванням кількісних та якісних характеристик плавлення та хіміко-мінерального складу глинистих матеріалів,
- введення до складу керамічної маси добавок, здатних прискорити утворення розплаву та регулювати його реологічні властивості;
- підбір оптимального співвідношення компонентів керамічних мас;
- визначення оптимальної дисперсності сировини з точки зору процесів формоутворення, сушки та спікання виробів.

Оскільки в технології будівельної кераміки не висуваються особливі вимоги до вмісту забарвлюючих оксидів у складі сировинних матеріалів, раціональним є застосування плавнів з підвищеним вмістом оксиду заліза, який прискорює утворення розплаву та надає йому меншої в'язкості та більшої активності. При виборі плавнів для технології клінкерної кераміки слід враховувати, що через те, що даною технологією не передбачено використання кам'янистих матеріалів, у складі технологічних ліній відсутнє відповідне подрібнююче обладнання, що слід враховувати при виборі плавнів. Тому як флюсуюча складова мас для виготовлення стінового керамічного клінкеру обрані відсівні старокримських сієнітів та софіївських гранітів, відходи механічної обробки межиріченських гранітів, флотаційні хвости мали шевських циконо-титанових руд. Для виготовлення мостової клінкерної цегли як інтенсифікатори спікання можуть також використовуватись відсівні хлібодарівських сієнітів. Як активна армуюча добавка, що виявляє властивості плавня досить перспективним є використання дружковського та краматорського кварц-польовошпатих пісків.

Як показали проведені дослідження, вибір напрямів раціонального використання відходів гірничо-видобувної промисловості необхідно здійснювати на основі аналізу потенційних споживачів у регіонах, де сформовані техногенні родовища з урахуванням результатів комплексного вивчення їх складу та технологічних властивостей (рис. 4.20).

Так, радіаційні властивості визначають принципову можливість використання мінеральних відходів; дисперсність характеризує їх підготовленість до використання. Дані щодо флюсуючої здатності відходів та забарвлення їх розплаву є важливими у випадку, якщо вони використовуються як плавні у складі керамічних мас, а характеристики міцності визначають їх здатність до подрібнення в разі виникнення такої необхідності згідно до вимог технології, де планується використання відходів.

Системний підхід до вивчення хіміко-мінерального складу та технологічних властивостей альтернативних видів вітчизняної алюмосилікатної сировини дозволив визначити перспективні області використання природних та техноген-

них матеріалів. Так, граніти більшості проявів Приазовського кристалічного масиву (тельманівські, донські, каранські тощо), а також октябрські, старокримські та хлібодарівські сієніти рекомендовані для отримання клінкерних керамічних виробів, які мають насичене забарвлення.

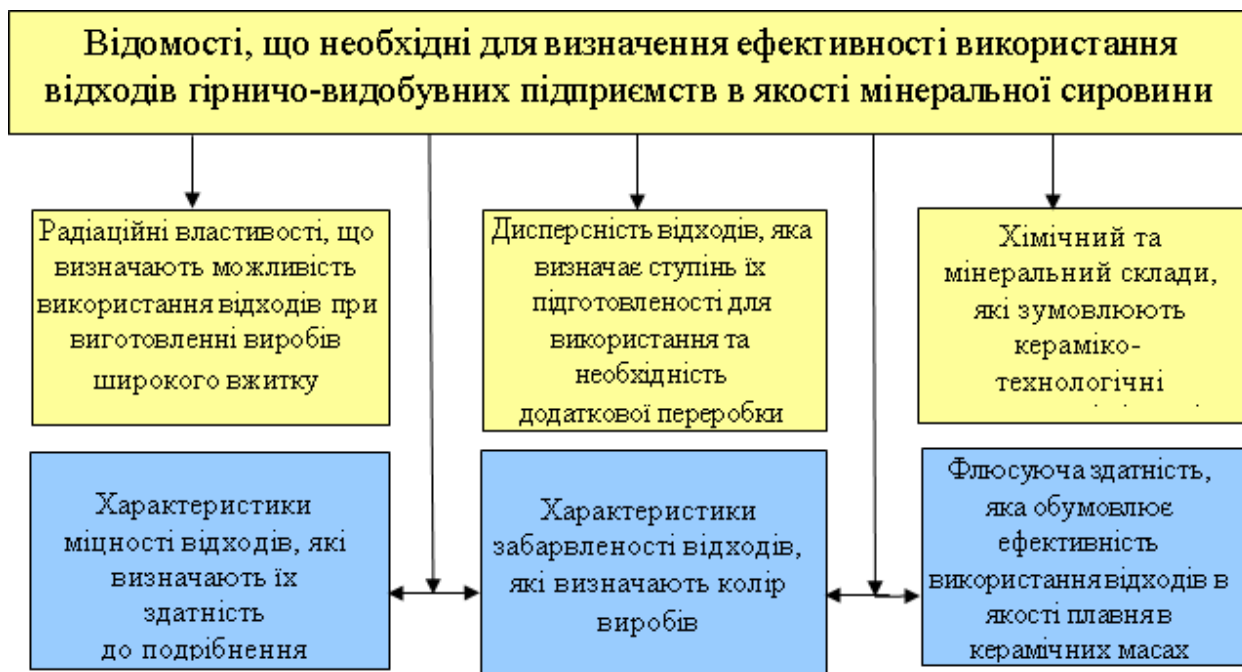


Рисунок 4.20 – Вимоги до використання техногенної сировини в технології клінкерних керамічних виробів

Для отримання світлозабарвлених клінкерних керамічних виробів доцільним є використання як основної сировини лужних каолінів Майдан-Вільського, Дубровського і Грузливецького родовищ. Перспективним напрямком є також залучення відходів збагачення пегматитів. Використання відходів каменевидобування, які утворюються на різних стадіях переробки порід, є доцільним у виробництві клінкерної цегли широкої кольорової гами. Використання зазначених відходів дозволить виключити енерговитрати на попереднє подрібнення сировини. Застосування відходів вуглевидобування, як основної сировини у виробництві клінкерних будівельних матеріалів, сприятиме покращенню екологічного стану вуглевидобувних регіонів країни.

Можливість використання природної кварц-польовошпатової сировини вітчизняних родовищ підтверджена результатами досліджень їх радіаційних

властивостей та збагачуваності. Абсолютна більшість цих матеріалів належить до 1 класу радіаційної безпеки ($C_{\text{ef}} \leq 370 \text{ Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$), що свідчить про можливість їх використання як сировини при виготовленні керамічних виробів широкого вжитку. Проведені випробування збагачуваності КПШМ з використанням сухої електромагнітної сепарації показали можливість мінімізації вмісту барвних оксидів до рівня, відповідного вимогам до якості КПШС в технології тонкої кераміки за умови, що сумарний вміст забарвлюючих оксидів в породі не перевищує 4,0 мас. %. При цьому позитивними факторами, що забезпечують максимально повне видалення забарвлюючих домішок, є збільшення ступіню подрібнення порід та підвищення напруженості поля до $200 \div 225 \text{ А/м}$ [74].

В результаті прогнозової оцінки флюсуючої здатності природних плавнів [75] отримані дані щодо кількісних та якісних характеристик розплавів, які утворюються при нагріванні кварц-польовошпатових матеріалів (КПШМ) в межах температур $1100 \div 1200 \text{ }^\circ\text{C}$, що дозволило визначити найефективніші з них для технології клінкерної кераміки з урахуванням умов випалу виробів. Для використання у виробництві клінкерної кераміки з температурою формування до $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ придатні граніти більшості проявів Приазовського кристалічного масиву, кальчикських і хлібодарівських сієніти, а також відсіви, що утворюються при їх переробці. Для виготовлення світлозабарвлених клінкерних виробів доцільно використовувати відходи збагачення пегматитів та механічної обробки малозалізистих гранітів.

ГЛАВА 5. ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ОТРИМАННЯ КЛІНКЕРНИХ КЕРАМІЧНИХ ВИРОБІВ

5.1. Принципи отримання та напрямки розробки керамічного клінкеру

В технології щільноспеченої кераміки будівельного призначення не існує науково обґрунтованих методів проектування складів технологічних сумішей; на практиці склади мас зазвичай визначаються прямим експериментом. Втім вирішальну роль при спіканні керамічного матеріалу відіграє саме склад маси, внаслідок чого вірна стратегія проектування шихти є ефективним інструментом для управління властивостями готових виробів.

В роботі [76] розроблені засади отримання щільноспечених керамічних матеріалів низькотемпературного синтезу, які, зокрема, реалізовані при створенні енергозберігаючих технологій клінкерних виробів різного призначення. Технологічні принципи одержання клінкерної кераміки узагальнені в табл. 5.1.

Таблиця 5.1 – Технологічні принципи виготовлення
клінкерних керамічних виробів

Рекомендовані параметри	Для тривалого випалу
Параметри термообробки: - температура, °C - тривалість, год	1100÷1150 °C 9÷12
Межі концентрацій оксидів, мас. %: - Na ₂ O - K ₂ O - Al ₂ O ₃ - SiO ₂	1÷10 1÷15 20÷45 55÷65
Характеристики розплаву: - кількість, об.% - вязкість, Па·с - поверхневий натяг, Н/м	45÷55 10 ^{3,7} ÷10 ^{4,7} 0,28÷0,32
Іони-інтенсифікатори спікання та фазоутворення	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ Ti ⁴⁺ (Sn ⁴⁺ , Fe ³⁺)

Одночасна активація процесів рідкофазового спікання і фазоутворення забезпечує зниження температури формування клінкерних керамічних мате-

ріалів, що дозволяє зменшити енергоємність виробництва та скоротити технологічні витрати виробництва.

Розробка керамічних мас для виготовлення клінкерних виробів здійснювалась на основі результатів досліджень хіміко-мінерального складу та кераміко-технологічних властивостей нових видів мінеральної сировини:

- глинистої сировини Донського та Ново-Красноторського родовищ;
- краматорського та дружковського кварц-польовошпатових пісків;
- відсівів, що утворюються при переробці каранського, донського, тельманівського гранітів, а також сієнітових порід Старокримського та Хлібодарівського родовищ;
- відходів збагачення лозуватських пегматитів;
- відходів вуглевидобування Чумаковської ЦЗФ та шахти Нововолинська.

Визначення характеристик спікання глинистої сировини (див. п. 4.1–4.4), та технологічних властивостей КПШМ різних родовищ (п. 4.5), також складу і властивостей техногенних відходів та їх поведінки при термообробці (п. 4.6) дозволили визначити комбінації сировинних матеріалів у складах мас для виготовлення стінової, тротуарної та мостової клінкерної цегли широкої кольорової гами.

Використання технологічних принципів розробки оксидних та сировинних композицій дозволяє одержати при температурі випалу 1050÷1100 °С клінкерні керамічні вироби, які відповідають вимогам діючих стандартів.

5.2. Розробка мас для виготовлення клінкерних керамічних виробів

5.2.1. Керамічний клінкер на основі каолініто-гідрослюдистих глин

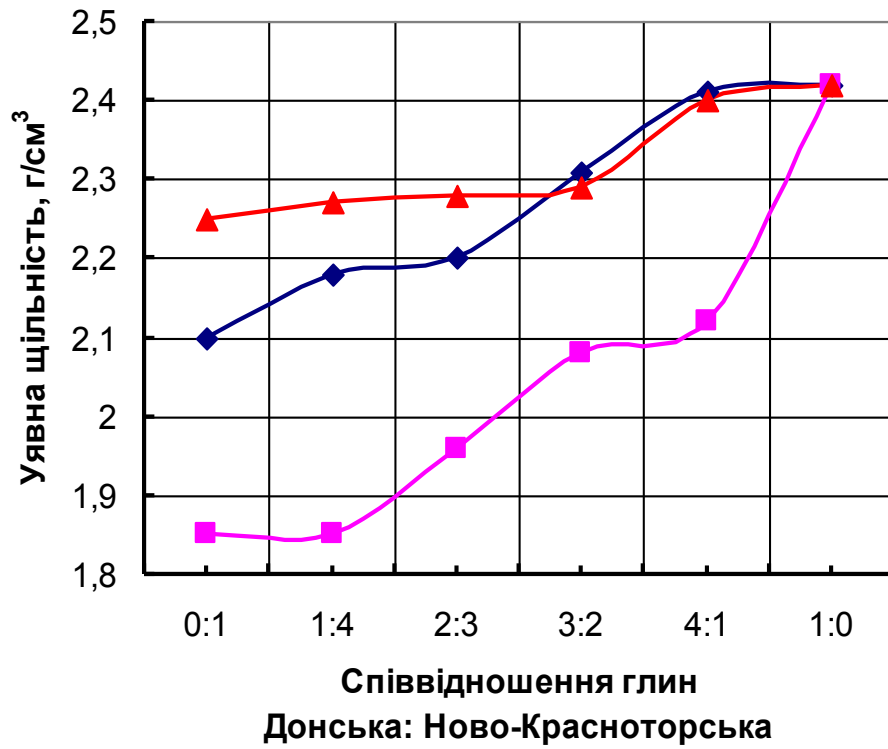
На даному етапі робіт як глинисту складову використовували три глини Донського родовища, які після випалу утворюють різні за забарвленням матеріали: сіра (глина Д5), рожева (глина Д8), біла (глина Д10) та червонови-палювальну ново-красноторську глину (К-21), перевагою якої є висока здатність до спікання при температурі 1100 °С. Попередніми дослідженнями встановлено [77], що глини Донського родовища та Ново-Красноторського родовища відносяться до напівкислих, тугоплавких, помірнопластичних і ма-

лочутливих до сушки, але відрізняються кількістю забарвлюючих оксидів: донські глини містять до $1,0 \div 1,2$ мас. % Fe_2O_3 та $1,15 \div 1,21$ мас. % TiO_2 , а ново-красноторські глини – відповідно $7,6 \div 10,55$ Fe_2O_3 та $0,12 \div 0,17$ мас. % TiO_2 . Як спіснюючий компонент клінкерних мас, який одночасно виконує роль інтенсифікатора спікання вводили кварц-польовошпатовий пісок, який утворює потужні пласти на ділянках родовищ дослідної глинистої сировини [38]. При проектуванні складів клінкерних мас варіювали вміст червоновипалювальної глини Ново-Красноторського та однієї з глин Донського родовища, співвідношення яких змінювались від 1 : 4 до 4 : 1. Вміст краматорського псаміту залишався на сталому рівні та складав 10 мас. %. Склади дослідних мас та властивості зразків, випалених при 1100°C , представлені в табл. 5.2.

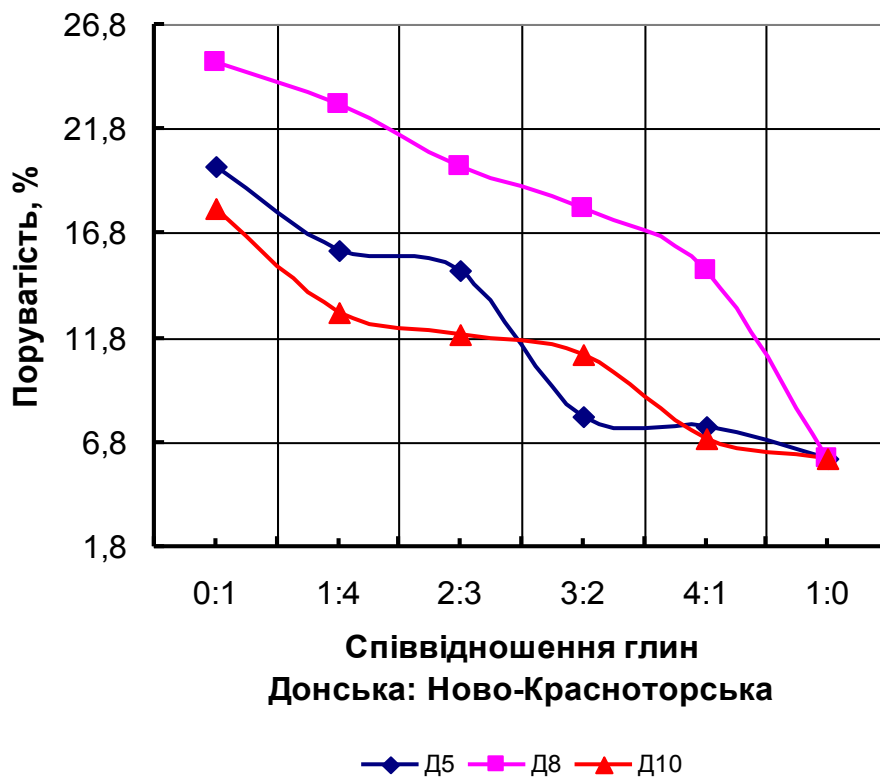
Залежність характеристик спікання від співвідношення глинистої сировини (рис.5.1) демонструють той факт, що при зростанні у складі дослідних керамічних мас долі тугоплавкої гідрослюдистої глини Ново-Красноторського родовища збільшується щільність зразків та зменшується їх поруватість. При збільшенні долі вогнетривких і тугоплавких гідрослюдисто-каолінітових глин Донського родовища спікання зразків уповільнюється. Для порівняльного аналізу інтенсивності спікання керамічних мас, отриманих з використанням різних за складом та забарвленням глин слід проаналізувати показники уявної щільності та поруватості зразків та їх залежність від співвідношення глинистих складових. Максимальні показники уявної щільності ($2,45 \text{ г/см}^3$) спостерігаються для зразків червоновипалювальної ново-красноторської глини К-21, тоді як для глин Донського родовища цей показник знаходиться в межах $1,88 \div 2,24 \text{ г/см}^3$. При цьому слід зазначити, що керамічні маси на основі забарвлених глин Д-5 та Д-10 спікаються дещо краще, ніж маси на основі біловипалювальної глини Д-8. Аналізуючи залежності уявної щільності та поруватості дослідних зразків трьох серій від співвідношення глин Донського та Ново-Красноторського родовищ, можна спостерігати деякі особливості спікання дослідних керамічних мас (рис. 5.2).

Таблиця 5.2 – Властивості клінкерних виробів, випалених при 1100 °С

Співвідношення глин	Водопоглинання, %	Уявна щільність, г/см ³	Міцність на стиск, МПа	Міцність на згин, МПа	Повітряна усадка, %		Вогнева усадка, %	
					лінійна	об'ємна	лінійна	об'ємна
сіра: червона 4 : 1	7,41	2,16	26,03	5,6	2,42	4,70	7,08	13,44
біла : червона 4 : 1	11,67	1,97	22,00	4,9	2,83	2,02	8,26	5,93
рожева : червона 4 : 1	5,65	2,26	21,45	4,7	0,67	4,47	1,99	12,81
сіра: червона 3 : 2	6,70	2,19	28,02	5,7	3,08	3,70	8,97	10,69
біла : червона 3 : 2	9,51	2,08	30,37	6,6	2,96	3,74	8,62	10,79
рожева : червона 3 : 2	5,20	2,27	29,60	6,5	2,96	5,75	8,62	16,27
сіра: червона 2 : 3	3,91	2,31	17,00	3,1	2,75	4,33	8,03	12,43
біла : червона 2 : 3	8,34	2,11	16,37	3,0	3,12	4,39	9,09	12,59
рожева : червона 2 : 3	4,89	2,28	28,7	6,3	3,33	7,24	9,67	20,19
сіра: червона 1 : 4	1,33	2,41	41,63	7,8	3,00	7,90	8,73	21,89
біла : червона 1 : 4	2,52	2,40	29,09	6,7	0,54	6,91	1,62	19,34
рожева : червона 1 : 4	1,75	2,39	41,37	7,8	2,08	8,51	6,12	23,42

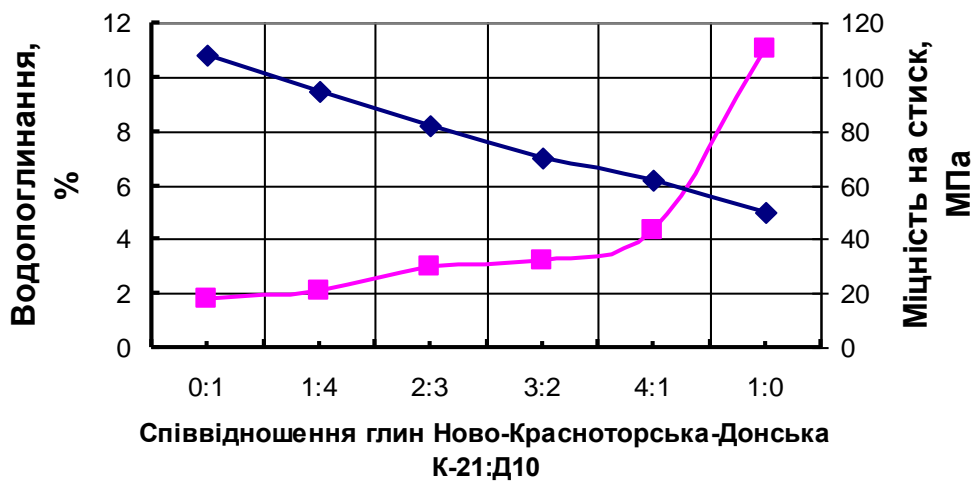
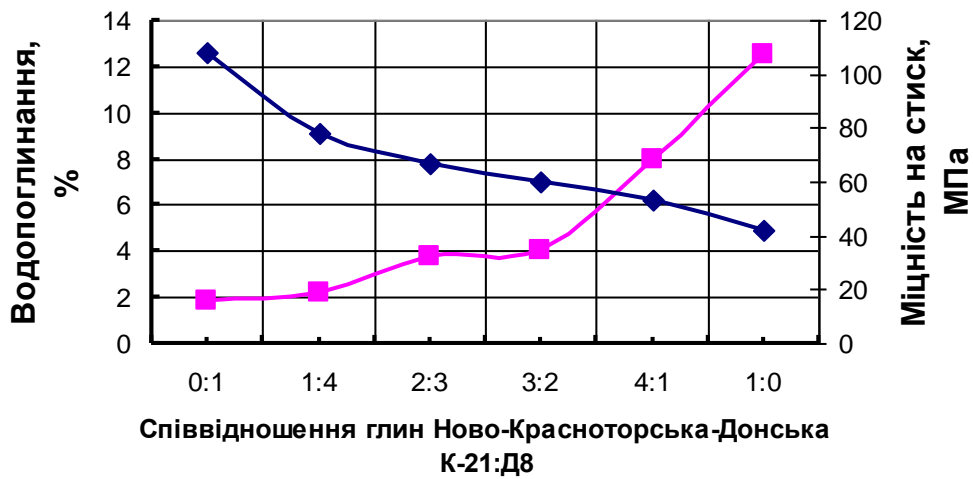
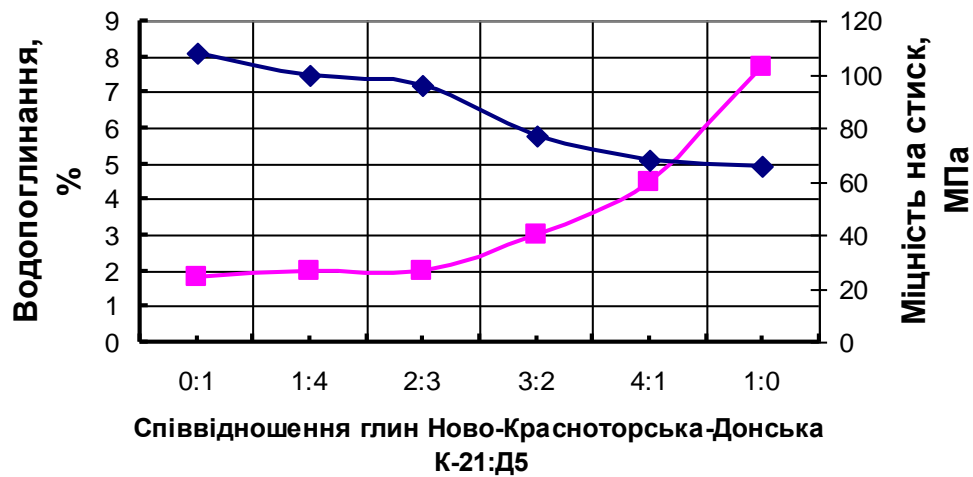


а)



б)

Рисунок 5.1 – Залежність уявної щільності (а) та поруватості (б) зразків від співвідношення глин Донського та Ново-Красноторського родовищ у складі мас



■ водопоглинання ◆ міцність на стиск

Рисунок 5.2 – Залежність водопоглинання та міцності на стиск зразків при зміні співвідношення глин Донського та Ново-Красноторського родовищ у складі мас

Мінімальні показники поруватості зразків, отриманих з використанням сумішей глин, спостерігаються у випадку, якщо співвідношення глин «донська : ново-красноторська» дорівнює 1 : 4. Зменшення поруватості зразків донських глин Д5 та Д8 при збільшенні вмісту ново-красноторської глини К-21 відбувається поступово та досить рівномірно, тоді як для мас на основі глини Д-10 при різних співвідношеннях донських та ново-красноторських глин (3:2; 2:3; 4:1) зразки мають майже однакову поруватість. За отриманими даними встановлено концентраційні межі вмісту глин Донського та Ново-Красноторського родовищ, які забезпечують заданий рівень спікання зразків та високі експлуатаційні властивості виробів. Встановлено, що при використанні донських глин Д5 та Д10, які при випалі набувають сірого та рожевого забарвлення, вміст ново-красноторської глини у складі суміші може бути зменшеним до 36 мас. % та 18 мас. % відповідно, тоді як при застосуванні глини Д8 заданий рівень водопоглинання та максимальні показники міцності на згин досягаються лише при введенні 72 мас. % ново-красноторської глини.

Використання місцевої глинистої сировини, природно забарвленої оксидами заліза, титану, мангану, тощо надає можливості розширення кольорової гама виробів за рахунок комбінування різнозабарвлених глин [78]. Відомо, що колір клінкерної кераміки обумовлений її кількісним та якісним фазовим складом, який залежить від багатьох факторів: хіміко-мінерального складу глинистої сировини, наявності в її складі забарвлюючих оксидів металів змінної валентності, а також різноманітних мінеральних домішок і солей, температурного і газового режиму термообробки виробів, тощо [79]. Питанню кольороутворення клінкерних виробів досі не приділялось багато уваги, кількість публікацій на цю тему є досить обмеженою. В той же час дослідження питання формування кольорових характеристик клінкерних матеріалів та встановлення факторів, які обумовлюють процеси кольороутворення є актуальним.

В сучасних умовах виробництва будівельних матеріалів разом із традиційними показниками якості з'явилася необхідність контролю різнотону забарвлених в масі виробів, що вимагає кількісної оцінки характеристик їх кольору.

Зазвичай колір виробів оцінюють візуально, що не виключає помилок при інтерпретації результатів вивчення кольороутворення оскільки така оцінка кольору є суб'єктивною оскільки залежить від ряду фізичних, фізіологічних і психологічних чинників.

Визначення кількісних характеристик колірності керамічних виробів, отриманих з використанням різнозабарвленої глинистої сировини здійснювали з використанням методики, яка передбачає визначення кольору в координатах рівноконтрастного кольорового простору, згідно якої колір характеризується трьома координатами L^* , a^* , b^* . Координата L^* характеризує інтенсивність (яскравість) кольору та змінюється в інтервалі $0 \div 100$ %, координати a^* і b^* позначають відповідно області кольорового спектру від червоного (+100) до зеленого (-150) та від синього (-100) до жовтого (+150). Такий підхід дозволяє не тільки класифікувати забарвлені керамічні матеріали за кількісними показниками колірності, але й корегувати колір керамічних виробів шляхом аналізу отриманих даних у взаємозв'язку з їх шихтовим та фазовим складом.

В роботі досліджена можливість отримання клінкерних виробів широкої кольорової гами шляхом комбінування біловипалювальної глини Донського родовища і червоновипалювальної глини Ново-Красноторського родовища Донецької області. Дослідження впливу компонентів керамічних мас на властивості продуктів їх випалу здійснювали з використанням симплекс-гратчастого плану Шефе 1-го порядку. Складові варіювали в наступних межах:

- глина біловипалювальна донська $0 \div 100$ мас. %,
- глина червоновипалювальна ново-красноторська $0 \div 100$ мас.%,
- псаміт краматорський $0 \div 20$ мас. %.

Область складів дослідних композицій представлена на рис. 5.3.

Зразки виготовляли пластичним способом та випалювали в лабораторній муфельній печі при температурі 1100 °С з годинною витримкою. Для отриманих матеріалів за стандартними методиками визначали властивості, що обумовлюють якісні характеристики клінкерних виробів: водопоглинання, міцність на стиск, загальна усадка, а також кольорові характеристики в системі $L^*a^*b^*$.

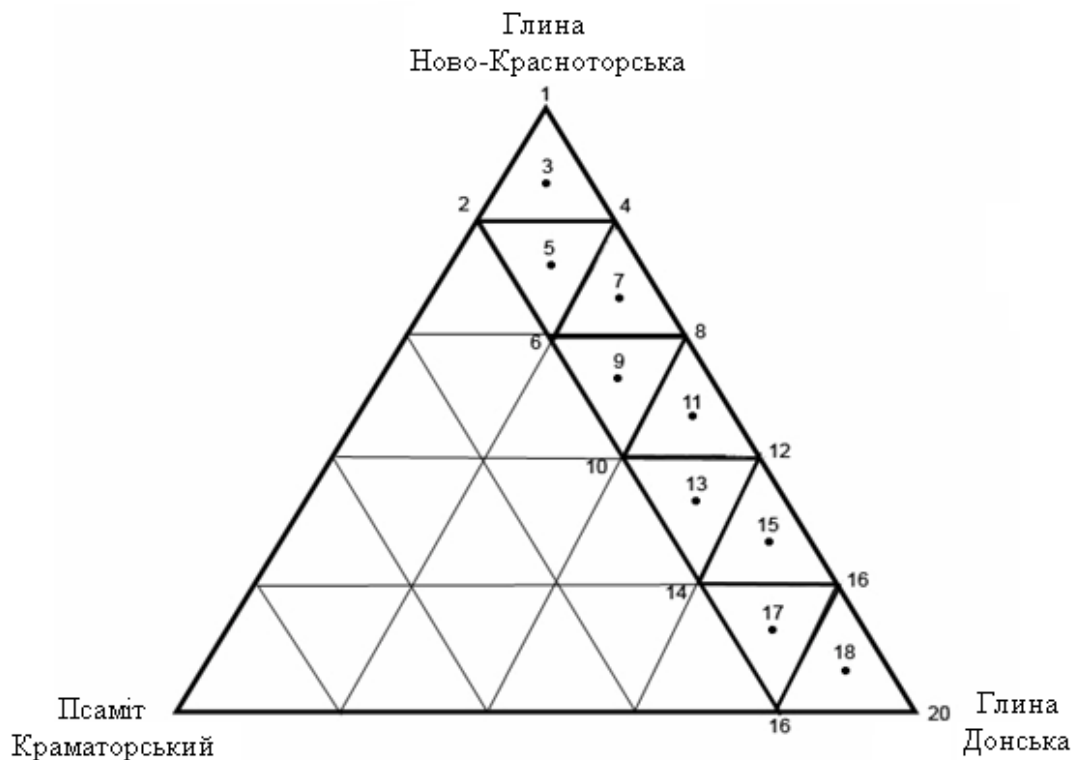


Рисунок 5.3 – Область складів дослідних клінкерних мас

В результаті проведених досліджень були отримані зразки керамічного клінкеру широкої кольорової гами та встановлені залежності «склад-властивість» для водопоглинання, міцності на стиск, загальної усадки та світлоти виробів (рис. 5.4). Як видно із збільшенням долі ново-красноторської глини спостерігається покращення спікання, яке проявляється у зменшенні водопоглинання зразків, збільшенні їх усадки та міцності на стиск.

Досягнення рівня водопоглинання, властивого клінкерним виробам спостерігається при введенні не менше 20 мас. % ново-красноторської глини. Показники міцності на стиск у всьому розглянутому інтервалі концентрацій задовольняють вимогам до стінових клінкерних виробів. Однак область складів мас, придатних для виготовлення мостового клінкеру ($\sigma_{ст} \geq 60$ МПа) є дуже обмеженою і характеризується вмістом ново-красноторської глини більше 75 мас. %. Показники загальної усадки отриманих матеріалів не перевищують 9 %. Наявність на ізолініях усіх вищезгаданих властивостей екстремуму в області концентрації краматорського псаміту 8÷12 мас. % свідчать про те, що саме такий вміст кварц-польово-шпатової складової є оптимальним.

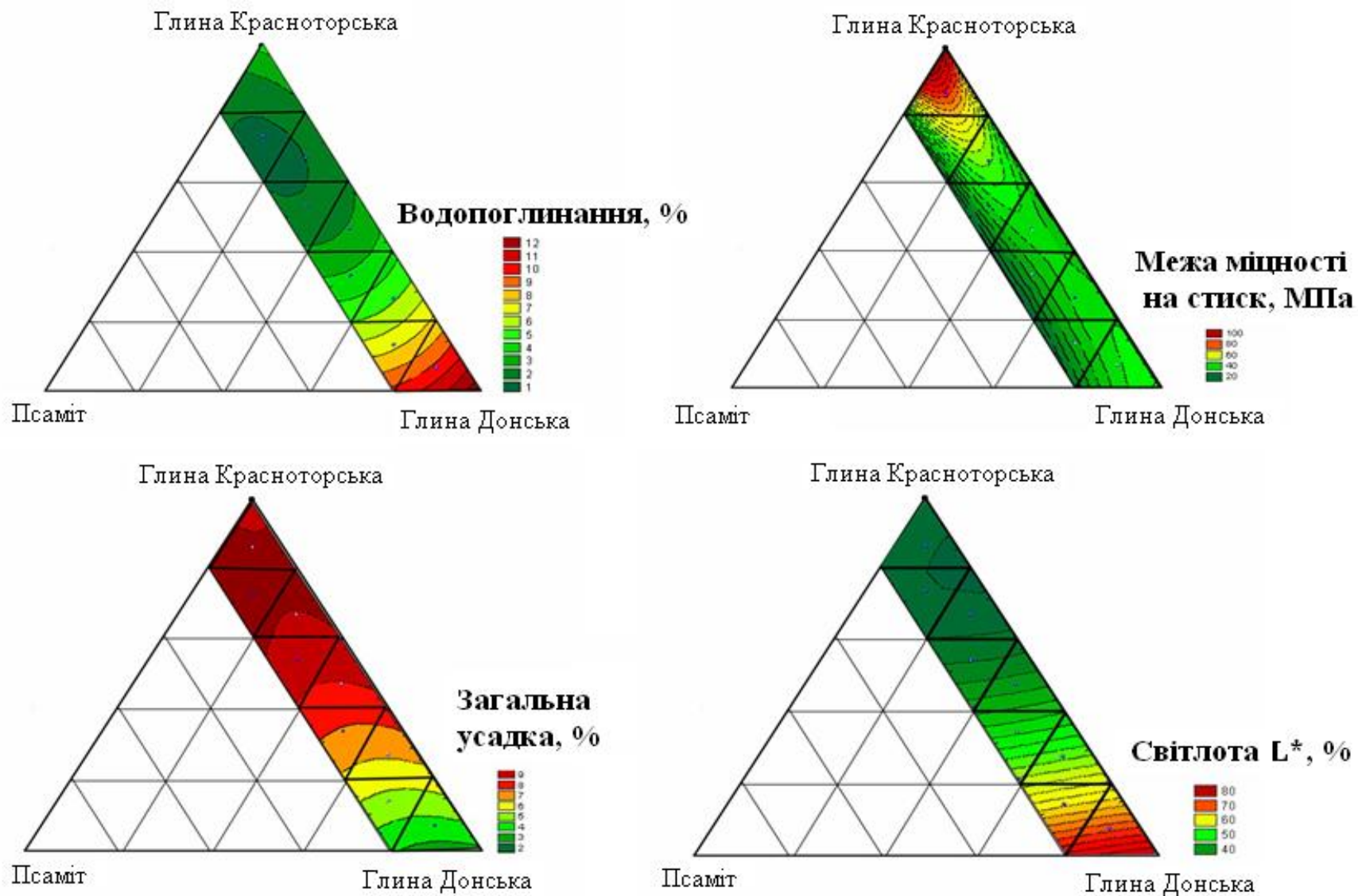


Рисунок 5.4 – Залежності «склад шихти – властивість клінкерних виробів»

Матеріали, що містять 67÷99 % глини донської є світловипалювальними ($L \geq 50\%$). Аналіз залежностей кольорових характеристик зразків від співвідношень кольороутворюючих оксидів (рис. 5.5). дозволяє зробити наступні висновки. Вплив хімічного складу на світлоту зразків L^* описується ступеневою залежністю від співвідношення $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)/\text{CaO}$. При збільшенні значень цього співвідношення спостерігається зменшення показників світлоти, що пов'язано із зростанням кількості забарвлюючих оксидів у складі мас. Вплив вмісту кольороутворюючих оксидів на координату a^* , яка характеризує переважання червоного або зеленого відтінку кольору, описується лінійною залежністю від співвідношення $(\text{CaO} + \text{TiO}_2)/\text{Fe}_2\text{O}_3$, при збільшенні значень якого доля червоної складової у кольорі виробів зменшується.

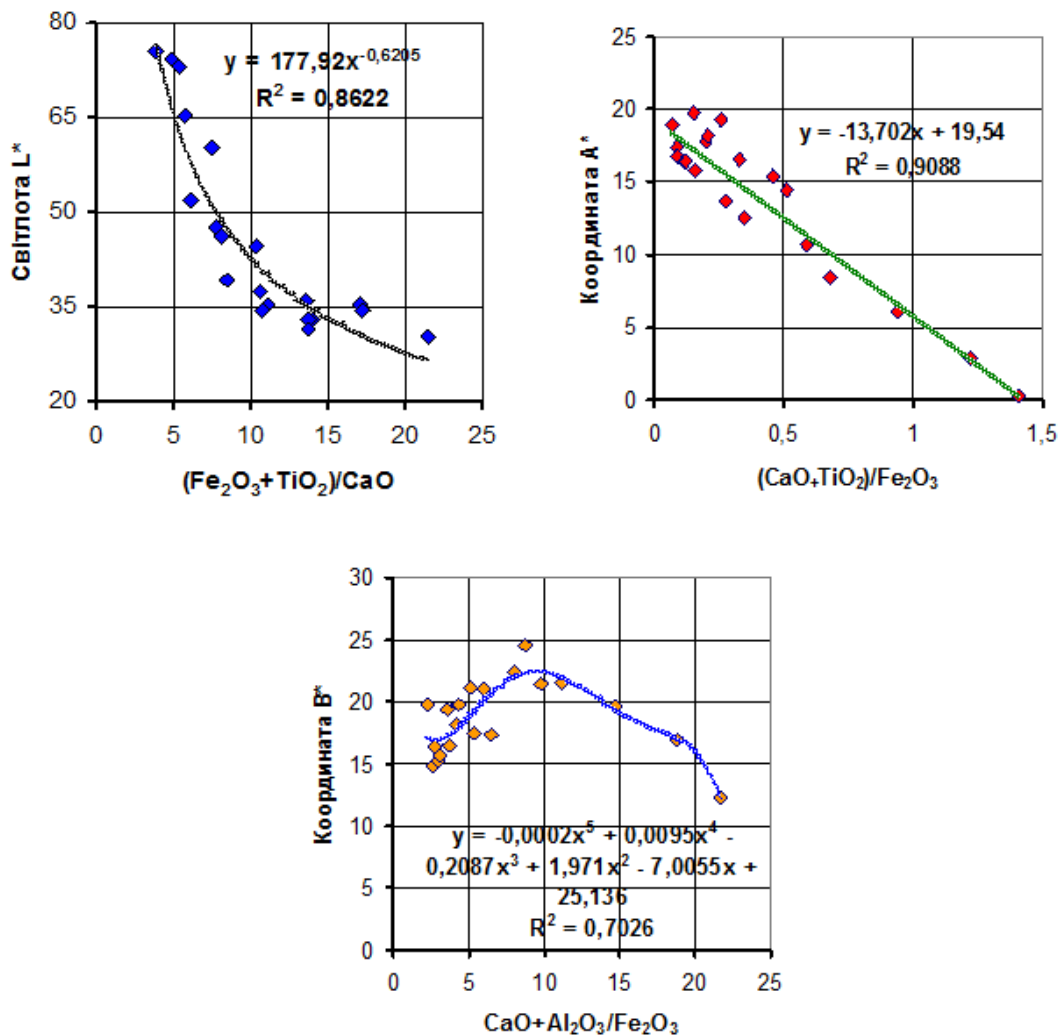


Рисунок 5.5 – Залежності кольорових характеристикклінкерних виробів від обраних співвідношень оксидів

Найбільш складну залежність від хімічного складу маси має координата b^* , яка характеризує переважання жовтої або синьої складової кольору виробів. Цю залежність найкраще описує рівняння поліноміального типу п'ятого ступеню, однак низький коефіцієнт апроксимації ($R^2 = 0,7$) свідчить про недостатню точність цієї математичної моделі. Максимальні показники координати b^* , які вказують на наявність у складі кольору жовтої складової, спостерігаються при зберіганні співвідношення оксидів $(CaO+Al_2O_3)/Fe_2O_3$ в межах 10÷15.

Результати досліджень фазового складу зразків керамічного клінкеру подано на рис. 5.6.

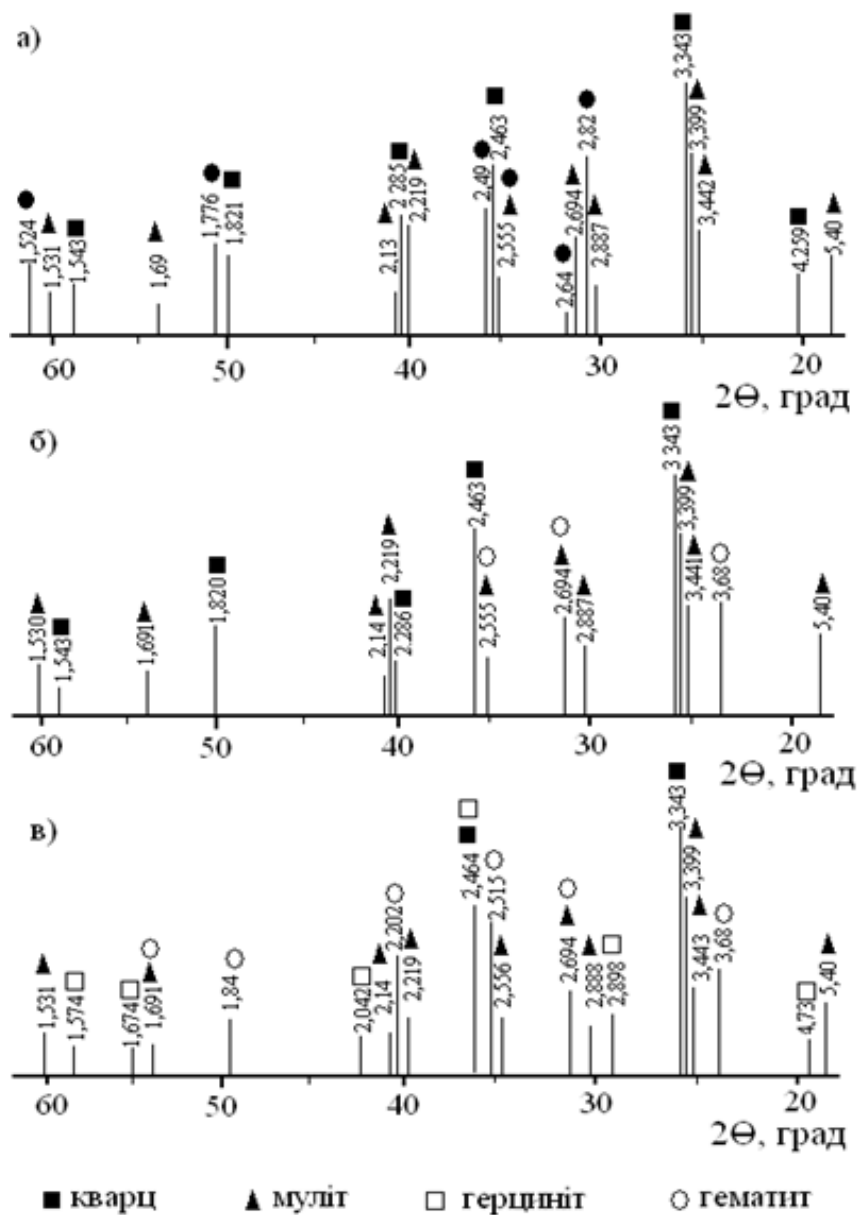


Рисунок 5.6 – Штрих-рентгенограми керамічного клінкеру різних кольорів:
а) жовтого, б) червоного; в) коричневого

Дослідженнями фазового складу отриманих зразків з використанням РФА встановлено, що світлий колір клінкеру (жовтий та персиковий) обумовлений переважно наявністю муліту ($d = 0,540; 0,3442; 0,3398; 0,2887; 0,2694; 2,555; 0,2219; 0,213; 0,169; 0,1531 \text{ \AA}$) та фаяліту ($d = 0,282; 0,264; 0,256; 0,249; 0,240; 0,1776; 0,1521 \text{ нм}$) (рис. 5.6а). Підвищення насиченості кольору обумовлено кристалізацією гематиту ($d = 0,269; 0,184; 0,169; 0,1485; 0,1452 \text{ нм}$) (рис. 5.6б). У складі клінкеру коричневого та шоколадного кольорів як кольороутворюючі фази ідентифіковані гематит ($d = 0,368; 0,269; 0,2515; 0,2202; 0,184; 0,169; 0,1607; 0,1483 \text{ нм}$) та герцинит ($d = 0,473; 0,2898; 0,2463; 0,2042; 0,1674; 0,1574 \text{ нм}$) (рис. 5.6в).

В результаті дослідження кольороутворення клінкерних виробів встановлено оптимальні концентрації та співвідношення забарвлюючих оксидів, які забезпечують отримання клінкерних виробів широкої кольорової гами [80].

Таблиця 5.3 – Ознаки складу мас для отримання клінкерних виробів широкої кольорової гами

Колір клінкерних виробів	Вміст Fe_2O_3 , мас. %	Співвідношення оксидів		
		$\frac{Fe_2O_3 + TiO_2}{CaO}$	$\frac{CaO + Al_2O_3}{Fe_2O_3}$	$\frac{CaO + TiO_2}{Fe_2O_3}$
світло-бежевий	0,7-1,9	3,93	18,83	1,22
темно-бежевий	2,0-2,7	5,75-6,10	9,78-11,13	0,59-0,68
цегельно-червоний	2,8-3,2	6,11-7,00	8,80-11,0	0,10-0,30
світло-коричневий	3,2-4,0	7,10-8,10	8,00-8,75	0,46-0,51
коричневий	4,2-4,8	8,20-10,60	5,30-6,44	0,25-0,40
шоколадно-коричневий	4,9-6,0	10,80-13,65	4,15-4,35	0,15-0,21

Дані табл. 5.3 дозволяють визначити вміст та співвідношення оксидів, які забезпечують отримання клінкерних виробів широкої кольорової гами в умовах термообробки при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Отримані відомості дають змогу корегувати шихтовий склад керамічних мас при використанні червоно- та біловипалювальних глин з метою отримання клінкеру заданого кольору .

Таким чином в результаті проведених досліджень розроблено керамічні маси для виготовлення при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ клінкерних будівельних виробів з комплексом високих експлуатаційних властивостей. Встановлено залежності кольорових

характеристик клінкерних виробів та визначено оптимальні співвідношення кольороутворюючих оксидів для отримання виробів широкої кольорової гами.

5.2.2. Клінкерна цегла на основі полімінеральної глинистої сировини

5.2.2.1 Керамічний клінкер на основі неспікливих глин

Традиційна технологія клінкерної цегли вимагає використання високоякісних тугоплавких глин з широким інтервалом спеченого стану, здатних спікатись з утворенням щільноспеченого матеріалу при відносно невисоких температурах (1100÷1150 °С). Проте така глиниста сировина не є широко розповсюдженою, як, наприклад, найпоширенішими в природі легкоплавкі полімінеральні глини та суглинки. Використання некондиційної глинистої сировини та одночасне залучення до виробництва техногенних матеріалів дозволить розширити сировинну базу виробництва керамічного клінкеру, збільшити сферу корисного використання відходів та знизити собівартість продукції.

Задачею наступних досліджень стало вивчення можливості використання в технології керамічного клінкеру полімінеральної глинистої сировини, яка не здатна утворювати щільноспечений керамічний черепок та відрізняється вузьким інтервалом спікання. Як визначено раніше (див. п. 4.2), особливостями таких глин є запіскованість, надто вузький інтервал спікання та, у ряді випадків, недостатня спікливість (не здатні утворювати щільноспечений високоміцний матеріал з водопоглинанням до 5 %). Як такі для подальших досліджень обрані неспікливі глини Шестаківського та Лужківського родовищ, продукти випалу яких в межах температур 1100÷1150 °С не досягають рівня водопоглинання ≤ 6 %. При подальшому підвищенні температури випалу відбувається високотемпературна деформація виробів, яка виявляється в оплавленні та спучуванні. Характеристика хімічного, мінерального та гранулометричного складів, а також технологічні властивості обраних глин надані в п. 4.2.

При розробці клінкерних мас на основі неспікливих полімінеральних глин постає проблема підбору ефективних інтенсифікаторів спікання, використання яких дозволяє отримати якісні клінкерні матеріали без попереднього їх подріб-

нення, а отже без додаткових енергетичних витрат. Вирішення цієї проблеми можливо за рахунок використання відходів видобування гірських порід, які належать до типу основних та ультраосновних лужних за існуючою петрохімічною класифікацією [58]. Такий підхід дозволить розширити сферу корисного використання вторинної сировини і знизити собівартість готової продукції.

Як флюсуєчий компонент керамічних мас для поліпшення спікання некондиційних глин використовували відходи збагачення пегматитової сировини, які утворюються при сухій електромагнітній сепарації пегматитів Лозуватського родовища, характеристики якого надані в розділі 4.6.3.

Для визначення впливу відходу збагачення пегматитів на характеристики спікання мас, отриманих з використанням некондиційних глин, розроблено три серії мас, що відрізнялись вмістом відходу. Оскільки метою досліджень є отримання клінкерних виробів при температурі випалу до 1100 °С, кількість відходів збагачення пегматитів варіювалась в межах 10÷20 мас. %. Зразки готували пластичним методом з мас із вологістю 20 %, враховуючи, що цей спосіб формоутворення прийнятий на більшості підприємств будівельної кераміки. Після сушки до залишкової вологості 2 % зразки випалювали при 1100 °С з годинною витримкою. Властивості випалених зразків наведені в табл. 5.4.

Таблиця 5.4 – Властивості керамічного клінкеру, випаленого при 1100 °С

Глиниста сировина	Вміст відходу, мас. %	Водопоглинання, %	Межа міцності на стиск, МПа	Межа міцності на згин, МПа	Морозостійкість, цикли
Глина шестаківська	10	8,02	43,88	8,4	135
	15	6,71	59,75	12,1	140
	20	5,60	61,60	12,7	>150
Глина Ц.-Донська	10	10,71	33,3	6,4	100
	15	9,10	47,05	8,8	116
	20	8,77	53,65	9,8	126
Глина хорольська	10	5,90	40,64	8,9	>150
	15	4,63	42,42	9,4	>150
	20	3,91	44,15	9,8	>150
Глина лужківська	10	8,32	38,8	9,7	130
	15	7,00	52,5	9,7	146
	20	5,85	66,0	13,6	>150

* Кольором виділено зразки, що задовольняють вимоги стандарту до стінового керамічного клінкеру згідно ДСТУ Б В.2.7-245: 2010 [17].

Отримані результати свідчать про ефективну флюсоуючу дію відходу збагачення пегматитів, що забезпечує інтенсифікацію спікання глинистої сировини всіх представлених типів. При цьому для досягнення необхідного рівня спікання (водопоглинання $\leq 6\%$) і високих показників міцності випаленого матеріалу необхідно введення відходу в кількості не менше 20 %. Набутий досвід досліджень свідчить, що із збільшенням температури випалу до 1150 °С міцність та зносостійкість клінкеру збільшується, що дозволяє припустити можливість отримання виробів, що задовольняють вимоги до тротуарного та мостового клінкеру.

Перевагою використання відходів збагачення пегматитів є можливість отримання клінкерних виробів світлих кольорів, чого важко досягти при використанні плавнів, які містять підвищену кількість забарвлюючих оксидів. Так, з використанням відходу лозуватських пегматитів були отримані клінкерні вироби жовтого (на основі залютинської глини), солом'яного (на основі сируватської глини) та світло-сірого (на основі центрально-донської глини) кольорів [81, 82].

5.2.2.2. Керамічний клінкер на основі легкоплавких полімінеральних глин

На попередньому етапі досліджень (див п.4.2) визначено склад та кераміко-технологічні властивості глинистої сировини північно-східної частини Верхньосируватського родовища Сумської області, що експлуатується ТзОВ «Керамейя». Як показано в п. 4.2, ці глини відносяться до кислої сировини ($Al_2O_3 = 10\div 14$ мас. %) з високим вмістом барвних оксидів ($Fe_2O_3 = 3,52\div 6,33$ мас.%, $TiO_2 = 0,72\div 0,93$ мас.%). За мінеральним складом вони є полімінеральними з переважним вмістом амезиту і хлориту. Для строкатої глини і суглинків відзначено присутність монтморилоніту. Дослідження властивостей глинистої сировини показало, що всі матеріали є помірно пластичними (8,5 \div 12,5), чутливими до сушіння (63 \div 73 с за методом Чижського) і за існуючою класифікацією належать до легкоплавкої глинистої сировини з вузьким інтервалом спікання [82]. Останній фактор обумовлює необхідність використання добавок, здатних розширити інтервал спеченого стану клінкерних мас на основі вказаних глин. Які такі в даній роботі досліджували базальтові туфи та відходи,

що утворюються при видобуванні порід Берестовецького родовища Рівненської області, яке розробляється ВАТ «Берестовецький спецкар'єр».

Комплексними дослідженнями туфових порід Берестовецького родовища (див. п. 4.6.2) підтверджено припущення щодо активності туфів як добавки до складу мас на основі легкоплавкої полімінеральної глинистої сировини, що характеризується вузьким інтервалом спікання. Заміна частини глинистої сировини туфом або відходом його видобування спричиняє утворення більш в'язкого розплаву, який прискорює процеси спікання, внаслідок чого поліпшуються експлуатаційні характеристики клінкерних керамічних матеріалів.

В ході досліджень розроблені три серії керамічних мас на основі глинистої сировини Верхньосируватського родовища, до складу яких вводили різні види берестовецьких туфів та відходи, що утворюються при їх видобуванні. Кількість добавки варіювали в межах 10-20 мас. %. Виготовлення зразків здійснювали за пластичною технологією. Після випалу при 1100 і 1150 °С для отриманих зразків визначали водопоглинання, усадку, міцність на стиск і вигин, а також морозостійкість. Порівняльна характеристика властивостей продуктів випалу полімінеральної глинистої сировини та мас, що містили 15 мас. % берестовецьких туфів, представлена в табл. 5.5.

Таблиця 5.5 – Вплив добавки туфу на властивості зразків, випалених при 1100 °С

Глиниста складова	Вміст туфу, мас. %	Вогнева усадка, %	Водопоглинання, %	Міцність на стиск, МПа	Міцність на згин, МПа	Зносостійкість, г/см ²	Морозостійкість, циклів
Суглинок	-	10,2	7,74	23,32	2,5	0,61	76
	15	13,5	3,25	60,55	6,4	0,22	>300
Глина строката	-	10,8	8,68	27,81	3,0	0,55	70
	15	12,9	3,50	65,20	6,9	0,18	>300
Глина бура	-	10,5	8,72	28,73	3,1	0,50	65
	15	12,5	3,71	70,82	7,2	0,17	>300
Глина сіра	-	9,0	9,50	26,47	1,8	0,58	58
	15	11,5	4,00	63,54	6,7	0,20	>300

Результати лабораторних досліджень свідчать про те, що введення до складу клінкерних мас туфів позитивно позначається на властивостях продуктів випалу, що пояснюється утворенням розплаву, який інтенсифікує ущільнення

матеріалу при випалі за рахунок реалізації механізму рідкофазового спікання. Втім такий вплив добавок не є однозначним для зразків, випалених при різних температурах. При температурі термообробки 1100 °С збільшення кількості туфової складової мас з 10 до 20 мас. % призводить до поступового зменшення водопоглинання та збільшення міцності матеріалів. З підвищенням температури випалу до 1150 °С для зразків, отриманих з використанням мас із максимальною кількістю добавки туфів, спостерігається високотемпературна деформація, яка виявляється в оплавленні матеріалу, збільшенні його поруватості та зниженні показників міцності. Результати експерименту, проілюстровані на рис.5.7.

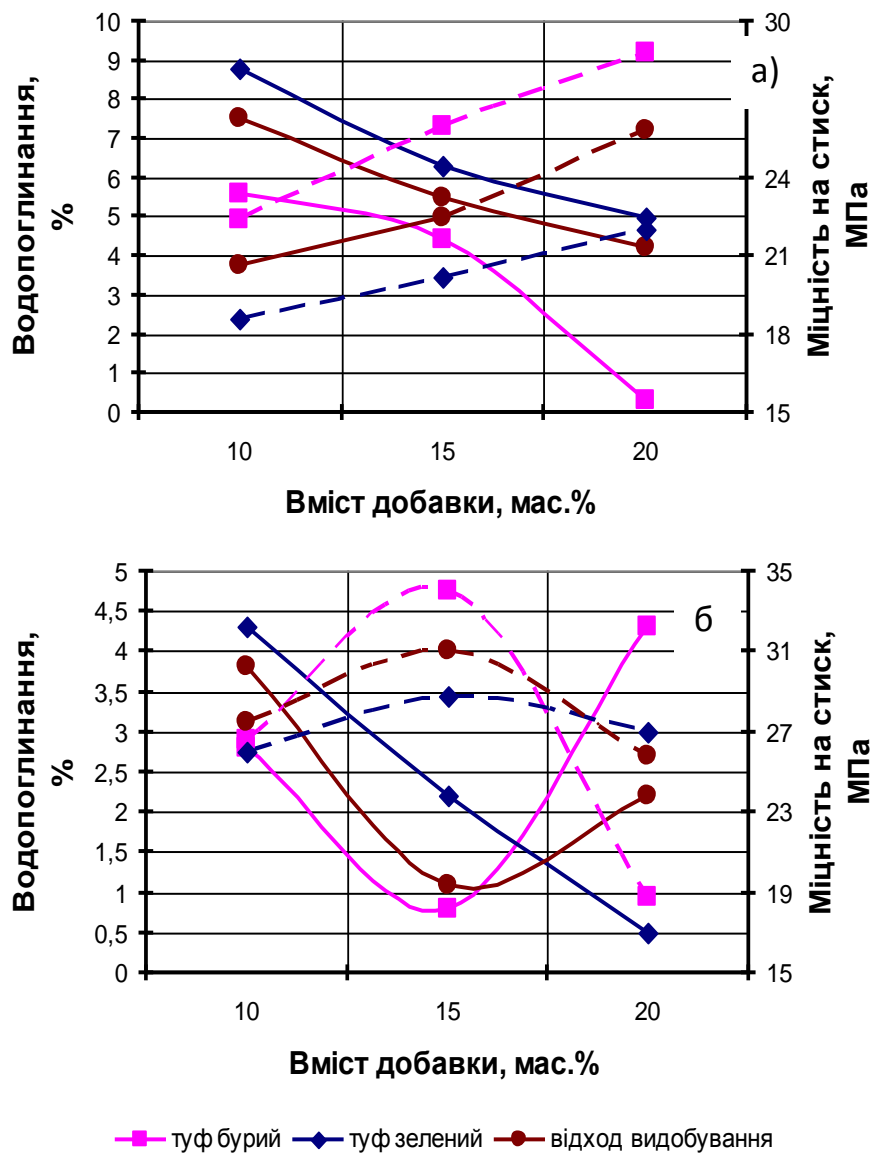


Рисунок 5.7 – Залежності властивостей зразків від вмісту добавки і температури випалу: а) 1100 °С; б) 1150 °С

Як видно з поданих даних для отримання високоміцного клінкерного матеріалу на основі неспікливої глинистої сировини Верхньосируватського родовища при частковій заміні глинистих туфами або відходами їх видобування температура випалу клінкерних виробів може бути знижена до 1100 °С, а інтервал спікання розширений до 75 °С. Це пояснюється прискоренням процесів спікання та фазоутворення за участі розплаву, що утворюється в присутності базальтових туфів.

В результаті досліджень встановлена оптимальна кількість добавки туфів до складу клінкерних мас на основі технологічних сумішей, що містять легкоплавку глинисту сировину Верхньосируватського родовища: вміст зеленого туфу та відходу видобування базальтових туфів становить ~20 мас %, тоді як кількість добавки бурого туфу має бути обмежена на рівні ~15 мас.%. Результати досліджень властивостей отриманих клінкерних матеріалів свідчать про те, що введення 15 мас. % базальтового туфу до складу мас дозволяють отримати при температурі 1100 °С щільноспечені матеріали з водопоглинанням $W \leq 4,0-4,2 \%$, зносостійкістю $D = 0,17 \div 0,22 \text{ г/см}^2$, міцністю на стиск $\sigma_{\text{ст}} = 60 \div 70 \text{ МПа}$, міцністю на згин $\sigma_{\text{зг}} = 6,4 \div 7,2$. та високою морозостійкістю ($F > 300$ циклів).

Дослідження структури та фазового складу отриманих матеріалів здійснювали з використанням електронікроскопічного та рентгенофазового методів аналізу (рис. 5.8). Встановлено, що високий рівень спікання обумовлений утворенням значної кількості розплаву (~25÷28 об. %), який ущільнює матеріал, залишаючи лише замкнуті пори малого розміру (~3÷7 мкм). Поліпшенню властивостей клінкерної кераміки сприяє формування при термообробці кристалічних новоутворень, які за даними рентгенофазових досліджень продуктів випалу ідентифіковані як муліт, авгіт та гематит. Утворення таких кристалічних фаз як кварц, муліт та діопсид підвищує міцність та зносостійкість клінкеру, а також надає кислотостійкості завдяки цінним властивостям цих фаз: підвищеній щільності, твердості та нерозчинності в розчинах кислот і солей. В свою чергу низька відкрита поруватість матеріалу забезпечує високу морозостійкість клінкеру.

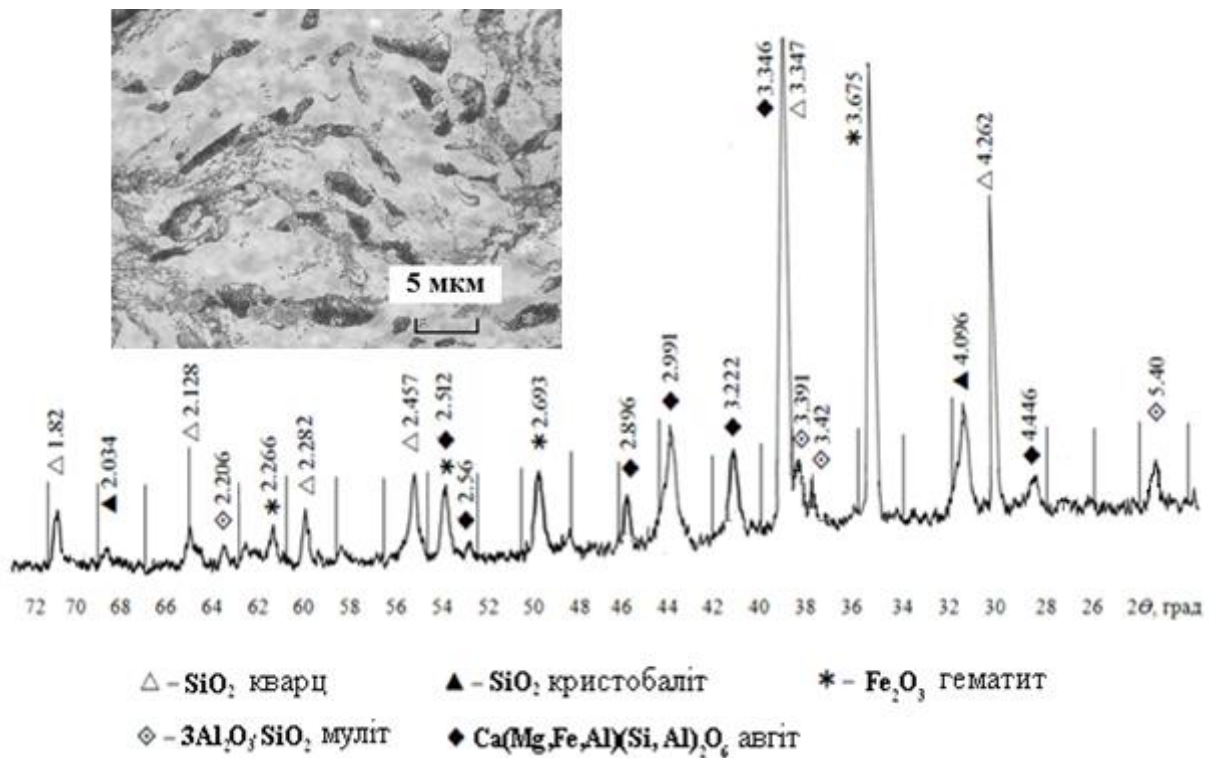


Рисунок 5.8 – Структура та фазовий склад керамічного клінкеру, отриманого з використанням відходу берестовецьких туфів

Таким чином, в результаті реалізації експерименту отримано керамічний клінкер марки М600, який за комплексом фізико-механічних та експлуатаційних властивостей задовольняє вимогам ДСТУ Б В.2.7-245: 2010 до мостового клінкеру [17]. На основі аналізу результатів лабораторних досліджень видано науково-обґрунтовані рекомендації щодо кількісного вмісту туфів та відходів їх видобування у складі мас, а також технологічних параметрів виготовлення клінкерної цегли [83].

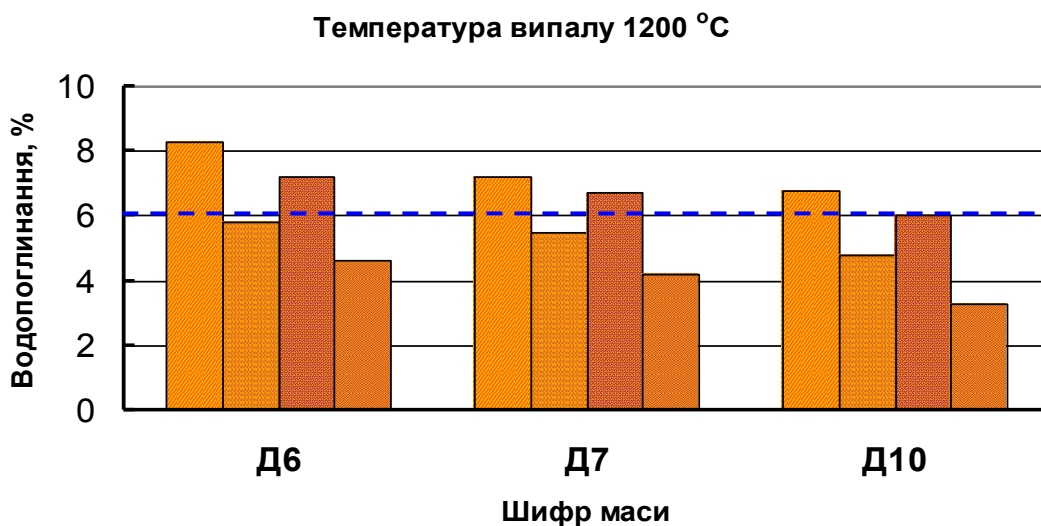
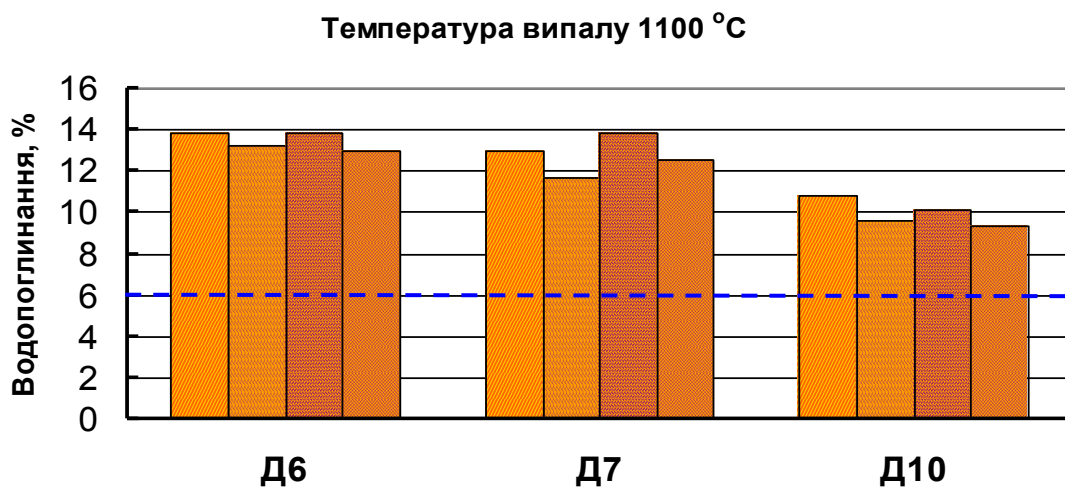
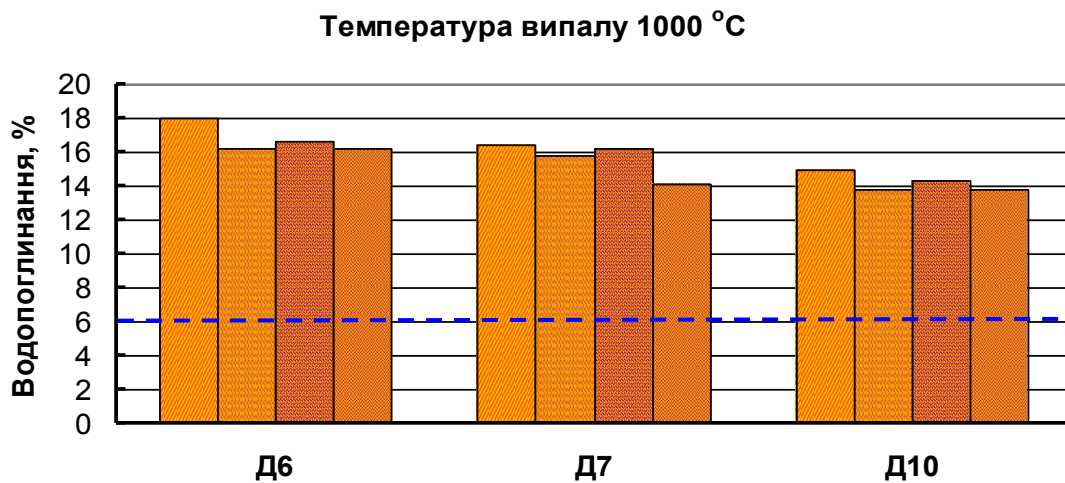
5.2.3. Білий керамічний клінкер з використанням псамітів

Необхідною умовою успішної і стабільної роботи підприємств по випуску клінкерних будівельних матеріалів є комплексне використання сировинних ресурсів. Тому вивчення можливості застосування вскришних порід родовищ глинистої сировини є актуальним [84]. Вскришні породи досліджених в роботі родовищ глинистої сировини представлені переважно псамітами (кварц-польовошпатовими пісками), потужність пластів яких місцями сягає 10÷20 м. Тому в задачу досліджень входило вивчення можливості викорис-

тання псамітів, які є вскришними породами кар'єрів дружковської та краматорської ділянок.

Оскільки глиниста сировина Ново-Красноторського родовища відрізняється високою здатністю до спікання, дослідження флюсуючої дії псамітів та їх здатності покращувати спікання глинистої сировини відбувалось з використанням глин Донського родовища. На рис. 5.9 представлені діаграми, що ілюструють динаміку зміни водопоглинання зразків, отриманих на основі різних видів тугоплавких глин Донського родовища (Д6, Д7, Д10) і випалених в інтервалі 1000÷1200 °С, які містять різну кількість псамітів. Для порівняння наведені також дані щодо водопоглинання означених глин.

Аналіз рисунка дозволяє зробити висновок про те, що використання псамітів покращує спікання донських глин при випалі в інтервалі температур 1000÷1200 °С, хоча їх флюсуюча дія не є ідентичною по відношенню до глин різного складу. Це пояснюється різними умовами утворення легкоплавких евтектик в сумішах компонентів, що характеризуються різними співвідношеннями тугоплавких та легкоплавких оксидів [85]. Максимальна дія псамітів виявляється при температурі 1200 °С. Отримані дані підтвердили теоретично обґрунтовану раніше більш високу флюсуючу здатність псамітів краматорської і дружковської ділянок в порівнянні з райським псамітом. При цьому більш активна дія дружковського псаміту пояснюється його більшою дисперсністю. Максимальною міцністю (в межах 150÷160 МПа) характеризуються зразки, що містять псаміти Краматорської ділянки. При введенні саме цього різновиду кварц-польовошпатового піску до керамічної маси в кількості 10 % спостерігається підвищення міцності на стиск зразків на 40÷50 %, що є наслідком позитивної дії псаміту на спікання клінкерних мас на основі глин Донського родовища. На підставі отриманих даних був зроблений висновок про доцільність використання кварц-польовошпатового піску Краматорської ділянки, як армуючої і активної флюсуючої складової, застосування якої дозволяє інтенсифікувати спікання керамічних матеріалів та отримати клінкерну цеглу білого кольору при температурі 1200 °С.



- Шифр маси
- маси без псамітів
 - маси з 10 % Краматорського псаміту
 - маси з 10 % Райського псаміту
 - маси з 10 % Дружковського псаміту

Рисунок 5.9 – Залежність водопоглинання зразків на основі глин Центрального Донського родовища від вмісту кварц-польовошпатових пісків (псамітів)

5.2.4. Використання техногенної сировини для виготовлення клінкерної цегли

5.2.4.1. Світлозабарвлений керамічний клінкер з використанням відсівів гранітних та сієнітових порід

Враховуючи той факт, що при видобуванні гранітів та сієнітів утворюється велика кількість відходів у вигляді відсівів, доцільним є використання саме таких матеріалів в технології клінкерних керамічних виробів, оскільки подрібнення гранітів потребує включення до технологічних ліній спеціального подрібнюючого обладнання, що вимагає додаткових виробничих витрат. До того ж, такі матеріали на етапі формування напівфабрикату з надмірно пластичних та чутливих до сушіння глин виконують функцію спіснювача, що дозволить виключити із складу мас пісок.

Як встановлено раніше, для отримання світлозабарвлених клінкерних керамічних матеріалів необхідно, щоб вміст оксиду заліза у складі мас не перевищував 3 мас. %. Ця умова забезпечується за рахунок введення до складу мас біловипалювальних глин у достатньо великих кількостях (до 50 мас. %). Використання таких глин, які зазвичай належать до тугоплавких або вогнетривких, призводить до того, що спікання матеріалу уповільнюється та вимагає підвищення температури випалу для досягнення заданого ступеню спікання.

Одним із шляхів зниження температури термообробки клінкерних матеріалів є використання плавнів, які сприяють спіканню за рахунок утворення розплавів при зниженій температурі випалу. До інтенсифікаторів спікання в даному випадку висуваються наступні вимоги: по-перше, вони повинні утворювати достатню кількість розплаву при температурі до 1100 °С, по-друге, в'язкість розплаву, що виникає при випалі, має бути досить високою ($10^{3,7} \div 10^{5,0}$ Па·с) для виключення високотемпературної деформації виробів. В даному дослідженні як інтенсифікатори спікання розглядалися сієнітові та гранітні породи Приазовського гранітного масиву. Базуючись на аналізі даних стосовно плавкості цих порід, для досліджень були обрані відсів та хлібодарівських сієнітів, тельманівських, каранських, старокримських і донських гранітів. З використанням обраної КПШС і

глин Центрального Донського родовища розроблені двокомпонентні шихти, склад яких подано в табл. 5.6.

Таблиця 5.6 –Склади мас на основі Донських глин і гранітних відсівів

Шифр зразка	Вміст компонентів, мас. %								
	Глина Д3	Глина Д4	Глина Д8	Глина Д9	Гранвідсів *				
					К	Д	Х	Т	С
КД-3-1	80	–	–	–	20	–	–	–	–
КД-3-2	91	–	–	–	9	–	–	–	–
ДД-3-1	77	–	–	–	–	23	–	–	–
ДД-3-2	86	–	–	–	–	14	–	–	–
ДД-3-3	96	–	–	–	–	4	–	–	–
ХД-4-1	–	98	–	–	–	–	2	–	–
ХД-4-2	–	90	–	–	–	–	10	–	–
ХД-4-3	–	81	–	–	–	–	19	–	–
ТД-4-1	–	96	–	–	–	–	–	4	–
ТД-4-2	–	82	–	–	–	–	–	18	–
ТД-4-3	–	69	–	–	–	–	–	31	–
ХД-8-1	–	–	94	–	–	–	6	–	–
ХД-8-2	–	–	86	–	–	–	14	–	–
ХД-8-3	–	–	78	–	–	–	22	–	–
ТД-8-1	–	–	90	–	–	–	–	10	–
ТД-8-2	–	–	77	–	–	–	–	23	–
ТД-8-3	–	–	64	–	–	–	–	36	–
ДД-9-1	–	–	–	83	–	17	–	–	–
ДД-9-2	–	–	–	93	–	7	–	–	–
КД-9-1	–	–	–	81	19	–	–	–	–
КД-9-2	–	–	–	92	8	–	–	–	–
СД-4-1	–	85	–	–	–	–	–	–	15
СД-8-1	–	–	67	–	–	–	–	–	33

*Позначення відсівів: К – каранський; Д – донський; Х – хлібодарівський; Т – тельманівський; С – старокримський

Зразки формували пластичним методом і після висушування випалювали при 2-х температурах – 1100 і 1150 °С. Отримані після випалу матеріали мали світлий (білий, сірий, бежевий та жовтий) колір. Найбільш насичений бежевий колір мають зразки, що містять відсівів хлібодарівських сієнітів і тельманівських гранітів в кількості 19÷22 % і 31÷36 % відповідно. При підвищенні температури випалу до 1150 °С колір продуктів випалу відповідає біло-сірій гамі. Відсівів інших кварц-польовошпатових порід впливають на колір виробів лише якщо їх

вміст в шихті перевищує 30 %. Властивості зразків, отриманих при 1100 і 1150 °С наведені на рис. 5.10. Отримані дані свідчать про те, що при температурі випалу 1100 °С жоден з дослідних плавнів не забезпечує досягнення необхідного рівня водопоглинання. З підвищенням температури до 1150 °С лише деякі зразки характеризуються показниками водопоглинання $W < 6$ %. Це матеріали, що містять відсів старокримських гранітів (33 мас. %), хлібодарівських сієнітів (14÷22 %), тельманівських гранітів (19÷22 мас. %) та донських гранітів (17÷23 мас.%).

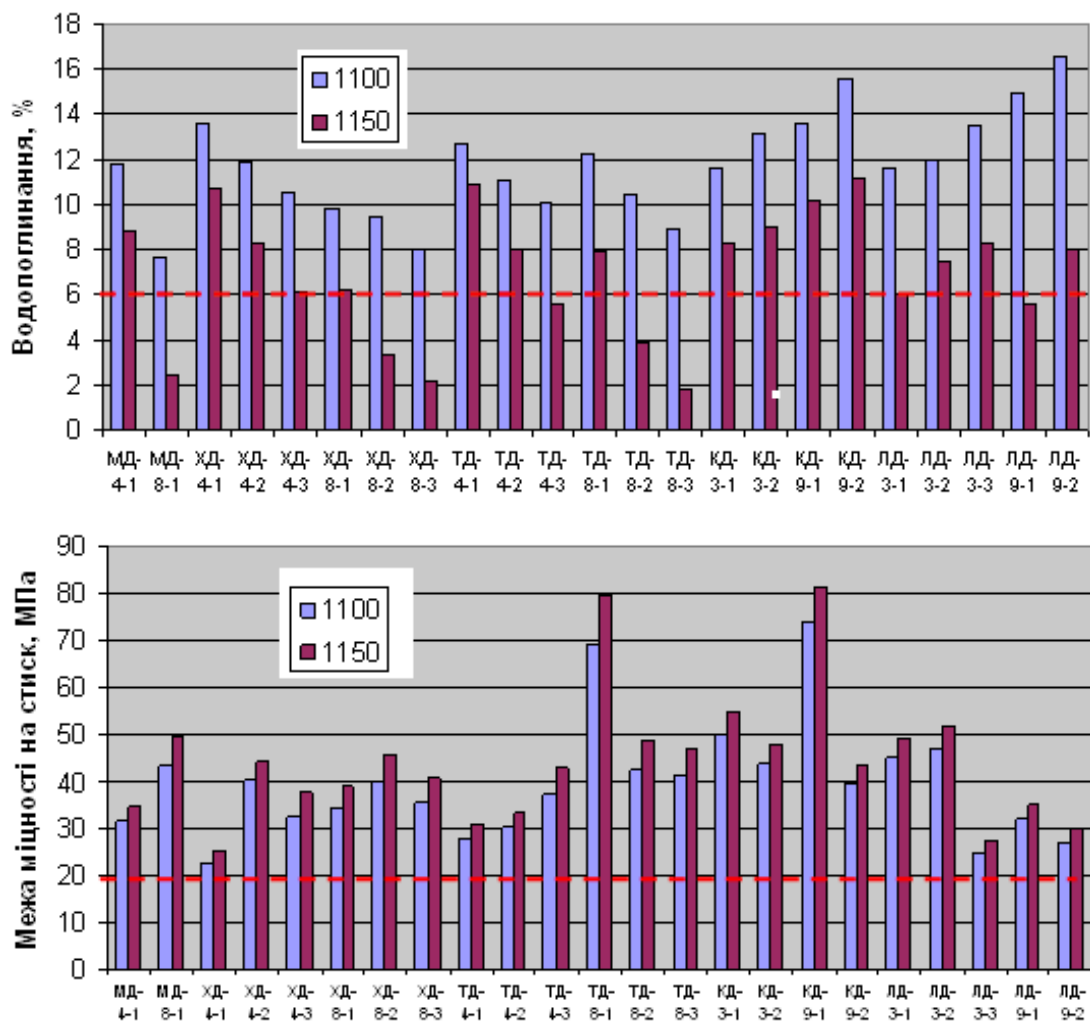


Рисунок 5.10– Властивості зразків клінкерних виробів:

а) водопоглинання; б) межа міцності на стиск

Аналіз даних стосовно властивостей щільноспечених матеріалів, отриманих при температурі 1150 °С, вказує на те, що максимальними показниками міцності на стиск характеризуються зразки, що містять 33 мас.% відсівів старокрим-

ського граніту, 14 мас. % хлібодарівського сієніту, 23 мас. % тельманівського граніту. За комплексом необхідних для клінкерної цегли властивостей (межа міцності на стиск ≥ 20 МПа, водопоглинання ≤ 6 %) оптимальними складами керамічних мас слід вважати сировинні композиції, що містять відсівы старокримських гранітів (33 мас. %), хлібодарівських сієнітів (10÷15 мас. %), тельманівських гранітів (23÷36 мас. %) та донських гранітів (23 мас. %). Втім, враховуючи вимоги пластичної технології при виготовленні клінкерних виробів більш доцільним є використання як флюсуючої добавки відсівів хлібодарівських сієнітів, як найбільш активних інтенсифікаторів спікання з числа досліджених техногенних матеріалів, що дозволить зменшити кількість добавки до 15 %.

Таким чином, на основі проведених досліджень можна зробити висновок, що з використанням біловипалювальних глин Донського родовища та розглянутих відсівів, що утворюються при видобуванні гранітних та сієнітових порід на території східного Приазов'я, при температурі 1150 °С можна отримувати клінкерну цеглу білого, сірого, бежевого та жовтого кольорів, призначену для личкування стін будинків та інших елементів споруд.

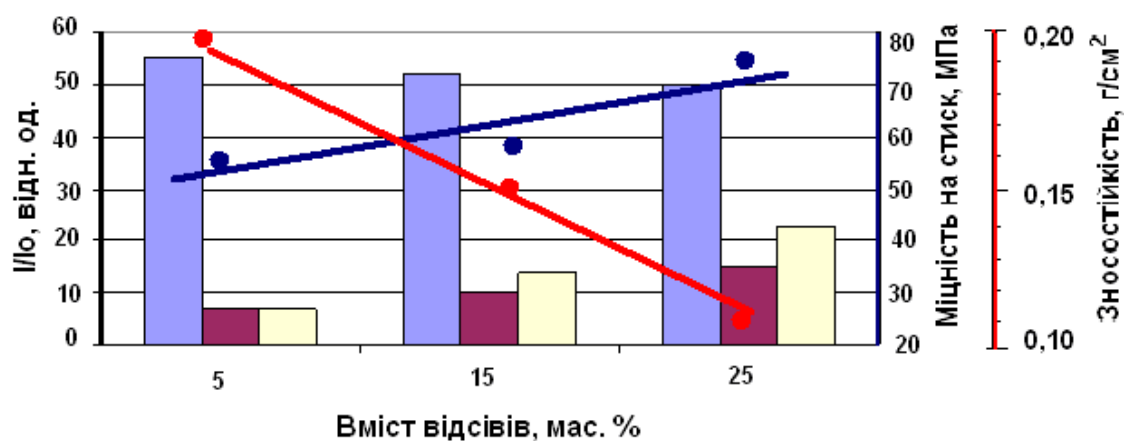
Подальші дослідження спрямовані на розробку складів клінкеру, який використовується для брукування доріг та облаштування тротуарів, садово-паркових доріжок тощо. Ці види керамічного клінкеру за вимогами відповідного стандарту [17] мають відповідати більш жорстким умовам щодо показників міцності. Зокрема регламентується міцність на стиск, згин та зносостійкість (див. табл. 2.1). Для вирішення поставленої задачі вивчали можливість синтезу при випалі мас залізистих кальцій-магнієвих алюмосилікатів, здатних підвищити міцність виробів. Для цього в якості постачальника фазоутворюючих оксидів використовували відсівы хлібодарівських сієнітів та тельманівських гранітів, застосування яких як інтенсифікаторів спікання, як було показано раніше, є ефективним. Відсівы вводили до складу технологічних сумішей на основі глин Донського родовища в кількості 5, 15 та 25 мас. %. Зразки виготовляли за технологією пластичного формування з маси вологістю 22 %. Після сушки до залишкової вологості 2 % здійснювали випал з годинною витримкою при температурі 1150 та 1200 °С. Властивості отриманих зразків представлені в таблиці 5.7.

Таблиця 5.7 – Властивості клінкерних виробів, отриманих з використанням відсівів сієнітових та гранітних порід

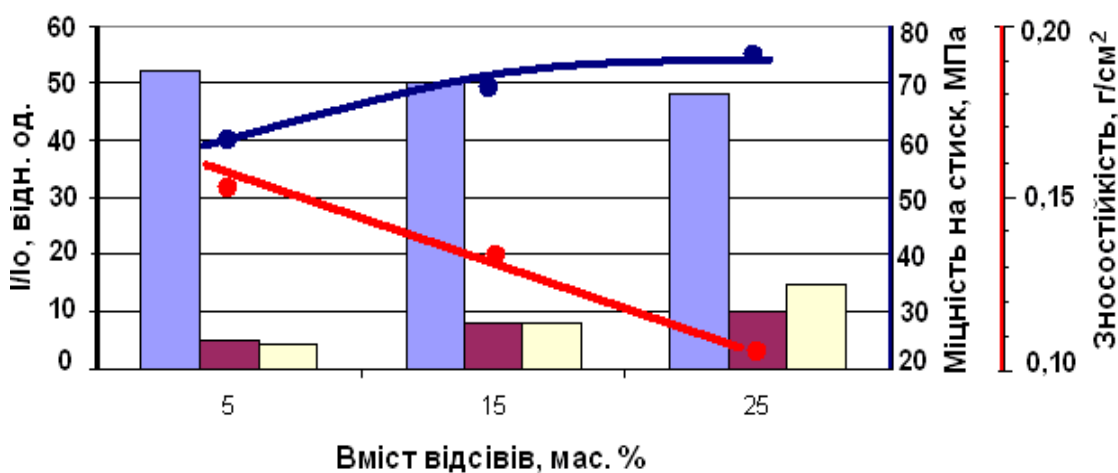
Властивості	Температура випалу виробів, °С	Вміст оксидів в керамічних масах, мас. %											
		Серія ХД						Серія ТД					
		ХД 4-1	ХД 4-2	ХД 4-3	ХД 8-4	ХД 8-5	ХД 8-6	ТД 4-1	ТД 4-2	ТД 4-3	ТД 8-4	ТД 8-5	ТД 8-6
Водопоглинання, %	1100	12,1	10,3	9,4	9,7	5,3	4,4	12,6	10,8	6,2	6,0	5,5	4,1
	1150	10,7	8,3	6,1	6,2	3,3	2,2	10,8	8,0	5,6	5,2	3,9	1,7
	1200	6,8	5,3	3,3	3,4	2,4	0,8	7,0	5,0	2,9	2,7	2,1	0,5
Межа міцності на стик, МПа	1100	18,8	22,2	24,7	23,5	30,3	36,3	17,5	20,0	34,1	38,4	40,8	45,0
	1150	23,0	32,6	40,2	34,2	40,0	42,9	27,8	30,0	37,1	41,3	42,3	49,4
	1200	33,0	41,5	52,0	51,0	59,2	72,2	30,5	44,4	56,6	60,3	67,3	75,3
Межа міцності на згин, МПа	1100	3,1	3,7	4,0	3,9	5,1	5,5	3,0	3,6	5,3	5,6	6,0	6,2
	1150	3,7	5,2	6,0	5,3	5,7	6,7	4,6	5,1	5,4	5,8	7,6	
	1200	5,2	7,5	5,7	6,4	7,5	8,1	5,1	6,1	7,0	7,6	7,9	8,3
Морозостійкість, ТЗ	1100	35	45	51	49	231	293	33	42	103	116	228	>300
	1150	43	55	103	101	>300	>300	41	61	210	235	>300	>300
	1200	88	232	>300	>300	>300	>300	80	240	>300	>300	>300	>300
Зносостійкість, г/см ²	1100	1,70	1,01	0,89	0,92	0,32	0,23	1,65	0,92	0,45	0,38	0,33	0,22
	1150	1,14	0,70	0,42	0,47	0,20	0,13	0,95	0,73	0,32	0,30	0,24	0,10
	1200	0,57	0,31	0,18	0,20	0,15	0,11	0,65		0,17	0,16	0,12	0,10
<i>Кольором виділені зразки, що задовольняють вимогам ДСТУ Б В.2.7-245:2010 клінкерну цеглу:</i>													
	<i>стінову</i>												
	<i>тротуарну</i>												
	<i>мостову</i>												

В результаті випалу при 1150 °С отримані вироби, що характеризуються комплексом властивостей, які яких відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.7-245:2010 до різних видів кlinkерної цегли – стiнкової, тротуарної та мостової. З підвищенням температури випалу до 1200 °С та збільшенням кількості флюсоуючої складової мас показники міцності та зносостійкості кlinkерних виробів суттєво збільшуються, що свідчить про доцільність використання відсівів хлібодарівських сієнітів та тельманівських гранітів для виробництва тротуарного та мостового кlinkеру.

Залежність міцності на стиск та зносостійкості отриманих матеріалів від якісного фазового складу представлена на рис. 5.11.



а)



б)

■ муліт ■ анортит □ геденбергіт

Рисунок 5.11 – Залежність міцності та зносостійкості мостового кlinkеру від вмісту відсівів хлібодарівських сієнітів (а) та тельманівських гранітів (б) та якісного фазового складу матеріалів

Підвищення показників міцності клінкеру при збільшенні долі відсівів у складі керамічної маси пояснюється утворенням у фазовому складі продуктів випалу таких кристалічних фаз як муліт ($d = 0,540; 0,3442; 0,3398; 0,2887; 0,2694; 0,2555; 0,2219; 0,213; 0,169; 0,1531$ нм), анортит ($d = 0,4041; 0,3258; 0,3209; 0,3197; 0,3180; 0,2952$ нм) та геденбергіт ($d = 0,6571; 0,4770; 0,3281; 0,3011; 0,2997; 0,2556; 0,2541$ нм), присутність яких в продуктах випалу ідентифікована методом РФА. Аналіз отриманих результатів свідчить про те, що із збільшенням кількості відсівів у складі керамічних мас міцність та зносостійкість отриманих матеріалів збільшується, що пояснюється утворенням поряд з мулітовою фазою супутніх кристалічних фаз – геденбергіту та анортиту. Збільшення сумарної кількості кристалічних фаз в тому числі і за рахунок кристалізації з розплаву позитивно впливає на властивості матеріалів та дозволяють отримати мостовий клінкер високої марочності.

Слід також зазначити, що суттєвою перевагою використання відсівів, що утворюються при видобуванні порід, як флюсуючої складової клінкерних мас є виключення необхідності їх подрібнення, завдяки чому виготовлення клінкерних виробів може здійснюватись без суттєвих змін технології переробки мас на існуючому на виробництвах будівельної кераміки обладнанні.

5.2.4.2. Використання техногенних матеріалів для отримання стінового керамічного клінкеру широкої кольорової гами

Наступним етапом досліджень є визначення впливу природних лужних та лужноземельних алюмосилікатів на процеси спікання та фазоутворення клінкерних мас на основі некондиційної глинистої сировини. При проведенні досліджень як базову розглядали полімінеральні глини Харківського ярусу, зокрема сировину Залютинського, Шестаківського та Лужківського родовищ, які належить до кислого типу та відрізняється підвищеним вмістом вільного кварцу [86, 87]. Роль флюсуючих компонентів клінкерних мас виконували матеріали техногенного походження – супутні продукти переробки та збагачення гірських порід (гранітів, сієнітів, пегматитів, тощо), які відносяться до багатотоннажних відходів гірничовидобувного комплексу. Такий підхід до

вирішення задачі отримання керамічного клінкеру на основі некондиційної глинистої сировини дозволить знизити собівартість та покращити якість виробів, що, в цілому сприятиме підвищенню конкурентоздатності вітчизняної продукції на внутрішньому та зовнішньому ринках матеріалів для будівельної індустрії.

На попередньому етапі досліджень (див розділи 4.4.2, 4.5.3 та 4.5.4) визначено хіміко-мінеральний склад та властивості відходів збагачення лозуватських пегматитів та відсівів, що утворюються при видобуванні та переробці кальчикських лужноземельних сіенітів, а також відходів вуглевдобування. Результати хімічного аналізу техногенних матеріалів, які використовували як інтенсифікатори спікання та фазоутворення при виготовленні клінкерних матеріалів на основі неспікливих глин, представлені в табл. 5.8.

Таблиця 5.8 – Хімічний склад відходів гірничовидобувних підприємств

Найменування відходу	Масова доля компонента, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	в.п.п
Відходи вуглевдобування (Чумаківська ЦЗФ)	53,92	20,55	4,48	0,10	0,97	0,69	2,40	0,02	16,87
Відходи збагачення пегматитів (ТОВ «Георесурс»)	74,50	14,26	0,74	0,45	0,25	4,40	4,47	-	0,75
Відсівів сіенітів (ЧАО «Кальчикський кар'єр»)	64,40	15,04	6,84	3,79	1,81	2,80	3,60	-	1,01

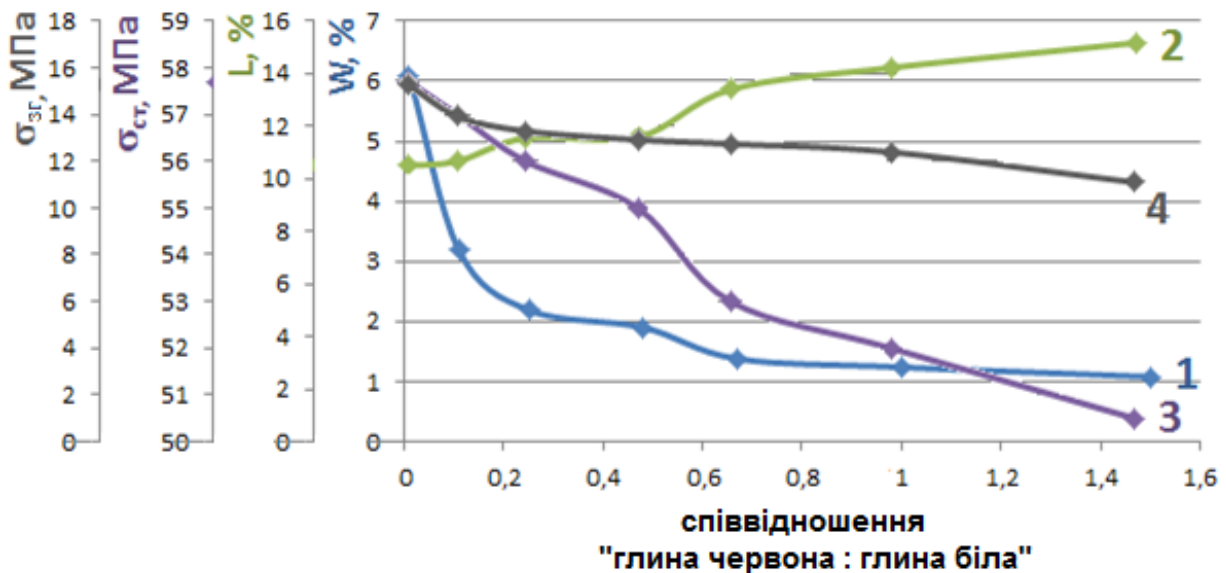
Отримані дані свідчать, що дослідні матеріали містять значну кількість легкоплавких оксидів ($\Sigma R_2O + RO + Fe_2O_3$ змінюється від 9,57 мас. % для пегматитового відходу до 18,84 мас. % для сіенітових відсівів). Високий вміст оксидів-плавнів 1 і 2 роду є необхідною умовою утворення розплаву для реалізації механізму рідкофазового спікання при випалі клінкерних матеріалів.

Слід зазначити, що Дисперсний стан сіенітових відсівів (розмір часточок 0,07-0,16 мм) виключає необхідність попереднього подрібнення, що є значною перевагою для виробництва керамічного клінкеру, технологічними лініями якого не передбачений тонкий помел кам'янистих матеріалів.

На основі аналізу кераміко-технологічних властивостей неспікливої червоновипальної глинистої сировини Шестаківського та Лужківського родовищ Харківського ярусу (див п. 4.1.2), з використанням вищевказаних відходів розроблено серію мас для отримання керамічного клінкеру коричневого та жовтого кольорів. Відсів кальчикських лужноземельних сієнітів та відходи збагачення лозуватських пегматитів вводили до складу мас, як флюуючий компонент, здатний забезпечити інтенсифікацію спікання полімінеральних глин, в кількості 15 мас. %. Як біловипальну складову використовували каолініто-гідрослюдисту глину ДБК-2 (АТЗТ «Глини Донбасу»), кількість якої варіювали в межах 34,0 – 85,0 мас. %. Це забезпечило можливість дослідження впливу співвідношення глин на властивості та колір зразків. Для збільшення інтенсивності жовтого кольору до складу мас № 7 – № 10 вводили добавку TiO_2 в кількості 0,5 мас. % (понад 100 % на суху речовину). Присутність цієї сполуки забезпечує формування кольороутворюючої фази (рутилу), яка є поліморфною формою TiO_2 , стабільною при температурі вище 960 °С, та надає матеріалу жовтого кольору [88].

Лабораторні зразки виготовляли за пластичною технологією з маси, вологість якої в залежності від вмісту полімінеральної червоновипальної глини варіювалась від 19 до 22 %. Після сушки до залишкової вологості 2 % зразки випалювали в муфельній печі при температурі 1100 °С з годинною витримкою при максимальній температурі. Після випалу зразки охолоджували разом із піччю та досліджували їх властивості, що визначають якість клінкерної керамічної цегли: водопоглинання, загальну усадку, міцність на стиск та згин. Отримані результати представлені на рис. 5.12.

Аналіз отриманих даних свідчить про те, що із збільшенням долі біловипальної глини ДБК-2 колір зразків змінюється від червоно-коричневого до бежево-жовтого, знижується усадка зразків, зростають їх показники міцності. Натомість водопоглинання зразків дещо зростає. Втім усі отримані зразки за рівнем водопоглинання задовольняють вимоги ДСТУ Б В 2.7-245:2010.



1 – водопоглинання; 2 – загальна лінійна усадка;
 3 – міцність на стиск; 4 – міцність на згин

Рисунок 5.12 – Залежність властивостей від співвідношення глин у складі клінкерних мас

Високий рівень показників міцності отриманих матеріалів свідчить про придатність розроблених мас до виготовлення дорожнього клінкеру, до якого діючим стандартом висуваються більш суворі вимоги ($\sigma_{ст} \geq 30$ МПа; $\sigma_{зг} \geq 4,8$ МПа). За комплексом властивостей для виготовлення стінової клінкерної цегли коричневого кольору рекомендована маса, що містить 75 мас. % неспікливої червоновипальної глини та 15 мас. % відсівів кальчикських лужноземельних сіенітів. Для виготовлення дорожнього клінкеру коричневого кольору рекомендована маса, яка містить неспікливу червоновипальну глину та біловипальну глину у співвідношенні 1,5 : 1,0 та 15 мас. % кальчикських відсівів. Для отримання клінкерних дорожніх виробів жовтого кольору – маса, для якої вищевказане співвідношення глин становить 1,0 : 1,5, а як флюсуєуючий компонент використовується відхід збагачення пегматитів в кількості 15 мас. %. З використанням розроблених мас при температурі випалу 1100 °С отримано клінкерну цеглу коричневого та жовтого кольорів, властивості якої задовольняють вимоги ДСТУ Б В.2.7-245:2010 ($W=1,08 \div 3,18$ %;

$\sigma_{ст} = 50,5 \div 57,7$ МПа; $\sigma_{зг} = 11,18 \div 15,27$ МПа). Цей факт свідчить про можливість виготовлення з використанням розроблених мас клінкерних виробів марки М 500, які завдяки високій міцності та зниженому водопоглинанню класифікуються стандартом як дорожній клінкер.

Для мас оптимального складу шляхом побудови кривих Біго, які відтворюють взаємозв'язок вологовмісту та усадки матеріалу в процесі сушки, було визначено критичну вологість, за якої усадка зразка припиняється. Прийнято вважати, що з досягненням критичної вологості напівфабрикати можна сушити вже більш інтенсивно (температура теплоносія більше 70 °С, вологість до 30 %) [89]. Встановлено, що для мас на основі неспікливої полімінеральної глини критична вологість становить 8 %, а для мас, які містять біловипальну каолініто-гідрослюдисту глину – 11 % та 15 % відповідно. Такі результати пояснюються тим, що сушильні властивості глинистих мас безпосередньо пов'язані з вмістом монтморилоніту у складі глин, а також з гранулометричним складом маси. Чим більшою є кількість монтморилоніту, тим вище чутливість сировини до сушіння. Це пов'язано з особливостями будови кристалічної ґратки монтморилоніту, елементарний пакет якої утворений двома зовнішніми тетраедричними шарами, кінці яких складаються з аніонів O_2^{2-} , що обумовлює слабе зв'язування суміжних пакетів, які мають негативний заряд. У зв'язку із цим між пакетний простір, який поглинає та утримує воду досягає 9,6÷21 Å [90]. При сушці відбувається видалення вологи, що супроводжується активною усадкою матеріалу, яка при значній кількості монтморилонітової складової мас може викликати появу дефектів сушки. Однак це твердження відноситься до глин із загальним вмістом глинистої речовини не менше 30÷40 %. У випадку з меншим вмістом глинистої речовини також часто відзначають появу тріщин при сушінні, але воно виникає з причини недостатньої сполучної здібності маси, і тоді більш вагомим фактором, що визначає появу сушильних тріщин є високий вміст пилюватих часток, розмір яких коливається в межах 0,05÷0,01 мм.

Дослідження динаміки усадки клінкерних мас під час нагрівання в інтервалі температур 20÷1200 °С здійснювали з використанням дилатометричних досліджень (дилатометр DIL 402 PC). Дилатограма зразка маси, яка містить 75 мас. % неспікливої полімінеральної глини та 15 мас. % кальчикських відсівів представлена на рис.5.13.

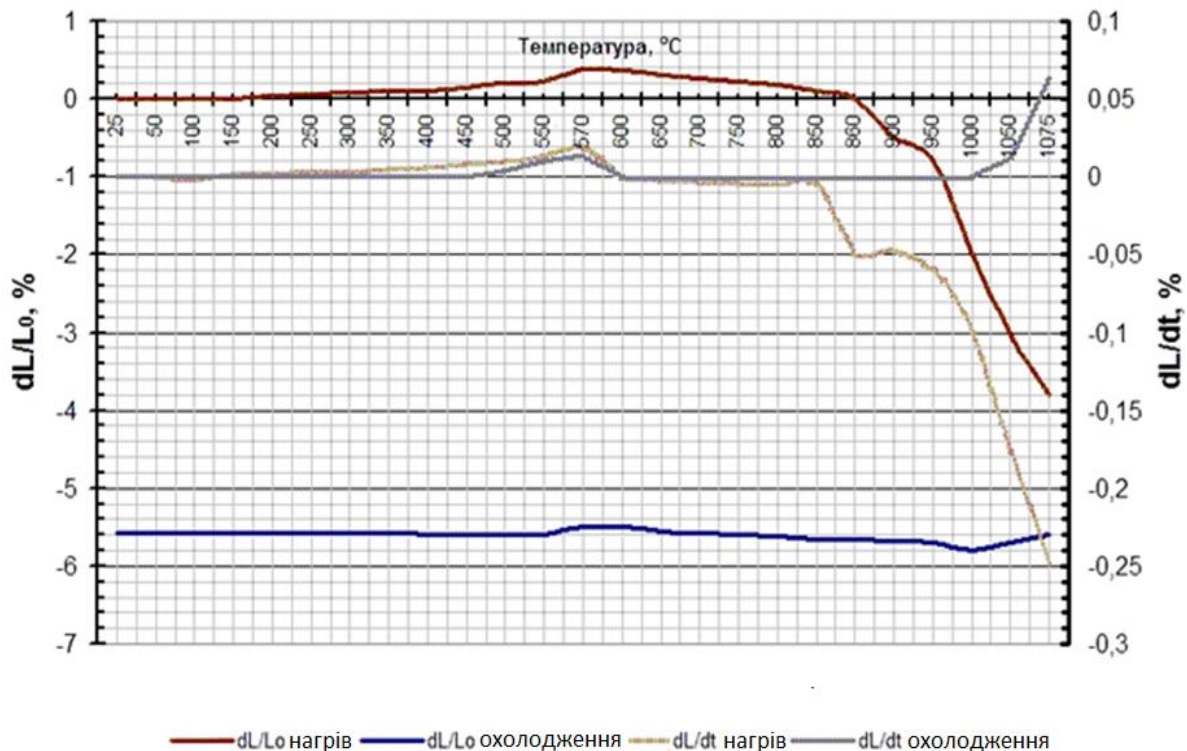


Рисунок 5.13 – Дилатограма зразка клінкерної маси

Аналіз отриманих даних свідчить про те, що інтенсивне спікання матеріалу, яке супроводжується зменшенням відносної зміни його лінійних розмірів починається при 900 °С та продовжується до максимальної температури випалу 1075 °С. При цьому зменшення (dL/L_0) становить близько 4 %. В інтервалі температур 900÷950 °С на дилатометричній кривій спостерігається невелика площадка, наявність якої свідчить про можливе утворення кристалічної фази. При нагріванні зразка в інтервалі температур 550÷600 °С відбувається збільшення лінійних розмірів зразка, що пояснюється поліморфними перетвореннями кварцу, які супроводжуються збільшенням об'єму кварцових зерен. Слід зазначити, що при охолодженні матеріалу в тому ж тем-

пературному інтервалі збільшення лінійних розмірів є майже непомітним, що свідчить про факт розчинення кварцу у високоактивному розплаві, утвореному при плавленні лужнозмельних сіенітів, які входять до складу маси. Це є позитивним технологічним фактором, оскільки наявність великої кількості вільного кварцу в матеріалі призводить до розрихлення структури матеріалу під час випалу за рахунок утворення мікротріщин по контуру кварцових зерен. Звичайно, що в такому випадку спостерігається збільшення водопоглинання та зменшення морозостійкості та міцності керамічного матеріалу.

В результаті проведених досліджень встановлена оптимальна кількість добавок у вигляді техногенної сировини (відходів видобування, переробки та збагачення кварц-польовошпатової сировини) та визначена їх роль, яка полягає в прискоренні процесів рідко фазового спікання та фазоутворення при температурі випалу 1100 °С. Визначено вплив співвідношення червоновипальної полімінеральної монтморилонітвмісної глини та біловипальної каолініто-гідрослюдиної глини на фізико-механічні та експлуатаційні властивості та колір клінкерних керамічних матеріалів. Здійснені розробки надають можливість отримати якісні вироби при використанні широко розповсюджених полімінеральних неспікливих глин. Залучення до виробництва відходів гірничовидобувної промисловості не вимагає внесення змін до традиційної технологічної лінії по виробництву клінкерної цегли. Використання запропонованої техногенної сировини дозволить скоротити виробничі витрати та знизити собівартість продукції, що сприятиме підвищенню конкурентоздатності виробів на ринку клінкерних будівельних матеріалів.

5.2.4.3. Отримання дорожнього клінкеру з використанням відходу феротитанового виробництва

В якості основної глинистої сировини при розробці мас дорожнього клінкеру використовували полімінеральну неспікливу глину Лужківського родовища та каолініто-гідрослюдисту глину Аремівського родовища. Як добавки для інтенсифікації спікання та фазоутворення застосовували відхід збагачення пег-

матитів (ТОВ «Георесурс») та відхід виробництва феротитану (НВП ТОВ «Матеко»). Хімічний склад сировини надано в табл. 5.9.

Таблиця 5.9 – Хімічний склад сировинних матеріалів

Сировинні матеріали	Вміст оксидів за хім. аналізом, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	в.п.п
Глина лужківська	62,52	13,41	6,16	0,88	1,32	0,69	0,81	1,49	6,10
Глина артемівська	72,70	19,30	1,12	1,28	0,6	-	0,82	1,95	5,00
Відходи виробництва феротитану	-	78,70	1,30	20,00	-	-	-	-	-
Відходи збагачення пегматитів	74,55	14,29	0,74	0,08	0,45	0,25	4,48	4,41	0,75

При розробці клінкерних мас застосовано потрійний симплекс, в якому факторами X_i ($i = 1...3$) обрано вміст сировинних матеріалів, що входять до складу мас: глини артемівської (ГА), відходів виробництва феротитану (ТВ) НПВ ТОВ «Матеко» та відходів збагачення пегматитів (ПВ) ТОВ «Георесурс». При цьому вміст неспікливої полімінеральної глини Лужківського родовища (Харківська обл.) залишався сталим і дорівнював 40 мас. %.

При проектуванні складів клінкерних мас, які містять більше двох компонентів, доцільним є застосування методу факторного планування експерименту, а саме планів Шефе. З урахуванням можливої нелінійності аналітичної залежності „склад – властивість” для побудови симплексної решітки обрано спеціальну кубічну модель неповного 3-го порядку. Область факторного простору, в якій проводили експеримент, наведена рис. 5.14. План-матриця експерименту в натуральному масштабі факторів подана в табл.5.10. При реалізації планованого експерименту як відгуки розглядали основні характеристики клінкерних виробів: водопоглинання та міцність на стиск.

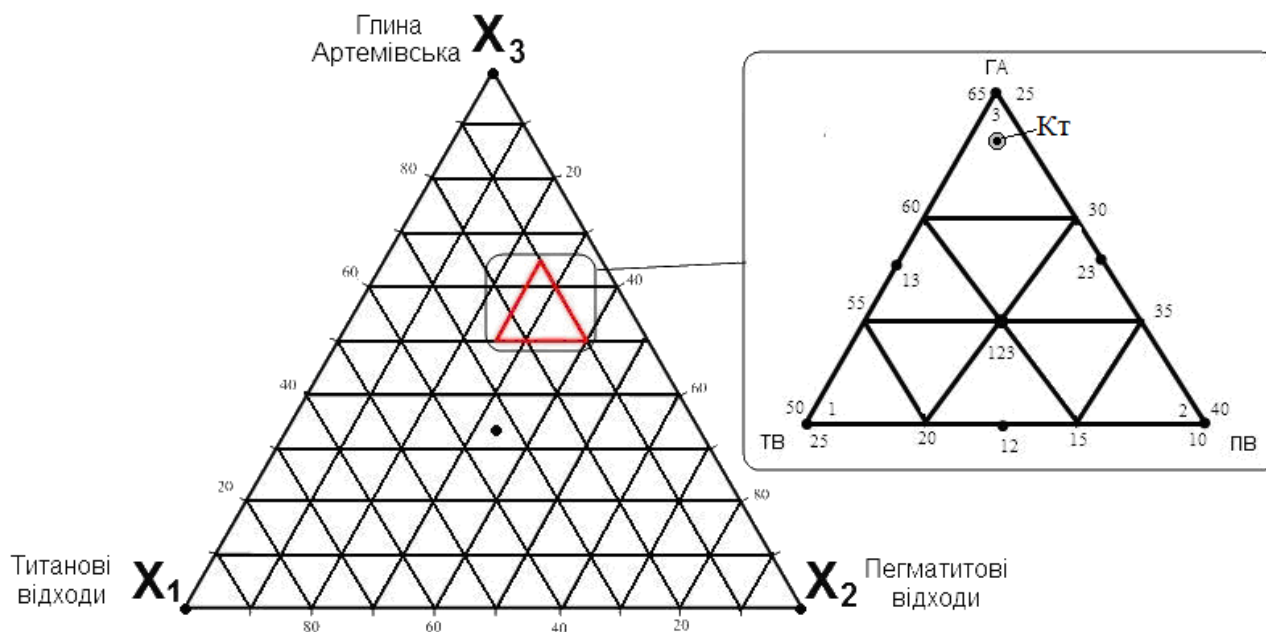


Рисунок 5.14 – Область дослідного факторного простору

Таблиця 5.10 – Натуральний план експерименту

Шифр зразка	Вміст компонентів, мас. %		
	Відходи виробництва феротитану	Відходи збагачення пегматитів ТОВ «Георесурс»	Глина артемівська каолініто-гідрослюдиста
1	25,0	25,0	50,0
2	10,0	40,0	50,0
3	10,0	25,0	65,0
12	17,5	32,5	50,0
13	10,0	32,5	57,5
23	17,5	25,0	57,5
123	15,0	30,0	55,0

Керамічні маси готували за пластичною технологією. Зразки формували з мас з вологістю 21 % та після сушки до залишкової вологості 2 % випалювали в муфельній печі при 1100 °С в слабо окислювальному середовищі. Для дослідження властивостей зразків використовували стандартні методики визначення фізико-механічних та експлуатаційних характеристик у відповідності із нормативно-технічними документами на клінкерну керамічну цеглу. Визначення характеристик колірності клінкерних виробів здійснювали за допомогою приладу *Chroma meter CR-410* за кольоровою системою $L^* a^* b^*$.

Статистична обробка експериментальних даних, виконана за допомогою стандартного інженерного пакету „*STATISTICA*”, дозволила отримати рівняння регресії, які адекватно описують залежності водопоглинання та міцності на стиск отриманих матеріалів від їх складу:

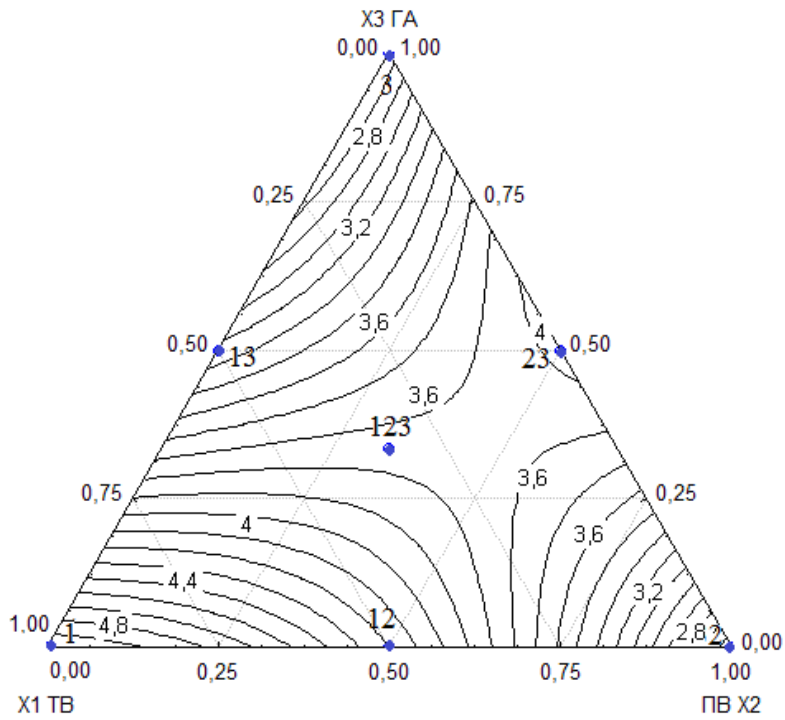
$$W (\%) = 4,9 \cdot X_1 + 2,52 \cdot X_2 + 2,83 \cdot X_3 + 1,96 \cdot X_1 \cdot X_2 - 2,54 \cdot X_1 \cdot X_3 + 4,62 \cdot X_2 \cdot X_3 - 3,12 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad R = 3,5 \% \quad (5.1)$$

$$\sigma_{ст} (\text{МПа}) = 40 \cdot X_1 + 38 \cdot X_2 + 70 \cdot X_3 + 116 \cdot X_1 \cdot X_2 + 16 \cdot X_1 \cdot X_3 + 56 \cdot X_2 \cdot X_3 - 600 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad R = 4,0 \% \quad (5.2)$$

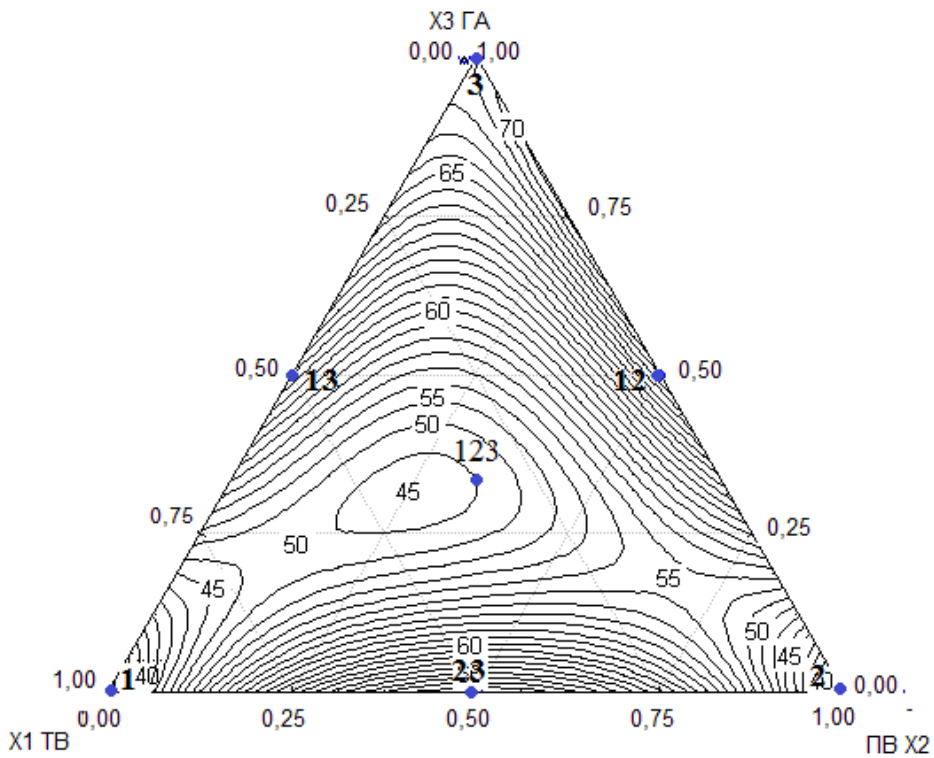
Графічна інтерпретація отриманих залежностей представлена на рис. 5.15. Як видно з рис. 5.15а, із збільшенням вмісту флюсувальної складової (пегматитового відходу) водопоглинання зразків зменшується внаслідок інтенсивного спікання за рахунок утворення необхідної кількості розплаву. Із збільшенням вмісту артемівської глини у складі мас спостерігається незначне зменшення водопоглинання зразків. Аналіз рис. 5.15б свідчить про те, що в дослідному факторному просторі спостерігається дві області складів, які забезпечують максимальні показники міцності зразків.

Перша область характеризується вмістом артемівської глини 34,5÷39,0 мас. % (при цьому вміст відходу збагачення пегматиту не повинен перевищувати 18 мас. %). Друга область розташована в наступних межах концентрації компонентів, мас %: глина артемівська – 30÷32, пегматитовий відхід – 17÷22, відхід феротитанового виробництва – 8÷12. Це можна пояснити тим, що при введенні артемівської глини збільшується вміст оксиду алюмінію у складі маси, який є джерелом утворення мулітової фази.

Як видно з поданих даних, введення відходу феротитанового виробництва, що містить 78,7 мас. % Al_2O_3 дозволяє частково замінити біловипалювальну глину за умови збільшення вмісту флюсувальної складової (відходу збагачення пегматитів). У протилежному випадку підвищення міцності не відбувається, оскільки зразки не досягають максимального ступеню спікання внаслідок недостатньої кількості розплаву (при цьому водопоглинання зразків зростає майже вдвічі).



a)



б)

Рисунок 5.15 – Залежності «склад–властивість» зразків:
 а) водопоглинання (%); б) міцність на стиск (МПа)

Аналіз результатів досліджень вказує на те, що з використанням мас 1 та 12 може бути виготовлена цегла, яка за рівнем спікання та показниками міцності задовольняє вимоги стандарту до стінових клінкерних виробів. Натомість на основі мас 2, 3, 13, 23 та 123 може бути отриманий керамічний клінкер з більш високим рівнем властивостей, які відповідають вимоги стандарту до клінкерних матеріалів, призначених для облаштування доріг. На основі комплексного аналізу отриманих даних як оптимальна для виготовлення дорожнього клінкеру насиченого жовто-гірчичного кольору обрана наступна область складів, мас. %:

- глина лужківська – 40;
- глина артемівська – 37,0÷39,0;
- відхід збагачення пегматитів – 15,0÷18,0;
- відхід феротитанового виробництва – 6,0÷7,0.

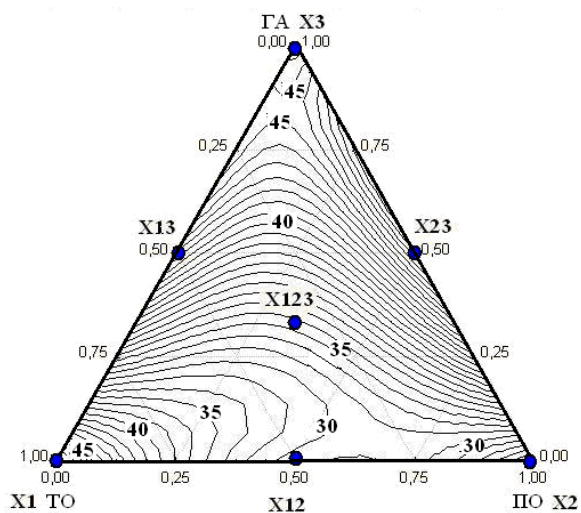
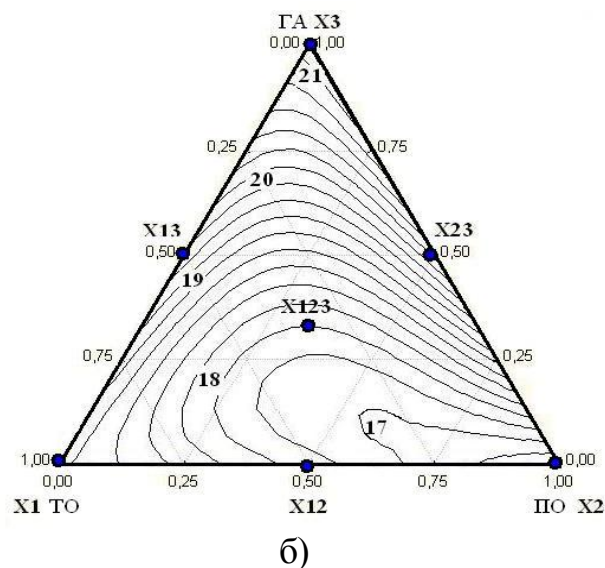
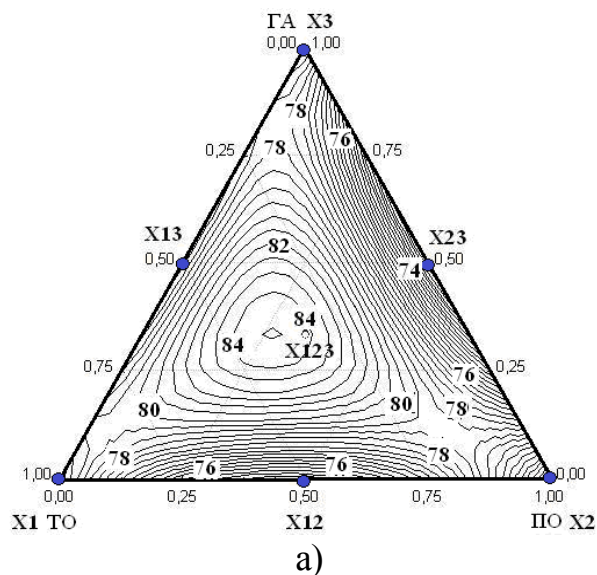
З використанням розробленої рецептури маси при температурі випалу 1100 °С отримані клінкерні вироби марки М600 з наступними властивостями: водопоглинання 2,8÷3,5%, міцність на стиск 64÷68 МПа, морозостійкість більше 350 циклів.

Характеристики колірності отриманої клінкерної кераміки представлені в табл. 5.11. Як видно з поданих даних, колір зразків керамічного клінкеру змінюється від лляного (зразок 23) і світло-бежевого (зразок 123) до шафранового (зразок 1) та бурштинового (зразок 13).

Таблиця 5.11 – Характеристики колірності зразків клінкерної цегли

Характеристики кольору	Шифр зразка						
	1	2	3	12	13	23	123
Окислювальний випал							
L, %	78,05	75,34	77,67	75,44	77,83	73,01	84,02
a*	16,74	21,36	18,81	20,30	19,68	27,11	17,76
b*	45,71	32,05	43,12	30,08	40,30	44,03	35,07
Відновлювальний випал							
L, %	74,90	73,05	70,65	72,11	77,11	70,95	80,02
a*	7,30	7,72	6,81	5,30	7,05	5,33	4,24
b*	43,22	40,12	45,03	55,26	50,32	62,15	48,56

На рис. 5.16. представлені залежності характеристик колірності отриманих клінкерних матеріалів від складу сировинних композицій.



$$L = 47,67X_1 + 48,32X_2 + 47,35X_3 - 8,54X_1X_2 - 2,68X_1X_3 - 11,02X_2X_3 + 73,74X_1X_2X_3$$

$$a^* = 18,81X_1 + 16,74X_2 + 21,36X_3 - 0,62X_1X_2 - 1,62X_1X_3 + 5X_2X_3 - 40,95X_1X_2X_3$$

$$b^* = 33,12X_1 + 34,17X_2 + 36,52X_3 + 4,42X_1X_2 + 5,92X_1X_3 + 6,94X_2X_3 - 39,24X_1X_2X_3$$

Рисунок 5.16 – Залежність характеристик колірності клінкерних матеріалів від складів маси: а) координата L , б) координата a^* , в) координата b^*

Дослідження характеристик колірності клінкерної цегли, випаленої у окислювальному середовищі (рис.5.16) показав, що вони мають досить високі показники світлоти ($L = 73\text{--}84\%$). Високі позитивні значення координати b^* (порівняно з координатою a^*) свідчать про домінування жовтої складової кольору. Для зразків, отриманих в умовах відновлювального випалу показники світлоти зменшуються до рівня $70\text{--}80\%$, а значення координати b^* збільшуються, що позначається на посиленні жовтої складової та насиченості кольору зразків в цілому. Аналіз впливу складу сировинних композицій на характеристики колірності зразків $L^* a^* b^*$ дозволив визначити склади керамічних мас, що забезпечують отри-

мання світлозабарвлених клінкерних керамічних виробів різних кольорів персиково-рожевої гама при випалі в окислювальному середовищі та бежево-гірчичної гама в умовах відновлювального випалу. Шляхом математичної обробки результатів планованого експерименту визначені рівняння регресії, які адекватно описують залежність характеристик колірності зразків $L^*a^*b^*$ від складу сировинних композицій.

Розроблена маса, що містить, мас. %: глина лужківська зелена – 13, 4; глина лужковська бура – 26,6; глина артемівська – 37,0÷39,0; відход збагачення пегматитів – 15,0÷18,0; відход феро-титанового виробництва – 6,0÷7,0 пройшла випробування у виробництві дорожнього клінкеру в умовах ТОВ «Керамейя». З її використанням при температурі випалу 1100 °С отримана клінкерна цегла жовтого кольору з наступними властивостями: водопоглинання 2,8 %, міцність на стиск 680 МПа, морозостійкість більше 300 циклів, які задовольняють вимоги до дорожнього клінкеру марки М600.

5.2.4.4. Використання відходів вуглевидобування як основної сировини в технології клінкерної цегли

Попередні дослідження (див. п. 4.5.4) дозволили визначити, що для отримання керамічного клінкеру на основі відходів вуглевидобування вміст органічної речовини в їх складі не повинен перевищувати 10÷17 % [92]. Це пояснюється тим, що органічна речовина, присутня у складі вуглистих аргілітів та алевролітів суттєво впливає на швидкість і тонину помелу порід, оскільки містить речовини (наприклад, кероген), здатні утворювати коагуляційні структури, що обумовлює агрегацію дрібних часток при помелі вуглевідходів з високим вмістом органічної складової В свою чергу ступінь подрібнення породи впливає також на формувальні та сушильні властивості керамічних мас на основі відходів вугледобування. Втім тонке подрібнення матеріалів є необхідною умовою отримання щільноспечених виробів на основі відходів вугледобування, адже саме розмір часток матеріалу обумовлює швидкість вигорання вуглецю. В ході досліджень встановлено, що для отримання щільноспеченої структури клінкерних виробів подрібнення порід має забезпечувати отримання часток розміром до 60 мкм. Тому для вигото-

влення клінкерних виробів в промислових умовах доцільно використовувати наступну схему дробарно-помельного вузла: попереднє подрібнення в щоккових дробарках до розмірів менше 40 мм, та помел в кульовому або стрижньовому млині до розмірів часток $0,05 \div 0,5$ мм. З урахуванням властивостей продуктів подрібнення відходів вуглевидобування в якості методу формування слід використовувати жорстку або напівжорстку екструзію на стрічковому вакуумному пресі. Це дозволить отримати напівфабрикати високої міцності, що є необхідною умовою їх автоматизованої садки на вагонетки. Вологість маси при такому способі формування не перевищує $14 \div 16$ %, що, враховуючи відсутність чутливості матеріалу до сушки, дає можливість організації скороченої сушки напівфабрикатів.

Дослідження процесів, що супроводжують термообробку відходів вуглевидобування (див. п. 4.5.4) показало, що при температурі 1100 °C відбувається спучення виробів внаслідок активного видалення продуктів вигорання вуглистої речовини з матеріалу, який знаходиться в піропластичному стані. Вочевидь для отримання бездефектних виробів необхідно створити умови, в яких забезпечується безперешкодне вигорання органічної складової шляхом подовження періоду витримки в інтервалі температур, відповідних окисленню вуглистої речовини. Встановлено, що уповільнення нагрівання в інтервалі температур $250 \div 600$ °C до швидкості 15 °C/год забезпечує безперешкодне видалення газів, що утворюються при вигоранні вуглистої речовини, крізь відкриті пори черепка, який ще не набув високого ступеню спікання. Швидкість вигорання органічної речовини залежить від ступеня дисперсності вуглевідходів, товщини та газопроникності черепка та режиму випалу, доцільним є саме корегування параметрів термообробки виробів з урахуванням відомостей про процеси, що відбуваються при нагріванні дослідних матеріалів. Слід зазначити, що для визначення тривалості витримки, яка гарантуватиме повне видалення органічних компонентів з сировинних матеріалів, необхідні додаткові експериментальні дослідження кінетики окиснення, які слід здійснювати з урахуванням особливостей пічного обладнання кожного конкретного підприємства. На наступній стадії випалу (при підвищенні температури понад 900 °C) відбувається інтенсивне спікання матеріалу до заданого рівня, який

залежить від обраної температури випалу. Встановлено, що витримка при максимальній температурі 1100 °С забезпечує отримання бездефектних виробів із щільною структурою та водопоглинанням до 1 %.

З урахуванням результатів диференційного, термогравіметричного і дилатометричного методів аналізу вуглевідходів розроблено оптимальний режим випалу [72, 92], використання якого дозволяє уникнути спучування і деформації виробів та досягти максимального ступеня спікання без ознак їх деформації і оплавлення (рис. 5. 17). Для порівняння на рисунку наведено традиційний та запропонований нами режими термообробки для випалу виробів в тунельних печах, а також надано вигляд отриманих після випалу виробів. При використанні запропонованого режиму термообробки клінкерна цегла, отримана на основі досліджених відходів вуглевидобування, характеризується високими показниками міцності (до 80 МПа).

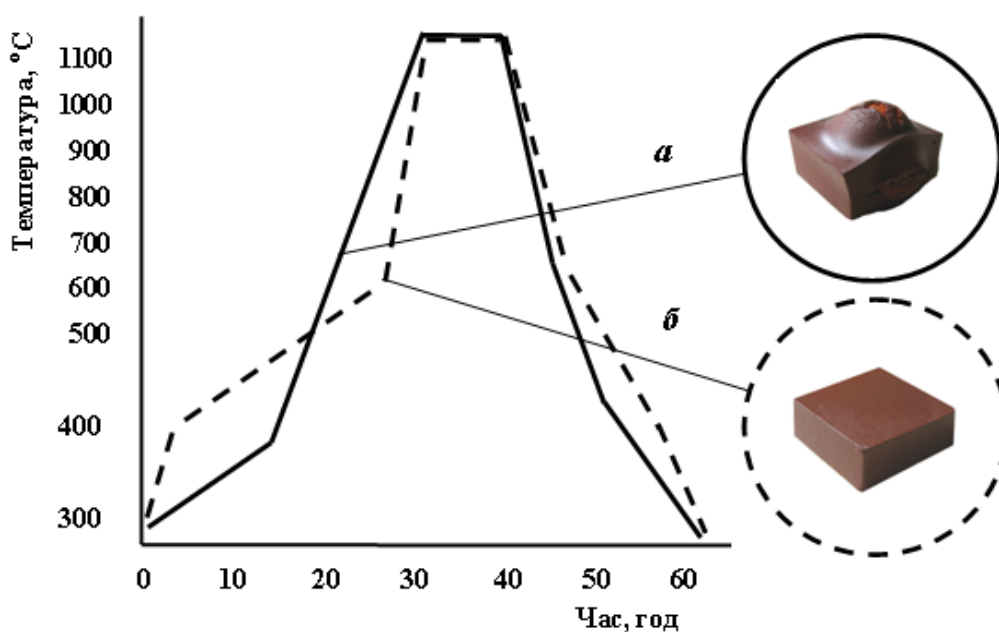


Рисунок 5.17 – Режими випалу клінкерної цегли:

а) традиційний; б) рекомендований

Дослідженнями фазового складу отриманих матеріалів встановлено, що високі показники міцності клінкеру при використанні як основної речовини досліджених вуглевідходів досягаються за рахунок формування фаз муліту і герценіту при випалі виробів за температури 1100 °С (рис. 5.18).

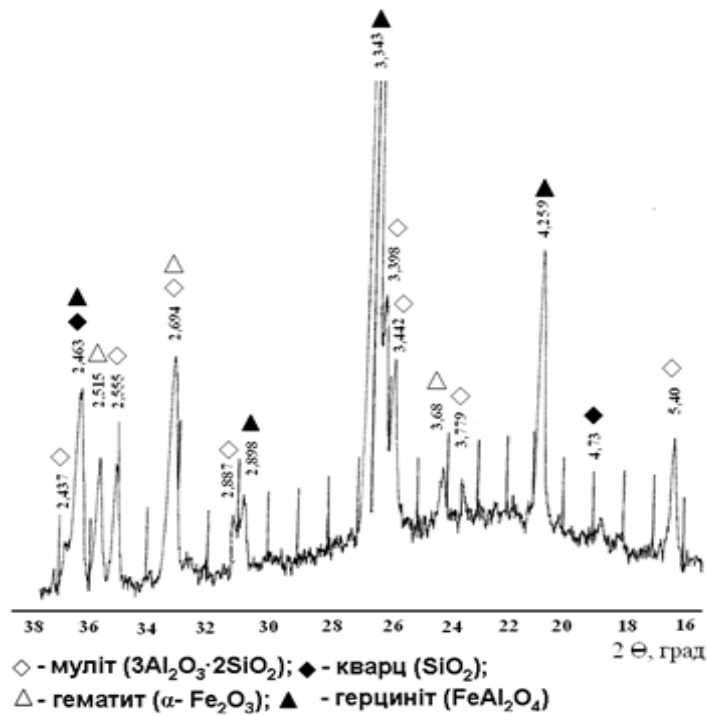


Рисунок 5.18 – Фрагмент дифрактограми керамічного клінкеру, отриманого з використанням відходів вуглевидобування

Таким чином, проведені дослідження довели перспективність використання відходів вуглевидобування для отримання щільноспечених керамічних виробів, зокрема клінкерної цегли з високими фізико-механічними показниками. Проте, застосування відходів вуглевидобувної промисловості в технології клінкерної цегли обмежується вмістом вуглистої речовини, який не повинен перевищувати 15÷17 мас. %. На основі результатів проведених досліджень розроблена ресурсо- та енергоощадна технологія клінкерних керамічних виробів з використанням різних методів формоутворення: пластичного формування, шлікерного лиття та напівсухого пресування. Відповідні технологічні схеми подані на рис. 5.19.

Використання відходів вуглевидобування при виготовленні виробів за пластичною технологією вимагає пластифікації малопластичної маси з використанням бентонітів або монтморилонітових глин в кількості 5÷7 %. Шлікерне лиття напівфабрикатів вимагає застосування розріджуючих добавок, оскільки вуглевідоходи містять SO_3 в кількості ≥ 1 мас. %, що збільшує тиксотропність суспензій. Проведеними дослідженнями (див. розділ 5.3.5) встановлена ефективність використання як розріджувачів вуглелужного реагенту або ЛСТ.

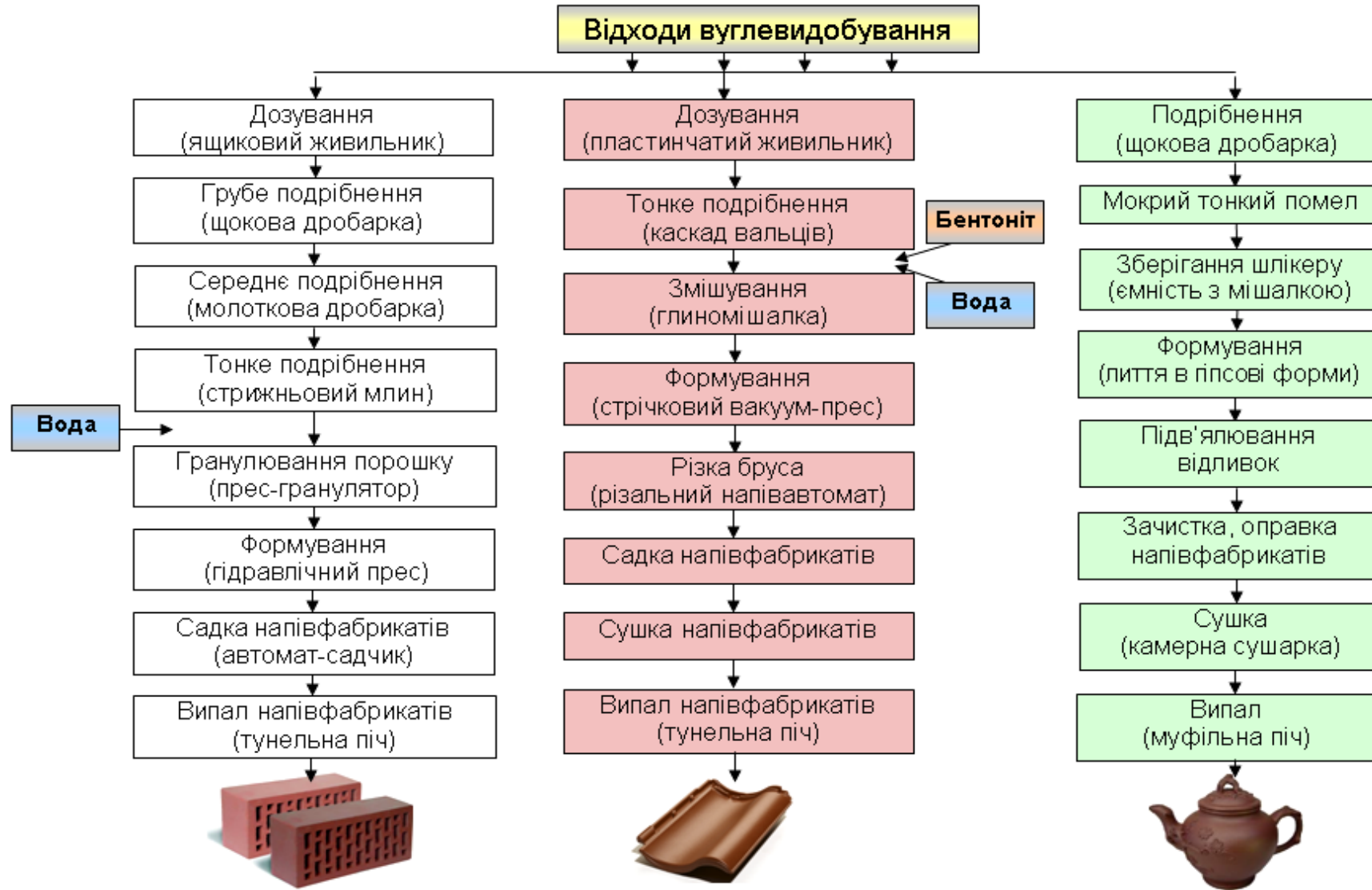


Рисунок 5.19 – Технологічні схеми виготовлення керамічних виробів з відходів вуглевидобування

Додавання розріджувача до шлікеру на основі вуглевідходів в кількості 0,25 % (понад 100 % на суху речовину) дозволяє знизити загустіння до норми ($K_3 \leq 2$) навіть при тривалому зберіганні шлікеру у стані спокою, підвищити однорідність та виключити розшарування суспензії. Розроблені технології дозволяють отримати бездефектні зразки з високим ступенем спікання та властивостями, що задовольняють вимоги до клінкерних будівельних виробів та кам'яно-керамічних виробів господарчо-побутового призначення. Тонкокам'яні вироби мають красивий шоколадний колір та характеризуються гладкою напівматовою поверхнею, водопоглинанням 0,1 % і високими показниками міцності ($\sigma_{ст} = 95 \div 120$ МПа; $\sigma_{виг} = 15 \div 20$ МПа). Широке впровадження результатів роботи дозволить не лише знизити собівартість виробництва щільноспечених керамічних виробів та одержувати високоякісні конкурентоздатні керамічні вироби, а й вирішити питання утилізації багатомільйонних техногенних утворень, які є результатом багаторічної роботи підприємств вуглевидобувної промисловості [57].

5.2.5 Розробка сировинних композицій та дослідження процесів фазоутворення різнобарвної клінкерної цегли

Для розширення кольорової гами клінкерних виробів використовується метод об'ємного забарвлення, перевагою є однорідність та довговічність кольору виробів у порівнянні з поверхнево забарвленими. Даний метод полягає у введенні до шихти різних мінеральних домішок, що містять оксиди заліза, мангану, хрому, титану тощо, які надають виробам певного кольору завдяки рівномірного розподілу в масі та як наслідок утворення забарвлених кристалічних фаз. Однак через значну вартість технічних оксидних барвників, а також їх значну кількість, необхідну для забезпечення насиченого кольору виробів, доцільним є використання техногенної сировини, що містить барвні компоненти.

Для випалу клінкерної цегли використовують переважно тунельні печі, які працюють на природному газі. Практика виробництва показала, що зміна складу пічної атмосфери суттєво впливає на колір виробів.

Останнім часом у промисловому виробництві знайшла використання технологія відновлювального випалу мас, отриманих з використанням залізовмісних глин. Втім недостатня вивченість фізико-хімічних процесів, що супроводжують фазоутворення клінкерної кераміки, а також їх зв'язку з кольором виробів вимагає додаткових досліджень в цьому напрямку. Отримання нових даних щодо залежності характеристик колірності від хімічного та фазового складу клінкерних керамічних матеріалів з урахуванням характеру пічної атмосфери дозволить керувати процесом кольороутворення клінкерних виробів.

На основі комплексного аналізу експлуатаційних властивостей та візуальної оцінки кольору керамічного клінкеру для дослідження характеристик колірності та вивчення закономірностей процесів кольоро- та фазиутворення виготовлені зразки керамічного клінкеру чотирьох найбільш затребуваних кольорів: кремового, жовтого, теракотового та коричневого. Шихтові склади мас та хімічні склади клінкерних виробів подані відповідно в табл. 5.12, 5.13.

Таблиця 5.12 – Шихтові склади мас для отримання керамічного клінкеру

Компоненти	Вміст компонентів, мас. %			
	кремовий	жовтий	теракотовий	коричневий
Шихтовий склад маси, %				
Верхньосируватський суглинок темно-бурий	–	37,8	50,8	48,8
Верхньосируватський жовтий супісок	–	–	21,5	20,9
Глина Техник 3 ПрАТ «Веско»	–	49,7	22,6	22,3
Глина Техник 2 ПрАТ «Веско»	80	–	–	–
Відходи видобування берестовецьких туфів	–	–	5,1	5
Відходи збагачення Лозуватський пегматитів	8	9,9	–	–
Каолін КНВ-1 ТОВ «НПП «Донбаснерудпром»	12	2	–	–
Манганова руда ПАТ «Орджонікідзевський ГОК»	–	–	–	3
Діоксид титану пігментний ПАТ «Суміхімпром»	–	0,6	–	–

Таблиця 5.13 – Співвідношення фазоутворюючих оксидів у складі клінкерних виробів різного кольору

	Колір клінкерної кераміки			
	кремовий	жовтий	теракотовий	коричневий
$Fe_2O_3 + FeO + MnO + Mn_2O_3 + TiO_2$	3,201	5,140	5,210	7,201
$\frac{Fe_2O_3 + Mn_2O_3}{FeO + Mn_3O_4}$	3,312	4,601	5,661	5,074
$\frac{Fe_2O_3}{(Al_2O_3 + CaO)}$	0,712	0,183	0,301	0,299
$\frac{TiO_2}{(Al_2O_3 + CaO)}$	0,067	0,109	0,067	0,069

Для отриманих зразків кераміки, випалених при температурі 1100 °С в умовах слабоокислювальної та відновлювальної атмосфери печі з використанням методу рентгенофазового аналізу (РФА) визначено якісний фазовий склад продуктів випалу (рис. 5.20). У фазовому складі зразка коричневого клінкеру, випаленого в окислювальному середовищі, ідентифіковано наступні кольоротвірні фази: гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($d = 0,269; 0,251; 0,243; 0,220; 0,169; 0,148$ нм) та Mn_2O_3 ($d = 0,272; 0,166; 0,1846; 0,384$ нм). Наявність цих фаз обумовлює насичене червоно-коричневе забарвлення виробів. Випал зразків у відновлювальному середовищі супроводжується появою гаусманіту Mn_3O_4 ($d = 0,492; 0,309; 0,277; 0,249; 0,162; 0,154$ нм), який разом із Mn_2O_3 надає виробам холодних відтінків темно-коричневого кольору.

В зразках теракотового клінкеру, випаленого в окислювальному середовищі ідентифіковані фази гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($d = 0,269; 0,251; 0,243; 0,220; 0,169; 0,148$ нм) та геденбергіту $CaFeSi_2O_6$ ($d = 0,294; 0,298; 0,323$ нм), який належить до групи піроксенів. Утворення останнього стає можливим завдяки наявності у складі керамічної маси лужноземельних сіенітів. Натомість у складі зразків, випалених в окислювальному середовищі, внаслідок неповного відновлення Fe_2O_3 до FeO з'являється магнетит Fe_3O_4 ($d = 0,148; 0,252; 0,295$ нм). Наявність цих фаз у дисперсному стані надає виробам більш темного кольору, який візуально сприймається як світло-коричневий. За відсут-

ності магнетиту виробу забарвлюють у коричневий колір з червоним відтінком (класичний теракотовий).

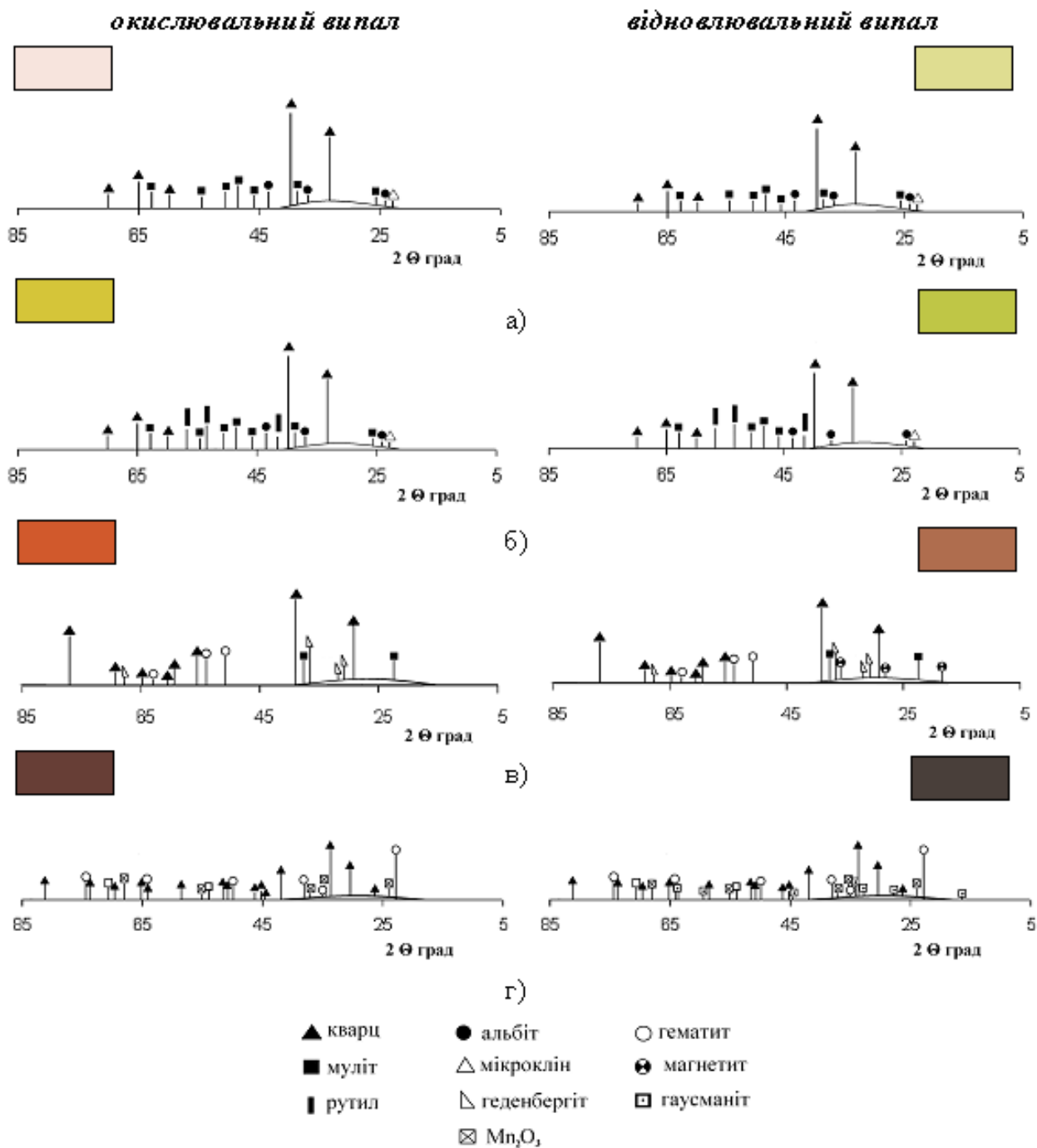


Рисунок 5.20 – Штрих-рентгенограми зразків керамічного клінкеру різного кольору, випалених у окислювальному та відновлювальному середовищі:
а) кремового; б) жовтого; в) червоного; г) коричневого

Фазовий склад жовтого клінкеру представлений переважно мулітом $Al_6Si_2O_{13}$ ($d = 0,54; 0,3437; 0,2699; 0,2554; 0,243; 0,2296; 0,220$ нм), кварцом

SiO₂ ($d = 0,426; 0,3347; 0,2458; 0,2282; 0,2238; 0,2128; 0,198$ нм) і рутилом TiO₂ ($d = 0,3239; 0,2458; 0,2282$ нм). В даному випадку кольоротвірною фазою є саме рутил. На відміну від цього складі клінкеру кремового кольору немає сполук металів змінної валентності, які надають кераміці насиченого забарвлення. Цей факт свідчить про те, що невелика кількість Fe₂O₃, яка надходить разом з сировиною (артемівською глиною та відходами збагачення пегматитів) знаходиться в розплаві, про наявність якого свідчить значене за розмірами гало на рентгенограмах зразків.

Слід зазначити, що у складі світлозабарвлених зразків клінкеру (кремових та жовтих) наявні залишки польових шпатів: альбіту NaAlSi₂O₆ ($d = 0,403; 0,378; 0,368; 0,319$ нм) та мікрокліну KAlSi₂O₆ ($d = 0,422; 0,380; 0,329; 0,216; 0,180$ нм), які не розчинились у розплаві під час випалу. Атмосфера випалу майже не впливає на колір виробів, втім дещо змінюючи відтінок від кремового кольору від світлого (в умовах окислювально середовища) до жовтуватого при відновлювальному випалі.

Наступний етап досліджень був спрямований на дослідження закономірностей кольороутворення клінкерної кераміки шляхом визначення впливу її складу та атмосфери випалу на колориметричні характеристики матеріалів, зокрема кількісні показники згідно моделі $L^*a^*b^*$, яка на сьогодні є одною з найбільш інформативних. Згідно цієї системи координата a^* позначає область кольорового спектру від червоного до зеленого; координата b^* область спектру від синього до жовтого, а координата L^* характеризує світлоту, що обумовлює інтенсивність, яскравість та насиченість кольору.

З використанням отриманих даних визначали співвідношення компонентів оксидних композицій, які найбільш точно відображають залежності характеристик колірності зразків від хімічного складу керамічного клінкеру. Такий підхід дозволив визначити оксидні співвідношення, які обумовлюють формувані світло- і темнозабарвлених кристалічних сполук та визначають колір клінкерних керамічних виробів.

Дослідження показали, що у випадку клінкерних керамічних виробів найбільш чутливим до складу атмосфери випалу параметром є координата a^* , яка характеризує червону складову кольору кераміки. Натомість світлота L^* майже не залежить від складу пічної атмосфери. Для координати b^* вплив атмосфери випалу є помітним лише у випадку світлозабарвлених виробів. Вочевидь світлота L^* є функцією сумарного вмісту барвних оксидів $\Sigma(Fe_2O_3 + FeO + Mn_2O_3 + Mn_3O_4)$: із збільшенням в керамічному клінкері їх кількості значення показників світлоти L^* зменшуються.

Для дослідження залежності «склад – колір» клінкерних виробів з урахуванням хімічного складу сировинних матеріалів та їх кількості у складі технологічних сумішей (див. табл.1 і табл.3) розраховували хімічний складу продуктів випалу керамічних мас та визначали співвідношення фазоутворюючих оксидів, які відображають особливості кольороутворення клінкерних керамічних матеріалів. Найбільш цікавими, на наш погляд, є наступні характеристики мас:

- сумарний вміст оксидів металів змінної валентності $\Sigma(Fe_2O_3 + FeO + Mn_2O_3 + Mn_3O_4)$;
- співвідношення $(Fe_2O_3 + Mn_2O_3)/(FeO + Mn_3O_4)$, яке враховує ступінь окиснення цих оксидів,
- співвідношення $TiO_2/(Al_2O_3 + CaO)$ і $Fe_2O_3/(Al_2O_3 + CaO)$, як такі, що характеризують співвідношення кольоротвірних та незабарвлених фаз у складі керамічного клінкеру.

Вказані співвідношення використовували для оцінки залежностей характеристик колірності клінкерної кераміки від складу атмосфери випалу (рис. 5.21–5.23). Встановлено, що кольороутворення темнозабарвленого керамічного клінкеру більш точно відображає $\Sigma(Fe_2O_3 + FeO + Mn_2O_3 + Mn_3O_4)$, а співвідношення $(Fe_2O_3 + Mn_2O_3)/(FeO + Mn_3O_4)$ характеризує відтінок кольору. Натомість для аналізу кольороутворення світлозабарвлених клінкерних виробів, залежно від наявного барвного оксиду, доцільним є використання співвідношень $Fe_2O_3/(Al_2O_3 + CaO)$ або $TiO_2/(Al_2O_3 + CaO)$.

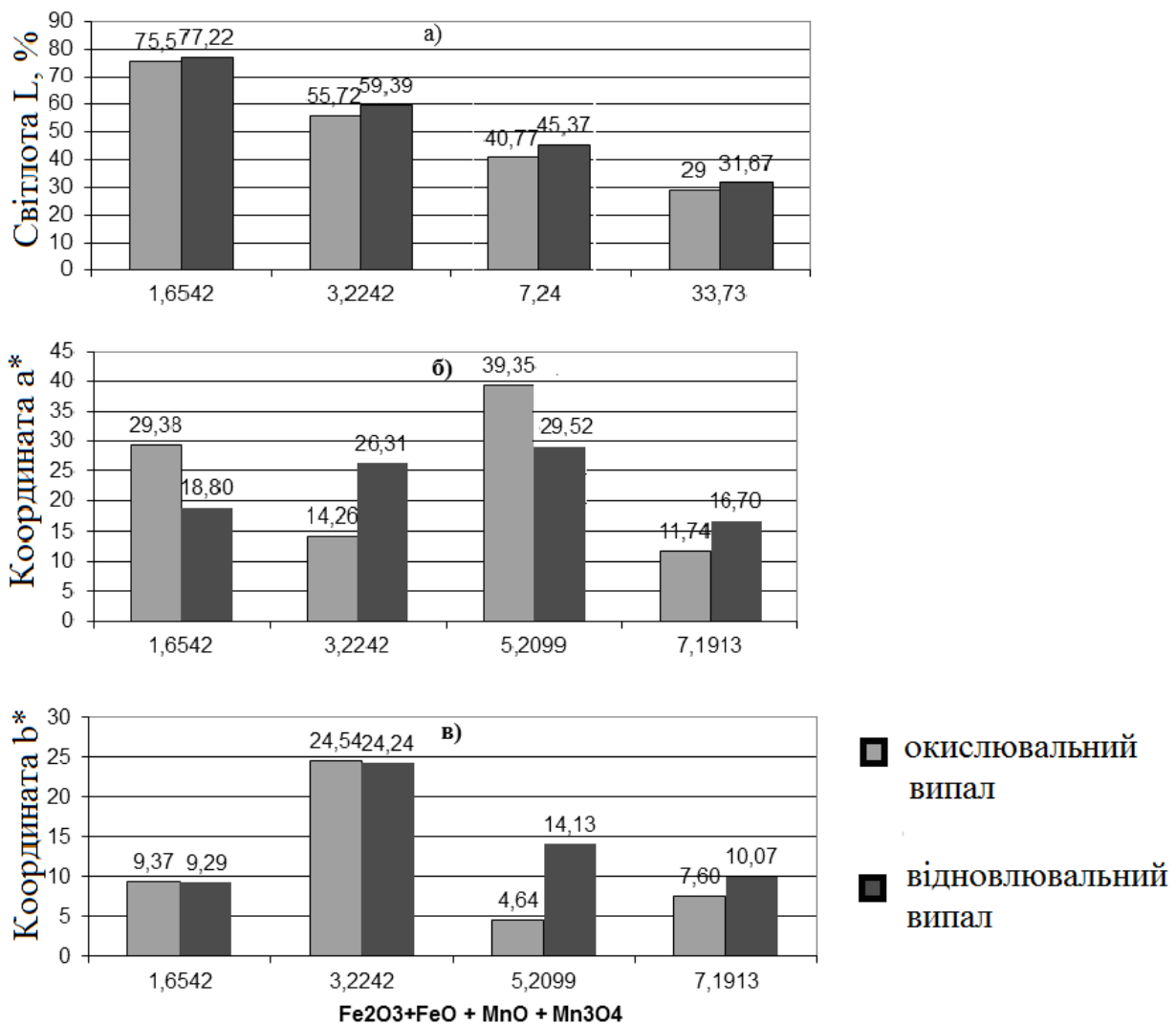


Рисунок 5.21 – Залежність характеристик колірності клінкеру, випаленого при температурі 1100 °C від $\Sigma(Fe_2O_3+FeO+Mn_2O_3+Mn_3O_4)$:
 а) координата L , б) координата a^* , в) координата b^*

Як видно з поданих даних, показник світлоти L прямо залежить від сумарного вмісту барвних оксидів ($Fe_2O_3+FeO+Mn_2O_3+Mn_3O_4$) у складі мас. З підвищенням їх кількості зростає інтенсивність забарвлення клінкерних матеріалів: від кремового до коричневого. Така тенденція спостерігається як при відновлювальному, так і при окислювальному випалі зразків (рис. 5.21а). Значення координат a^* і b^* для продуктів окислювального та відновлювального випалу, дещо відрізняються (рис. 5.21 б, в), що пояснюється залежністю цих характеристик від вмісту оксидів металів змінної валентності та інтенсивності процесів відновлення оксидів змінної валентності: $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ і $Fe_2O_3 \rightarrow FeO$. Із збільшенням спів-

відношення $(Fe_2O_3+Mn_2O_3)/(FeO+Mn_3O_4)$ спостерігається посилення червоної складової кольору продуктів окислювального випалу. Натомість для продуктів відновлювального випалу така тенденція не спостерігається внаслідок незавершеності процесів відновлення оксидів заліза та мангану. Координата b^* (рис. 5.21б) має додатні значення, що вказує на наявність жовтої складової кольору виробів. Вплив відновлювального випалу на цей показник є помітним для світлозабарвлених виробів, що містять до 3 мас. % Fe_2O_3 . Для темнозабарвлених виробів з високим вмістом Fe_2O_3 (~5 мас. %) жовта складова кольору посилюється за умов відновлювального випалу.

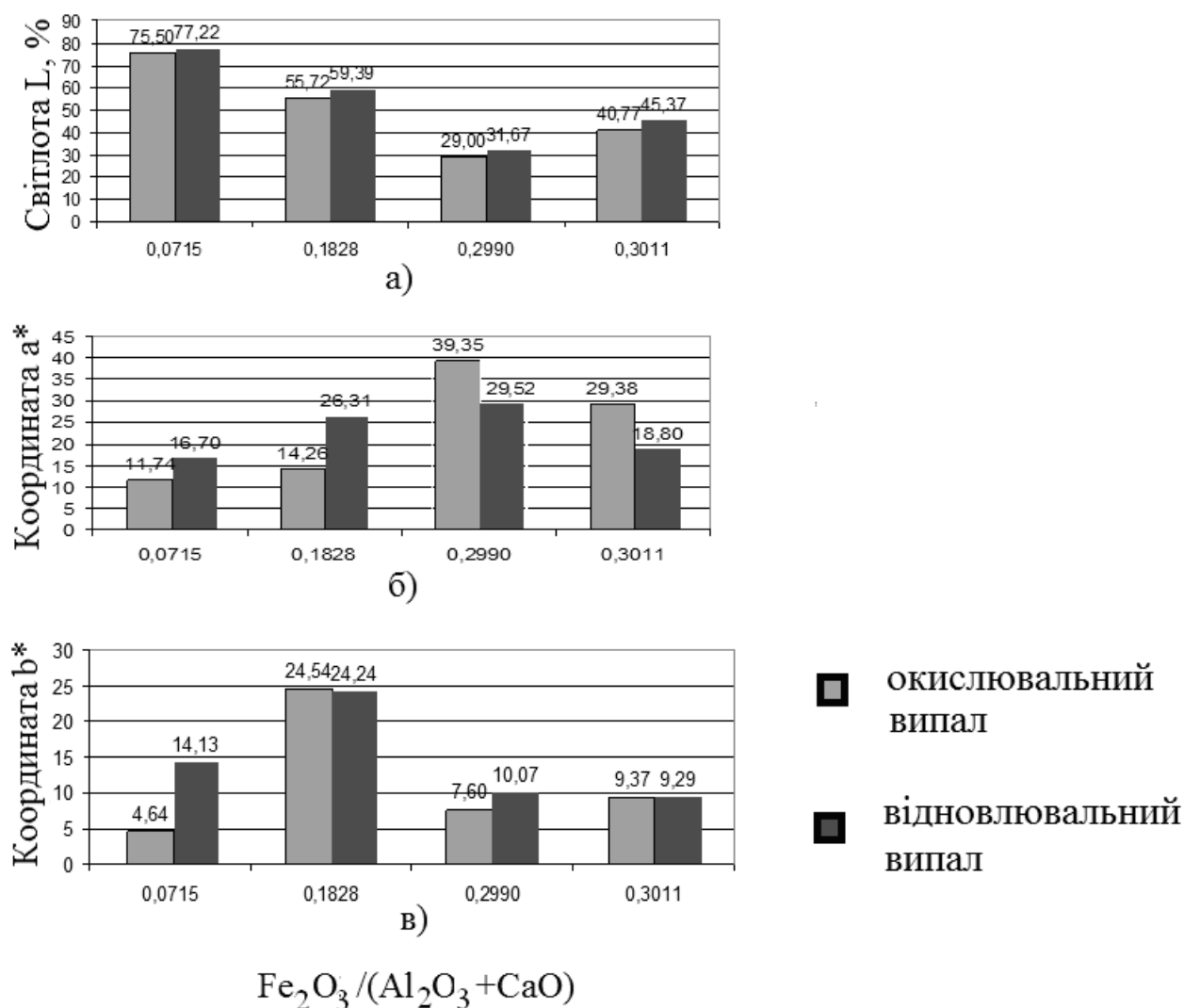


Рисунок 5.22 – Залежність характеристик колірності керамічного клінкеру, випаленого при температурі 1100 °С від співвідношення $Fe_2O_3/(Al_2O_3+CaO)$:

а) координата L^* , б) координата a^* , в) координата b^*

Аналіз залежностей характеристик колірності світлозабарвлених зразків (рис. 5.22) показав, що незалежно від складу атмосфери випалу із збільшенням співвідношення $Fe_2O_3/(Al_2O_3+CaO)$ спостерігається зростання значень координати a^* та збільшення долі червоної складової кольору (рис. 5.22б). Натомість залежність координати b^* від даного співвідношення має екстремум. Це свідчить, що умовою отримання жовтих клінкерних виробів є не лише обмеження $Fe_2O_3 \leq 3$ мас. %, а й зберігання співвідношення фазоутворюючих оксидів $Fe_2O_3/(Al_2O_3+CaO)$ на рівні $\sim 0,18$. Зменшення значення даного співвідношення забезпечить отримання в умовах окислювального випалу виробів світлих відтінків (солом'яного, ванільного тощо). В умовах відновлювального випалу також спостерігається посилення жовтої складової кольору. Це свідчить, що отримання бажаних відтінків світлозабарвлених клінкерних виробів можливо за рахунок зміни співвідношення $Fe_2O_3/(Al_2O_3+CaO)$ в межах 0,1-0,2 та корегування складу атмосфери випалу.

Як відомо, рутилові модифікація діоксиду титану, у яку трансформується анатаз при температурі вище $1000\text{ }^\circ\text{C}$, забарвлює керамічні вироби у жовтий колір. Тому при розробці мас для отримання жовтих клінкерних виробів традиційно використовують діоксид титану. Крім того, як свідчать результати робіт Н.Д. Яценко, А.П. Зубехіна та інших дослідників, наявність підвищеного вмісту оксидів CaO і Al_2O_3 призводить до утворення фаз, які освітлюють колір кераміки. Тому при розробці світлозабарвлених клінкерних виробів слід враховувати співвідношення оксидів $TiO_2/(Al_2O_3+CaO)$, що, як свідать отримані дані, впливає на формування різних відтінків кольору.

Вплив даного співвідношення на характеристики колірності клінкерних виробів, отриманих в умовах окислювального та відновлювального випалу, подані на рис. 5.23. Дослідження показали, що при збільшенні значень співвідношення $TiO_2/(Al_2O_3+CaO)$ до $\sim 0,11$ спостерігається суттєве зростання значення координати b^* , яка визначає жовту складову кольору матеріалу (рис. 5.23). Виконання цієї умови забезпечить отримання керамічного клінкеру насиченого жовтого кольору незалежно від складу пічної атмосфери.

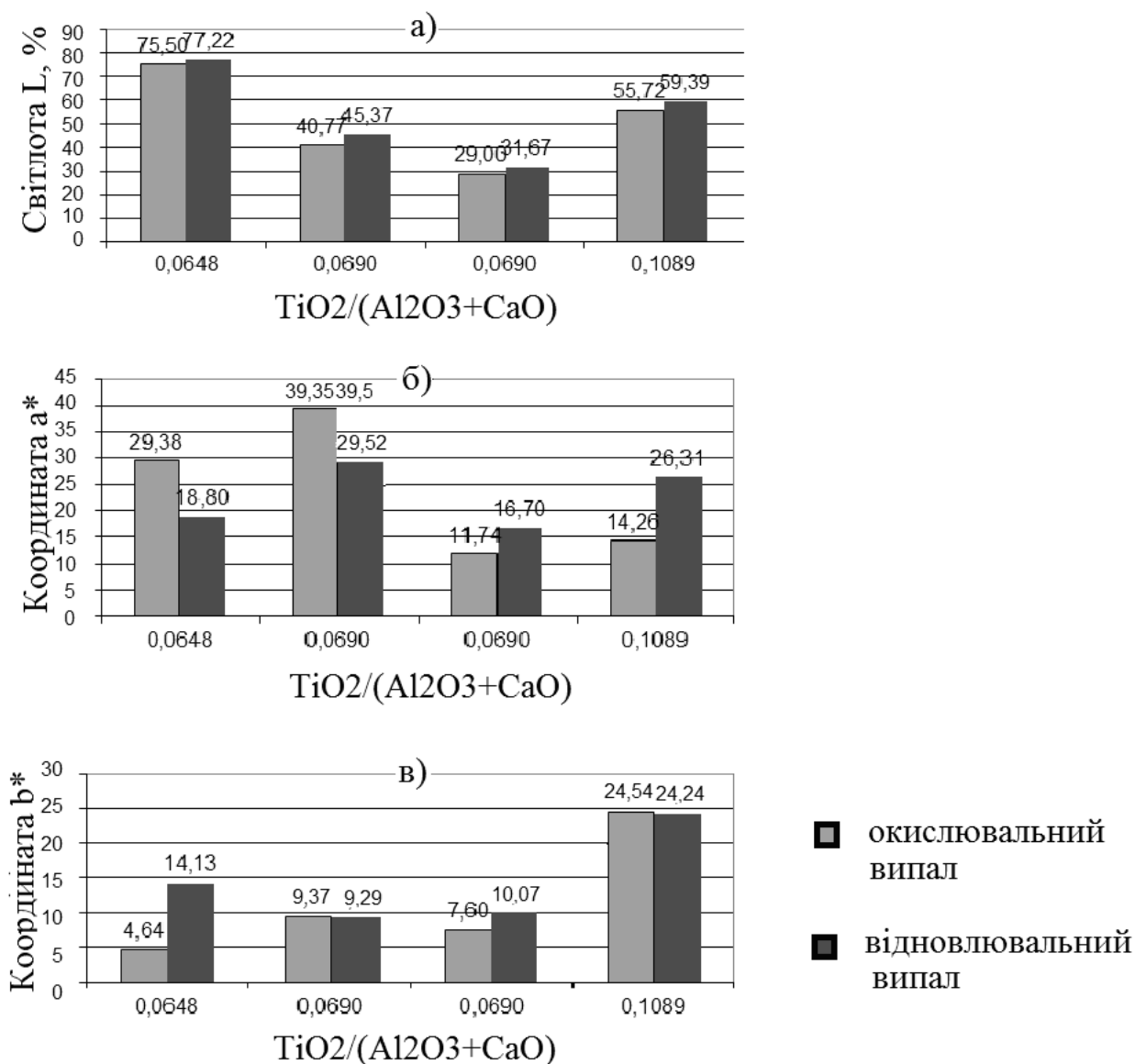


Рисунок 5.23 – Залежність характеристик колірності керамічного клінкеру, випаленого при температурі 1100 °С від співвідношення TiO₂/(Al₂O₃+CaO):

а) координата L*, б) координата a*, в) координата b*

Узагальнення результатів дослідження залежності забарвлення клінкерних виробів від хімічного та фазового складу клінкерних матеріалів та складу атмосфери випалу подана в табл. 5.13. Табличні дані дозволяють також визначити назву кольору відповідно до загальноживаної класифікації HTML, з текстовим описом та числовим значенням кольору у форматі RGB.

Отримані результати свідчать про можливість отримання бажаного відтінку кольору за рахунок спрямованого утворення забарвлюючих кристалічних фаз при випалі клінкерних керамічних виробів.

Таблиця 5.13 – Колір клінкерних виробів залежно від їх хімічного складу та виду кольороутворюючих фаз

Співвідношення фазоутворюючих оксидів	Значення	Склад атмосфери випалу	Кольороутворюючі фази	Назва кольору за класифікацією RGB
$\frac{Fe_2O_3 + Mn_2O_3}{FeO + Mn_3O_4}$ $\frac{Fe_2O_3}{(Al_2O_3 + CaO)}$ $\frac{TiO_2}{(Al_2O_3 + CaO)}$	3,201	окисл.	муліт $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	Палевий <i>Palle yellow</i>
	3,312			
	0,712	відновл.	гематит $\alpha-Fe_2O_3$ (сліди)	Світло-бежевий <i>Beige</i>
	0,067			
$\frac{Fe_2O_3 + Mn_2O_3}{FeO + Mn_3O_4}$ $\frac{Fe_2O_3}{(Al_2O_3 + CaO)}$ $\frac{TiO_2}{(Al_2O_3 + CaO)}$	5,140	окисл.	рутил TiO_2	Гуммігут <i>Gamboge</i>
	4,601			
	0,183	відновл.	рутил TiO_2 , гематит $\alpha-Fe_2O_3$	Темно-золотий <i>Dark goldanrod</i>
	0,109			
$\frac{Fe_2O_3 + Mn_2O_3}{FeO + Mn_3O_4}$ $\frac{Fe_2O_3}{(Al_2O_3 + CaO)}$ $\frac{TiO_2}{(Al_2O_3 + CaO)}$	5,210	окисл.	гематит $\alpha-Fe_2O_3$	Терракотовий <i>Terracota</i>
	5,661			
	0,301	відновл.	гематит $\alpha-Fe_2O_3$ оксид заліза FeO	Сепія <i>Sepia</i>
	0,067			
$\frac{Fe_2O_3 + Mn_2O_3}{FeO + Mn_3O_4}$ $\frac{Fe_2O_3}{(Al_2O_3 + CaO)}$ $\frac{TiO_2}{(Al_2O_3 + CaO)}$	7,201	окисл.	гематит $\alpha-Fe_2O_3$, гаусманіт Mn_3O_4	Палена умбра <i>Burnt umber</i>
	5,074			
	0,299	відновл.	герциніт $Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$ гаусманіт Mn_3O_4	Темно-коричневий <i>Dark brown</i>
	0,069			

Дослідження фізико-хімічних закономірностей кольоро- та фазоутворення клінкерних керамічних виробів дозволили встановити, що основними кольоротвірними фазами керамічного клінкеру коричневого кольору є гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та Mn_2O_3 . Відтінок кольору суттєво залежить від атмосфери випалу та співвідношення $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3)/(\text{FeO} + \text{Mn}_3\text{O}_4)$, збільшення якого призводить до зміни відтінку виробів на більш холодний, що обумовлено утворенням магнетиту Fe_3O_4 та гаусманіту Mn_3O_4 .

Теракотовий колір виробів обумовлений рівномірно розподіленими високодисперсними кристалами гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та геденбергіту $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$. Останній утворюється при випалі керамічних мас на основі полімінеральних глин з підвищеним вмістом оксидів заліза за умови використання кальційвмісної сировини.

Отримання бажаних відтінків світлозабарвлених клінкерних виробів можливо за рахунок зміни співвідношення $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ в межах 0,1-0,2 та корегування складу атмосфери випалу. При цьому кількість барвних оксидів у складі мас не повинна перевищувати 3 мас. %, що унеможливить утворення кольоротвірних сполук.

Неодмінною умовою одержання виробів жовтого кольору є введення титанвмісних матеріалів, що забезпечують утворення рутилу. Відтінок жовтого кольору суттєво залежить від наявності в матеріалі оксидів змінної валентності та ступеня їх відновлення під час випалу виробів. Збільшення співвідношення $\text{TiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ до $\sim 0,11$ забезпечує отримання керамічного клінкеру насиченого жовто-гірчичного кольору.

Слід також пам'ятати, що заміна високовартісних пігментів техногенними матеріалами, зокрема відходів феротитанового виробництва, гранітних та сієнітових відсівів дозволить суттєво знизити собівартість об'ємно забарвленої клінкерної кераміки.

ГЛАВА 6. ТЕХНОЛОГІЧНІ РЕЗЕРВИ ЕНЕРГООЩАДЖЕННЯ У ВИРОБНИЦТВІ КЕРАМІЧНОГО КЛІНКЕРУ

Особливістю традиційних технологій щільноспеченої кераміки і, зокрема, клінкерної кераміки, є висока енергоємність. Аналіз структури собівартості виробництва показує, що більше половини собівартості виробів складають енергетичні і сировинні витрати. При цьому енергетичні витрати складаються з витрат на паливо (~ 71 %) та електроенергію (~ 29 %) [93, 94]. Беручи до уваги той факт, що потреба українських підприємств в природному газі задовольняється, в основному, за рахунок імпорту, а також враховуючи стійку тенденцію зростання цін, можна зробити висновок про те, що пріоритетними напрямками розвитку виробництва клінкерних керамічних виробів є впровадження енергозберігаючих технологій, переорієнтація на використання власних сировинних ресурсів та модернізація підприємств з урахуванням останніх технічних досягнень в галузі. При цьому основними резервами енергозбереження виробництва є зменшення витрат на формування і сушку напівфабрикатів, зниження температури і скорочення тривалості випалу за рахунок інтенсифікації процесів структуро- та фазоутворення керамічного клінкеру. Разом з цим при реалізації принципів ресурсо- та енергозбереження необхідно зберегти високу якість матеріалів у контексті їх функціонального призначення, що забезпечується досягненням максимального ступеня спікання та формування заданого фазового складу матеріалів.

6.1. Шляхи інтенсифікації випалу клінкерних керамічних виробів

У формуванні щільноспечених керамічних матеріалів важлива роль належить інтенсифікаторам спікання і, зокрема, природним плавням. Як було показано раніше, при використанні полі мінеральних не спікливих глин для виробництва керамічного клінкеру доцільним є використання відходів видобування, переробки та збагачення кварц-польовошпатових матеріалів (КПШМ). Як відомо, природні плавні мають різну флюсуючу здатність, що ускладнює вибір того чи іншого КПШМ. Для ґрунтового вибору флюсуючої

складової керамічних мас слід проводити прогнозну оцінку їх флюсуючої здатності, яка визначається за характеристиками розплаву, що утворюється при заданих температурах випалу виробів.

Як відомо, істотну роль при формуванні щільноспечених керамічних матеріалів відіграють такі фактори як:

- температура плавлення флюсуючої складової керамічної маси,
- кількість і швидкість накопичення розплаву,
- властивості розплаву в умовах випалу: в'язкість, змочувальна здатність, поверхневий натяг, хімічна активність тощо.

Особливо важливими є ці відомості при тривалих режимах випалу, оскільки утворенні надмірної кількості розплаву може призвести до високо-температурної деформації виробів.

Для здійснення прогнозної оцінки флюсуючої здатності відходів видобування, переробки та збагачення природної мінеральної сировини, дослідженої на попередньому етапі (див. п. 4.6) використовували розрахунковий метод, детально викладений в роботах [95–97]. В табл. 6.1 представлено якісні та кількісні характеристики розплавів, що утворюються при температурі випалу 1100 і 1200 °С. Аналіз отриманих результатів свідчить про суттєві відмінності характеру плавлення порід і властивостей розплавів, що утворюються при термообробці в рамках досліджуваних температур і визначають флюсуючу здатність природних КПШМ. Порівняння кількісних і якісних характеристик розплавів порід дозволяє очікувати максимальної флюсуючої дії від сієнітів Хлібодарівського родовища. Дещо меншою, але також високою флюсуючою здатністю сієнітів Октябрського родовища. Розплави, що утворюються при нагріванні гранітів Донського і Тельманівського родовищ, характеризуються підвищеною в'язкістю і порівняно невисокою активністю, що дозволяє припускати їх недостатню ефективність, як плавнів. В таблиці 6.2 представлені результати прогнозних розрахунків, проведених для оцінки флюсуючої здатності відходів, що утворюються при видобуванні та переробці гранітів.

Таблиця 6.1 – Характеристика властивостей розплавів гранітів і сієнітів

Характеристики плавлення та властивості розплавів порід		Назва матеріалу			
		Донський граніт	Тельманівський граніт	Октябрьський сієніт	Хлебодарівський сієніт
Температура початку плавлення, °С		1040	995	980	920
Температура повного плавлення, °С		1280	1297	1245	1182
Кількість розплаву (%) при температурі	1100 °С	78	81	85	90
	1200 °С	90	94	97	100
В'язкість, $\lg \eta$, Па·с при температурі	1100 °С	4,42	4,34	4,23	3,91
	1200 °С	4,12	3,85	3,78	3,45
Поверхневий натяг, Н/мм ² при температурі	1100 °С	0,288	0,272	0,297	0,264
	1200 °С	0,282	0,265	0,289	0,260
Активність, відн. од. при температурі	1100 °С	0,22	0,25	0,26	0,30
	1200 °С	0,24	0,26	0,28	0,31

Таблиця 6.2 – Характеристика властивостей розплавів відходів видобування та переробки гранітних порід

Властивості розплавів	Гранітні відсіви каранські	Гранітні відсіви старокримські	Відходи механічної обробки гранітів*
Температура початку плавлення, °С	985	985	985
Температура ліквідусу, °С	1558	1332	1600
Кількість розплаву (Q), % при температурі 1	1150 °С	66,0	63,0
	1200 °С	86,2	88,8
Логарифм в'язкості розплаву ($\lg \eta$), Па·с при температурі	1150 °С	4,33	3,75
	1200 °С	4,29	3,35
Поверхневий натяг розплаву, ($\sigma \cdot 10^3$), Н/м при температурі	1150 °С	282	294
	1200 °С	283	297

*Граніти Капустянського та Межиріченського родовищ

Аналіз представлених даних свідчить про те, що в зазначених температурних умовах не відбувається повного плавлення жодного з дослідних відходів, проте вони здатні утворити велику кількість розплаву (~ 80 %). При цьому розплави, що утворюються з відходів каранських, межиріченських та капустянських родовищ є високов'язкими ($\lg\eta > 4$) на відміну від розплаву старокримських відсівів, для якого прогнозними розрахунками визначений найнижчий показник в'язкості ($10^{3,35} \div 10^{3,75}$ Па·с). Отримані дані вказують на те, що відсіві старокримських сієнітів за флюсоуючою здатністю придатні для використання як інтенсифікатор спікання керамічних мас в технології клінкерних виробів та керамічної плитки для підлоги при температурі випалу 1150 °С. Втім, враховуючи кількісні та якісні характеристики плавкості каранських гранітних відсівів та відходів, що утворюються при шліфуванні гранітів, можна рекомендувати їх використання як активної спіснюючої добавки, здатної виявляти флюсоуючу дію при максимальній температурі випалу вище 1150 °С. При цьому найбільш перспективними для використання в технології грубокерамічних щільноспечених виробів, в якій не передбачено використання обладнання для подрібнення камнеподібних матеріалів, є відходи, що характеризуються максимальною дисперсністю. Тому відходи механічної обробки гранітних плит, які за ступенем подрібнення є добре підготовленою сировиною, також рекомендовані для використання в якості флюсоуючого компонента клінкерних керамічних мас.

Аналогічні дослідження проведені для визначення флюсоуючої здатності відходів збагачення природної мінеральної сировини (табл. 6.3). Аналіз даних таблиці свідчить про те, що відход збагачення пегматиту як плавінь має суттєві переваги: він є більш легкоплавким, здатний утворювати велику кількість розплаву з порівняно невисокою в'язкістю вже при температурі 1150 °С. Відхід, що утворюється в результаті флотації титано-цирконових руд навіть при 1200 °С плавиться не повністю, проте він утворює малов'язкий розплав ($\lg\eta < 3$), що дозволить досягти максимального рівня спікання виробів при введенні до складу мас зменшеної кількості відходу.

Таблиця 6.3 – Кількісні та якісні характеристики розплавів відходів збагачення природної мінеральної сировини

Властивості розплавів	Відходи збагачення лозуватських пегматитів	Флотаційні хвости малишевських титано-цирконових руд
Температура початку плавлення, °С	985	985
Температура ліквідусу, °С	1326	1393
Кількість розплаву (Q), % при температурі		
1150 °С	98,05	61,5
1200 °С	98,50	84,3
Логарифм в'язкості розплаву (lg η), Па·с при температурі		
1150 °С	3,70	2,86
1200 °С	3,49	2,35
Поверхневий натяг розплаву, (σ·10 ³), Н/м при температурі		
1150 °С	278	291
1200 °С	281	293
Колір розплаву	світло-сірий	темно-бежевий

Чітке визначення достатнього вмісту відходу у складі керамічної маси в даному випадку є необхідною умовою для запобігання високотемпературній деформації виробів. При введенні надмірної кількості цього матеріалу до складу мас відбуватиметься суттєве скорочення інтервалу спікання, що є неприйнятним для технологій, які передбачають випал виробів в теплових агрегатах, для яких характерний великий перепад температур по перетину пічного простору. Втім цей матеріал можна із впевненістю розглядати як ефективний інтенсифікатор спікання керамічних мас в технології керамічних плиток, випал яких здійснюється в однорядних щільових печах, зокрема плиток для підлоги, які також належать до щільноспечених керамічних виробів.

Теоретичні та експериментальні дослідження вітчизняної кварц-польовошпатової сировини (КПШС) природного і техногенного походження, зокрема визначення їх плавкості та високотемпературної в'язкості розплавів, дозволили сформулювати критерії вибору флюсуючих компонентів технологічних сумішей для виробництва клінкерної кераміки (табл. 6.4).

Таблиця 6.4 – Критерії вибору КПШС для виробництва клінкерної кераміки

Відзнаки хімічного складу				Характеристики розплаву при заданій температурі випалу		
K_2O+Na_2O , мас. %	$\frac{K_2O}{Na_2O}$	Fe_2O_3+FeO , мас. %	$CaO+ MgO$, мас. %	кількість розплаву, %	в'язкість розплаву, Па·с	поверхневий натяг, Н/м
≥ 5	2÷3,5	3÷9	1÷6	≥ 40	$10^{3,7} \div 10^{5,0}$	0,35÷0,40

Таким чином проведений аналіз дозволив визначити техногенні сировинні матеріали, використання яких є найбільш перспективним для технології клінкерних керамічних виробів, враховуючи умови їх випалу. Встановлено, що для використання у виробництві клінкерної кераміки з температурою формування до 1100 °С придатні гранітні відсиви більшості проявів Приазовського кристалічного масиву, зокрема каранські, старокримські та хлібодарівські сієніти, відсиви, що утворюються при їх переробці; для виготовлення світлозабарвлених клінкерних виробів доцільно використовувати відходи збагачення пегматитів та механічної обробки малозалізистих гранітів.

6.2. Реалізація резервів енергоощадження на етапі формування та сушки виробів

Застосування клінкерних мас на основі легкоплавких полімінеральних глин дозволяє суттєво знизити температуру випалу клінкерних виробів. Так, на ТзОВ «Керамейя» виробництво темнозабарвленої клінкерної цегли здійснюється при температурі 1060÷1075 °С. В той ж час, використання як основної сировини полімінеральних глин та суглинків, що містять значну долю монтморилонітової складової, обумовлює підвищений вологовміст пластичної маси, що спричиняє підвищення витрат тепла та збільшення циклу сушіння напівфабрикатів. В цьому сенсі розробка технологічних прийомів, здатних поліпшити формувальну здатність мас при одночасному зниженні їх робочого вологовмісту, забезпечить скорочення витрат тепла та зниження браку на етапах формування та сушки напівфабрикату. Виходячи з цього вирішення задачі, спрямованої на удосконалення технології керамічних клінкерних

виробів, має спиратись на комплексний науково обґрунтований підхід до розробки складів мас, що дозволить не лише знизити енергоємність випалу, але й скоротити енерговитрати для проведення інших технологічних операцій та підвищити ефективність роботи формуючого та сушильного обладнання.

На основі попередніх досліджень складу та властивостей глинистої сировини і техногенних відходів розроблені маси для отримання клінкерних виробів з пониженою температурою випалу $1050\div 1100$ °С, для яких досліджували структурно-механічні властивості, що обумовлюють їх формувальну здатність та придатність до виготовлення виробів з використанням напівжорсткої екструзії.

Як відомо, основними перевагами напівжорсткої екструзії є наступне:

- менша вологість глиномаси (18-20 %), і знижена усадка напівфабрикатів;
- скорочення тривалості сушки та зменшення браку на цій операції;
- можливість садки сирцю безпосередньо на випалювальні вагонетки;
- висока щільність, міцність та морозостійкість,
- висока якість поверхні та більш точні геометричні характеристики;
- зниження вірогідності висолоутворення (у порівнянні з виробами, які формуються шляхом м'якої екструзії з мас із вологістю 22–24 %);
- можливість використання малопластичних запіскованих глин, аргілітів, алевролітів та суглинків, а також полімінеральних глин, які внаслідок високого вмісту монтморилонітової складової характеризуються високим природним вологовмістом.

З огляду на вищевказане, технологія напівжорсткої екструзії є ідеальною для виробництва високоякісних клінкерних керамічних матеріалів. Слід зазначити, що ця технологія знайшла широке використання на керамічних підприємствах США, Японії, Канаді, Англії, ПАР, Австралії, Південній Кореї, Саудівський Аравії тощо [98, 99]. При розробці складів клінкерних мас, призначених для формування в умовах напівжорсткої екструзії, як основні критерії їх якості розглядали здатність до бездефектного формування при зниженій вологості (до 18 %), а також можливість отримання щільноспечених керамічних ма-

теріалів з водопоглинанням до 6 % при температурі не вище 1100 °С.

Як відомо, формувальна здатність керамічних мас залежить переважно від дисперсності компонентів сировинної суміші та мінерального складу глинистих компонентів. Для визначення формувальної здатності мас, призначених для виготовлення напівфабрикатів методом екструзії традиційно використовують деформаційні характеристики: швидку еластичну (ε'_0), повільну еластичну (ε'_2) та пластичну ($\varepsilon'_1\tau$) деформації, за співвідношеннями яких водні глинисті дисперсії поділяються на 6 структурно-механічних типів (рис. 1). Як відомо, маси «0» типу характеризуються порівняно низькою еластичністю та пластичністю. Домінуючий розвиток швидких еластичних деформацій при формуванні таких мас вказує на їх схильність до крихкого руйнування структури відформованого напівфабрикату. Натомість маси, що відносяться до «III» типу схильні до свілеутворення. Значний розвиток пластичних деформацій, притаманний масам «IV» типу, свідчить про їх схильність до руйнування внаслідок пластичної деформації. Оптимальним з точки зору співвідношення деформаційних характеристик є маси, що належать до «I» і переважно «II» структурно-механічного типу. Вони характеризуються домінуючим розвитком повільних еластичних деформацій, що є позитивним технологічним фактором оскільки ці деформації здатні компенсувати тимчасові напруження, що виникають під час екструзії, без порушення цілісності бруса [100].

Існуючі методи оцінки якості технологічних сумішей при виготовленні кераміки методом екструзії, а також аналіз взаємозв'язку між коагуляційними структурами, їх дисперсністю та шихтовим складом дозволяють оптимізувати формувальні властивості керамічних мас. Як критерії при оцінюванні формувальних властивостей керамічних мас використовують структурно-механічні характеристики: пластична в'язкість (η_1) модулі еластичності (E_2), умовно-миттєвий модуль пружності (E_1), пластичність (P_k / η_1), еластичність (λ), період дійсної релаксації (Θ) [100].

Аналіз технологічних рішень, спрямованих на зниження енергоспоживання у виробництві керамічного клінкеру, свідчить про можливість зниження температури випалу виробів за рахунок інтенсифікації їх спікання при використанні техногенних матеріалів, здатних утворювати значну кількість розплаву. На особливу увагу заслуговують ті з них, що не потребують додаткової переробки, оскільки в технологічному циклі виробництва клінкерної кераміки обладнання для тонкого подрібнення твердих матеріалів не передбачено [89]. Як показали наші дослідження, залучення до виробництва відходів видобування переробки та збагачення гірських порід, які за існуючою петрохімічною класифікацією належать до основних, ультраосновних та лужних типів, дозволить знизити собівартість готової продукції і розширити сферу корисного використання техногенних матеріалів.

При проведенні досліджень використовували маси, шихтовий склад та властивості продуктів випалу яких подані в табл. 6.5.

Таблиця 6.5 – Склад мас та властивості зразків, випалених при 1100 °С

Глина	Добавка (відход)	Співвідношення глина : добавка							
		1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2	4-1	4-2
Верхно-сируватська	ПШ	90:10							
	ВПГ		85:15						
Шестаківська	ВВТ			85:15					
	ВПС				72:18				
Лужківська	ВВТ					83:17			
	ВПС						80:20		
Хорольська	ВМОГ							90:10	
	ВЗП								85:15
Властивості виробів, випалених при 1100°C									
Водопоглинання, %		5,1	5,4	4,7	3,6	4,4	3,1	4,2	5,3
Загальна усадка, %									
Міцність на стиск, МПа		26,2	25,4	26,4	26,0	27,2	31,1	30,5	22,9
ВЗП – відхід збагачення пегматитів, ВПС – відхід переробки сієнітів; ВПГ – відхід переробки гранітів; ВШГ – відхід шліфування гранітів; ВВТ – відхід видобування туфів; ПШ – паливний шлак ТЕС									
* маси на основі хорольської глини додатково містять 2 мас. % бентоніту (понад 100 %)									

Гранулометричний склад відходів, що входять до складу керамічних мас, поданий в табл. 6.6.

Таблиця 6.6 – Гранулометричний склад дослідних техногенних матеріалів

Назва та джерело утворення відходів	Вміст фракцій, %			
	0,001-0,01 мм	0,01-0,1 мм	0,1-1,0 мм	1,0-3,0 мм
Відходи переробки гранітів ПАО «Головінський граніт» (Житомирська обл.)	10,4	11,6	43,4	24,6
Відходи переробки сієнітів ПАТ «Кальчикський кар'єр» (Донецька обл.)	10,2	25,5	40,6	23,7
Відходи видобування туфів ВАТ «Берестовецький спецкар'єр» (Рівненська обл.)	14,5	28,9	45,7	10,9
Відходи шліфування гранітів ТОВ «КаменіАКАМ» (Дніпропетровська обл.)	84,7	14,3	-	-
Відхід збагачення пегматитів ТОВ «Георесурс» (Полтавська обл.)	23,1	42,9	32,5	1,5
Шлак паливний Зміївська ТЕС (Харківська обл.)	2,3	31,5	45,7	20,5

Дослідження структурно-механічних властивостей клінкерних мас здійснювали з використанням методів фізико-хімічної механіки дисперсних структур. Деформаційні характеристики мас визначали за допомогою пластометру Толстого; оптимальну формувальну вологість встановлювали з використанням пластометру Ребіндера за залежністю пластичної міцності від вологості маси.

Аналіз даних щодо деформаційних характеристик дослідної глинистої сировини встановлено, що глини Шестаківського та Лужківського родовищ належать до «III» типу; Хорольського родовища – до «0» типу, Верхньосируватського родовища – до «IV» типу (рис. 6.1). Враховуючи, що для отримання клінкерної кераміки необхідною умовою є забезпечення високого рівня спікання виробів без ознак високотемпературної деформації, а також зважаючи на неприпустимо вузький інтервал спеченого стану Верхньосируватської глини, для поліпшення її формувальних властивостей до складу шихти як спіснювачі вводили 15 мас. % паливного шлаку (маса 1-1) або 10 мас. % відходів переробки гранітів (маса 1-2). Введення цих відходів завдяки значному вмісту (~ 54-68 %) часточок розміром більше 0,1 мм, забезпечує співвідношення деформаційних характеристик маси,

що відповідає «I» і «II» структурно-механічним типам відповідно (рис. 6.1), а також дозволяє розширити інтервал спеченого стану клінкерної кераміки до 80–90 °С.

Глини Шестаківського та Лужківського родовищ подібні як за випалювальними властивостями, так і за структурно-механічним типом (див. табл. 6.1 і рис. 6.1). Тому для поліпшення формувальної здатності і характеристик спікання клінкерних мас на їх основі до складу сировинних композицій вводили 15 мас. % і 17 мас. % відходів видобування туфів (відповідно маси 2-1 і 3-1) або 18 мас. % і 20 мас. % відходів переробки лужноземельних сіенітів (маси 2-2 і 3-2 відповідно) Це забезпечило оптимальний рівень деформаційних характеристик пластичних мас, які належать до «II» типу, та високий рівень спікання керамічного клінкеру при використанні як основної сировини глин Шестаківського та Лужківського родовищ.

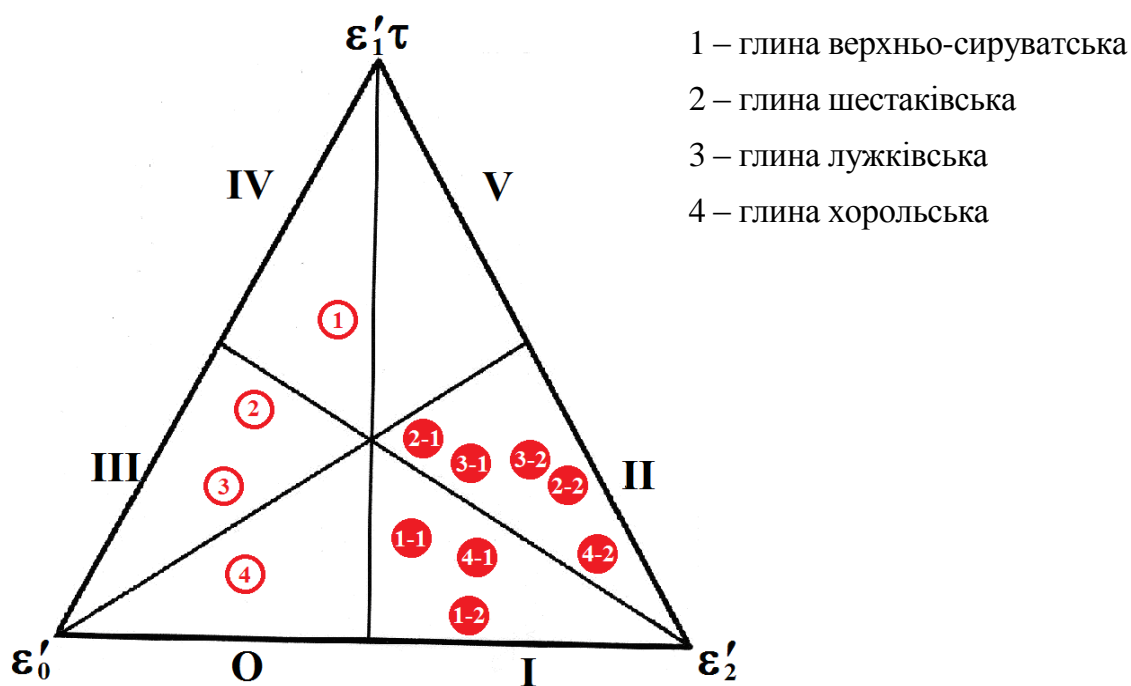


Рисунок 6.1 – Деформаційні характеристики дослідних глин та клінкерних мас (позначення мас відповідає нумерації в табл.6.5 і 6.7)

Для поліпшення формувальних властивостей мас на основі хорольської глини, що належить до «0» типу до шихти як пластифікатор вводили бенто-

ніт в кількості 2 мас. % (понад 100 % на суху речовину), а для інтенсифікації процесів спікання високодисперсних техногенних сировин: 10 мас. % відходів шліфування гранітів (маса 4-1) або 15 мас. % відходів збагачення пегматитів (маса 4-2). Це дозволило покращити формувальну здатність мас завдяки зміні характеру деформацій, які для вказаних мас відповідають «I» і «II» типу відповідно, а також знизити водопоглинання випалених виробів до заданого в технології клінкерної кераміки рівня ($W < 6 \%$). Деформаційні характеристики та структурно-механічні властивості дослідних клінкерних мас представлені в табл. 6.7.

Таблиця 6.7 – Структурно-механічні властивості клінкерних мас

Назва показника	Шифр маси							
	1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2	4-1	4-2
Оптимальна формувальна вологість $W, \%$	22	21	24	23	24	23	22	21
Умовно миттєвий модуль пружності $E_1, \text{МПа}$	18,1	20,8	2,0	2,4	4,9	5,1	19,6	6,6
Модуль еластичності $E_2 \cdot 10^{-6}, \text{Па}$	12,4	17,5	0,74	0,81	0,51	0,55	15,7	0,90
Пластична в'язкість $\eta_1 \cdot 10^{-8}, \text{Па}\cdot\text{с}$	32,2	48,2	34,4	43,2	34,6	20,3	44,5	11,0
Еластичність λ	0,606	0,604	0,667	0,648	0,645	0,633	0,661	0,642
Період дійсної релаксації $\Theta_1, \text{с}$	3892	4020	2600	2660	3330	3371	3877	3930
Умовна статистична границя текучості $P_{k_1} \cdot 10^{-4}, \text{Па}$	6,1	7,4	3,3	3,6	3,8	4,1	6,8	7,0
Пластичність $(P_{k_1} / \eta_1) \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$	2,24	2,07	2,5	2,36	2,61	2,46	2,31	2,10
Структурно-механічний тип	I	I	II	II	II	II	I	II

Аналіз отриманих результатів (рис. 6.1, табл. 6.3) свідчить про те, що розроблені маси за структурно-механічним типом («I» і «II») і властивостями відносяться до водовмісних глинистих дисперсій, що добре формуються методом екструзії [100]. Втім звертає на себе увагу їх висока формувальна вологість, зокрема для мас на основі шестаківської та лужківської глин, які містять підвищену кількість монтморилоніту. Як видно з даних табл. 6.2, для формування якісного напівфабрикату вологість маси має бути підвищена до 23–24 %. Втім, як відомо, за висока вологість маси обумовлює підвищені енерговитрати на сушку напівфабрикатів, а також можливість виникнення дефектів у вигляді сушильних тріщин.

Регулювання формувальних властивостей керамічних мас з урахуванням певних умов екструзування полягає у спрямованій зміні процесу структуроутворення на основі аналізу деформаційних характеристик, що дозволяє зменшити формувальну вологість маси. З-поміж існуючих рішень проблеми зависокої вологості керамічних мас для пластичного формування найбільш ефективним є введення добавок поверхнево-активних речовин, здатних знизити граничну вологість маси на верхній межі її пластичного стану та утворювати на поверхні твердих часток адсорбційний мономолекулярний шар, що підвищує міцність їх зв'язування. В роботах [101] представлені результати дослідження впливу на формувальні властивості полімінеральних глинистих мас промислового технічного продукту «MasterКерам» виробництва Coral GmbH, який призначений для використання у виробництві будівельних матеріалів. Показано позитивний вплив добавки в кількості 0,5-0,75 мас. % (понад 100 %), який полягає у зниженні формувальної вологості мас на 2-3 %, збільшенні зв'язності і пластичної міцності, зменшенні повітряної усадки та підвищенні механічної міцності на 14 %.

На наш погляд, більш доцільним та економічно вигідним є використання поверхнево-активних речовин у вигляді відходів. В якості добавки комплексної дії досліджували відходи нафтопереробки, які є рідкою фракцією нафтошламу, що утворюється при бурінні нафтових свердловин. Відхід є суспензією із щільністю 795 кг/м^3 , до складу якої входить 4 % глини, 40 % нафти і 56 % води.

Аналіз залежності пластичної міцності від вологості мас на основі шестаківської та лужківської глин дозволив визначити граничну вологість, що відповідає пластичній міцності 1 МПа, нижче якої формування виробів методом напівжорсткої екструзії є проблематичним. Залежності пластичної міцності від вологості мас на основі глин Шестаківського та Лужківського родовищ подана на рис. 6.2. Встановлено, що введення на стадії приготування клінкерної маси нафтовідходу в кількості від 1-3 мас. % дозволяє знизити оптимальну формувальну вологість мас на основі вищевказаних глин на 3-4 %. В свою чергу зниження во-

логовмісту мас дозволяє скоротити тривалість сушки, знизити витрати на її проведення та зменшити кількість браку.

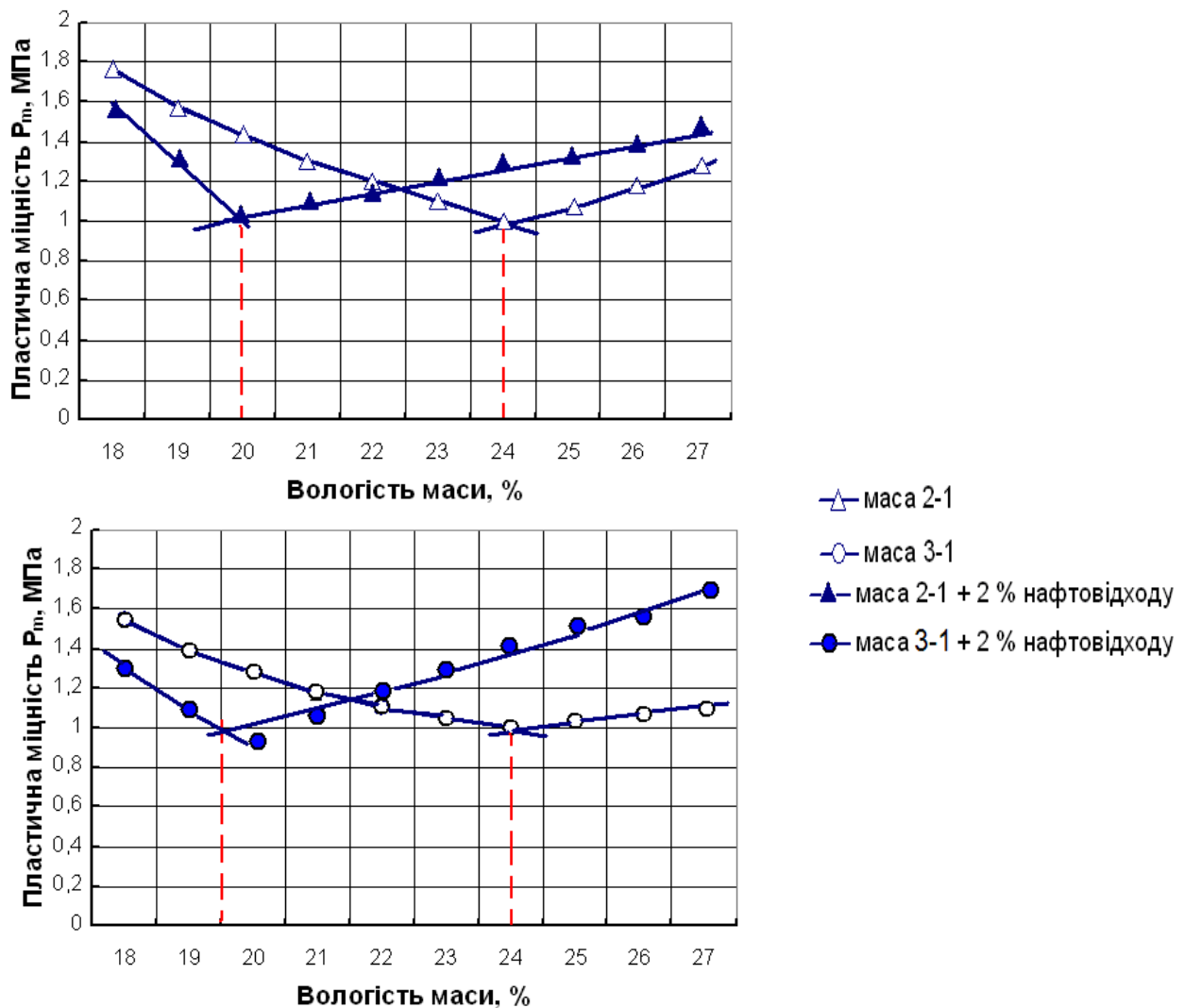


Рисунок 6.2 – Залежності пластичної міцності від вологості клінкерних мас

Техніко-економічна оцінка ефективності наданих рекомендацій показала, що впровадження розробок дозволяє на 30 % знизити кількість браку, підвищити продуктивність виробництва завдяки прискоренню сушки напівфабрикатів і скороченню технологічного циклу виробництва на 5 годин та отримати економію енергоресурсів за рахунок зниження витрат палива (природного газу) з 105 тис. м³ до 86,5 тис. м³ (при продуктивності 30 млн. виробів на рік) [102].

Таким чином, проведені дослідження наочно ілюструють шляхи реалізації резервів ресурсо- та енергоощадження у виробництві клінкерної кераміки. Екс-

периментально підтверджена ефективність технологічних рішень на етапі формування напівфабрикатів з керамічних мас на основі полімінеральних монтморилонітовмісних глин методом напівжорсткої екструзії. Досягнутий технічний ефект забезпечується за рахунок комплексного використання техногенних матеріалів, зокрема, відходів видобування, обробки та збагачення мінеральної сировини (як флюсууючої та армуючої складової мас), а також нафтошлему (в якості поверхнево-активної речовини, що впливає на властивості коагуляційної структури мас, викликаючи зменшення їх формувальної вологості) .

Таким чином, в результаті проведених досліджень розроблено склади мас для отримання клінкерних керамічних виробів широкої кольорової гами на основі низькосортних неспікливих глин і техногенних матеріалів, що виконують роль інтенсифікаторів спікання та фазоутворення. З використанням розроблених рецептур при температурі 1100 °С отримана стінова та дорожна клінкерна цегла з комплексом високих експлуатаційних властивостей. Дослідження фазового складу клінкерних керамічних виробів, випалених в умовах окислювального та відновлювального випалу, у взаємозв'язку з їх хімічним складом та характеристиками колірності дозволили встановити фізико-хімічні закономірності процесів їх кольоро- та фазоутворення.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1 Огороднік І. В. Виробництво керамічного клінкеру в Україні / І. В. Огороднік // Будівельні матеріали та вироби. – 2008. – № 6. – С.31-35.

2 Комарницький І. М. Система організаційно-економічних заходів підвищення конкурентоспроможності вітчизняних будівельних матеріалів на регіональних та європейських ринках / І. М. Комарницький, М. І. Коломієць // Науковий вісник Херсонського державного університету. Сер. Економічні науки. – 2014. – Ч. 3. – Вип. 5. – С. 148–151.

3 Салахов А. М. Снижение энергоемкости керамического производства — путь повышения конкурентоспособности / А. М. Салахов, Г. М. Загидуллина., Р. А. Салахова // Строительные материалы. – 2009. – №4. – С.68–69.

4 Дайнеко Л. В. Перспективи посткризового розвитку вітчизняного ринку будівельних матеріалів / Л. В. Дайнеко, Е. І. Шелудько // Економічний вісник: збірник наукових праць ДВНЗ «Переяслав-Хмельницький державний педагогічний університет ім. Григорія Сковороди. – 2012. – № 18/3. – С.94–100.

5 Вакалова Т. В. Рациональное использование природного и техногенного сырья в керамических технологиях / Т. В. Вакалова, В. М. Погребенков // Строительные материалы.– 2007. – № 4.– С. 45–50.

6 Телющенко И. Ф. Исследование структурообразования и свойств опытных масс системы «глина – некондиционное сырье техногенного происхождения» / И. Ф. Телющенко // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – 2003. – вип. 18. – С. 59–67.

7 Industrial wastes as alternative raw materials to produce eco-friendly fired bricks / [V. Jiménez-Quero, O. T. Maza-Ignacio, J. Guerrero-Paz, K. Campos-Venegas] // Journal of Physics: Conference Series.– 2017.– Vol. 792.– N 1 . – P. 1–6.

8 Массы для клинкерного кирпича на основе сырьевых материалов донецкого бассейна / [Э. С. Цыбулько, В. В. Коледа, Е. В. Алексеев, Е. С. Михайлюта] // Вісник НТУ «ХП»: зб. наук. праць. Темат. вип. : Хімія, хімічна технологія і екологія.– 2009.– № 45.– С. 38–46.

9 Федоренко О. Ю. Технологія, структура та властивості керамічного клінкеру для брукування доріг / О. Ю. Федоренко, М. І. Рищенко, Л. В. Присяжна // Збірник наукових праць УДАЗТ. – Х.: УДАЗТ.– 2013. – С. 172–176.

10 Технологічні принципи отримання клінкеру на основі важкоспівливої глинистої сировини // [Л. В. Присяжна, О. Ю. Федоренко, С. С. Дьяков, А. В. Гопта] // Збірник наукових праць ПАТ „УкрНДІ Вогнетривів ім. А.С. Бережного”. – 2013. – № 113. – С.164–170.

11 Аналіз ринку керамічної цегли та інших стінових матеріалів. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://pro-consulting.ua/ua/issledovanie-rynka/Analiz-rynka-keramicheskogo-kirpicha-i-drugih-stenovyh-materialov-2013-god>

12 Аналіз ринку керамічної цегли України та східної Європи. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://pro-consulting.ua/ua/issledovanie-rynka/analiz-rynka-keramicheskogo-kirpicha-ukrainy-i-vostochnoj-evropy-2016-god>

13 Сайт Державного комітету статистики України. – Режим доступу: <http://www.ukrstat.gov.ua/>

14 Аналіз властивостей та особливості ринку керамічної бруківки в Україні / [І. В. Огороднік, І. Ф. Телющенко, Т. В. Оксамит, Ю. М. Гуленко] // Будівельні матеріали та вироби. – 2016. – № . – С. 50–54.

15 Офіційний сайт ТОВ «Керамейя» [Електронний ресурс].- <https://kerameya.com.ua>.

16 Офіційний сайт ТМ «Євротон» (ПрАТ «Роздільський керамічний завод») [Електронний ресурс].– Режим доступу: <http://www.euroton.com.ua/>

17 Вироби керамічні клінкерні. Технічні умови : ДСТУ Б В.2.7-245: 2010. – [Чинний від 2010-12-16]. – К. : Міністерство регіонального розвитку та будівництва України, 2011. – 31 с. – (Національний стандарт України).

18 Августиник А. И. Керамика: 2-е изд. / А. И. Августиник. – Л.: Стройиздат (Ленинградское отд.), 1975. – 592 с.

19 Будников П. П. Технология керамики и огнеупоров / [П. П. Будников, А. С. Бережной, И. А. Булавин и др.] – М.: Госуд. изд-во лит-ры по строительным материалам, 1950.– 575 с.

20 Химическая технология керамики / под ред. И. Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы». – 2003. – 496 с.

21 Соколов Я. И. Клинкер и его производство / Я. И. Соколов – М.: Издание ГУШОСДОРА, 1937. – 104 с.

22 Будников П. П. Химическая технология керамики и огнеупоров / П. П. Будников, В. Л. Балкевич, А. С. Бережной и др. – М.: Издательство литературы по строительству, 1972. – 552 с.

23 Кривоносова Н. Т. Опыт производства изделий из строительной керамики с использованием местного сырья и отходов промышленности / Н. Т. Кривоносова. – К.: Знание, 1984. – 15 с.

24 Нагибин Г. В. Технология строительной керамики / Г. В. Нагибин. – М.: Высшая школа, 1975. – 280 с.

25 Одержання клінкерної цегли на основі сировинних матеріалів різних регіонів України / [В. В. Коледа, О. С. Михайлюта, Є. В. Алексеев, Е. С. Цибулько] // Хімічна промисловість України. – 2009. – № 1. – С. 20–24.

26 Юшкевич М. О. Технология керамики / М. О. Юшкевич, М. И. Роговой. – М.: Стройиздат, 1969. – 350 с.

27 Канаев В. К. Новая технология строительной керамики / В. К. Канаев. – М.: Стройиздат, 1990. – 278 с.

28 Пащенко А. А. Общая технология силикатов / под ред. А. А. Пащенко – К.: Вища школа, 1983. – 408 с.

29 Рыщенко М. И. Повышение эксплуатационных свойств керамики / Рыщенко М. И., Лисачук Г. В. – Харьков: Изд-во при Харьковском гос. ун-те издательского объединения „Высшая школа”, 1987. – 103 с.

30 Использование отходов переработки горных пород при производстве нерудных строительных материалов / [О. Харо, Н. Левкова, М. Лопатников, Т. Горностаева] // Строительные материалы. – 2003. – № 9. – С. 18–19.

31 Салахов А. М. Введение в современную технологию тугоплавких и силикатных материалов: учеб. пособие / А. М. Салахов. – Казань: КГТУ, 2009. – 300 с.

32 Салахов А. М. Керамика для технологов /А. М. Салахов, Р. А.Салахова – Казань: Изд-во гос. технол. ун-та, 2010. – 232 с.

33 Хоменко О. С. Хімічна технологія кераміки та вогнетривів / О. С. Хоменко, Я. М. Кольцова . – Дніпро: Літограф , 2017. – 197 с.

34 Мінералогічна і технологічна характеристика глинистої сировини північної частини Донецької області / [Л. П. Щукіна, О. Ю. Федоренко, М. І. Рыщенко та ін.] // Вісник НТУ«ХП». – Харків: НТУ «ХП», 2008. – № 39. – С. 68 – 72.

35 Применение палеогеновых глин Харьковского яруса в технологии клинкерных материалов / [М. И. Рыщенко, Е. Ю. Федоренко, Э.С. Цыбулько, и др. // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: ГВУЗ «УДХТУ», 2007. – № 6. – С. 68 – 72.

36 Державний гігієнічний норматив. Норми радіаційної безпеки України: НРБУ-97.– К.: Міністерство охорони здоров'я України, 1998. – 159 с.

37 Коваленко Г. Д. Радиоэкология Украины / Г. Д. Коваленко, К. Г. Рудя. – К. : Киев. ун-т, 2001. – 168 с.

38 Изучение влияния кварц-полевошпатовых песков на спекание глин Центрального Донского месторождения / [В. З. Ковальчук, М. И. Рыщенко, Е. Ю. Федоренко та ін.] // Наукові праці Донецького національного технічного університету. – Донецьк: ДонТУ, 2008. – Вип. 137 (11). – С. 125 – 129.

39 ДСТУ Б В.2.7-60-97. – Сировина глиниста для виробництва керамічних будівельних матеріалів. Класифікація. – Дійсний з 11.03.1997

1. 40 Кузьмина Р. И. Физико-химические свойства дисперсного кремнезёма – опоки / Р. И. Кузьмина, А. В. Кондрашова // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. – 2012. – Т. 12, № 2. – С. 37-40

41 Структурные особенности аморфных диоксидов кремния / [Н. О. Зулумян, А. Р. Исаакян, П. А. Пирумян, А. А. Бегларян]// Журнал физической химии. –2010. – Т. 84. – № 4. – С. 791 – 793.

42 Study of the thermal treatment of SiO₂ aggregate To cite this article / [N. Tahiri, L. Khouchaf, M. Elaattmani et al.] // Global Conference on Polymer and

Composite Materials. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2014. – Vol. 62. – P. 1–8.

43 Уоррел У. Глины и керамическое сырье / У. Уоррелл. – М.: Мир, 1978 г. – 238 стр.

44 Материалы полевошпатовые и кварц-полевошпатовые. Типы, марки, основные параметры: ГОСТ 23034-78. – [Введ. 1978-03-28]. – М.: Гос. ком. СССР по стандартизации, 1978. – 15 с. – (Государственный стандарт СССР).

45 Материалы кварц-полевошпатовые для строительной керамики. Технические условия: ГОСТ 15045-78 [введ. 79-01-01]. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. – 4 с. (Межгосударственный стандарт)

46 Коледа В. В. Щелочные каолины. Комплексные исследования различных месторождений Украины / В. В. Коледа, Е. С. Михайлюта, Т. А. Шевченко // Хімічна промисловість України. – Київ: “ДІА”, 2007. – № 3. – С. 13 – 20.

47 Hinckly D. N. Variability in “crystallinity” values among the kaolin deposits of the Coastal Plain of Georgia and South Carolina / D. N. Hinckly // Glays and Glay Minerals. – Oxford – London – New York – Paris: Pergamon Press, 1963. – № 2 – P. 229 – 235.

48 Ковалев Г. И. Об особенностях каолинов, различающихся по степени кристалличности каолинита / Г. И. Ковалев, Д. И. Левин // Совершенствование технологии производства фарфоро-фаянсовых изделий. – Л.: Стройиздат, 1978. – С. 9.

49 Державний гігієнічний норматив. Норми радіаційної безпеки України: НРБУ-97. – К.: Міністерство охорони здоров'я України, 1998. – 159 с. – (Державні гігієнічні нормативи).

50 Крисюк Э. М. Нормирование радиоактивности строительных материалов / Э. М. Крисюк // Гигиена и санитария. – 1980. – № 12. – С. 32 – 34.

51 Волкова Т. П. Проблемы генезиса и рудоносности Октябрьского массива щелочных пород / Т. П. Волкова // Научные труды НГА. – 2000. – № 4. – С. 9 – 10.

52 Изучение влияния кварц-полевошпатовых песков на спекание глин Центрального Донского месторождения / [В. З. Ковальчук, М.И. Рыщенко,

Е.Ю. Федоренко и др.] // Наукові праці Донецького національного технічного університету. – Донецьк: ДонТУ, 2008. – Вип. 137 (11). – С. 125 – 129.

53 Відходи видобування гірських порід: проблеми ті їх вирішення / [М. І. Рищенко, О. Ю. Федоренко, К. М. Фірсов, Л. О. Міхеєнко] // Сотрудничество для решения проблемы отходов: междунар. конфер., 7-10 апреля 2010г.: тезисы докл. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2010. – С. 47 – 48.

54 Використання відходів збагачення пегматитів в технології керамограніту / [М. І. Рищенко, О. Ю. Федоренко, К. М. Фірсов, Л. О. Міхеєнко] // Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій: між нар. наук.-техн. конф., 27 – 28 травня 2010р.: тези доп. – Харків, НТУ «ХПИ», 2010. – С. 337 – 339.

55 Федоренко Е. Ю. Использование отходов обогащения в технологии дорожного клинкера / Е. Ю. Федоренко, Л. А. Михеенко, В. М. Суховецкая // Сучасні проблеми фізики та хімії на транспорті і в будівництві: всеукр. конфер., 18-20 листопада 2008 р.: тези доп. – Харьков: ХНАДУ, 2008. – С. 3 – 4.

56 Федоренко О. Ю. Технология изготовления клинкерных керамических виробів на основі відходів вуглевидобування / О. Ю. Федоренко // Экология и промышленность. – 2009. – № 1. – С. 46 – 51.

57 Створення ресурсозаощадних технологій керамічних матеріалів з використанням нових видів вітчизняної мінеральної сировини / [Федоренко О. Ю., Цовма В. В., Щукіна Л. П. та ін.] // III всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю, 21-24 вересня 2011 р.: збірник наукових статей. Т 1. – Вінниця: ВНТУ, 2011. – С. 220 – 222.

58 Заварицкий А. Н. Изверженные горные породы / А. Н. Заварицкий.– М.: Изд.-во АН СССР, 1955. – 479 с.

59. Мельничук В. Г. Туфи Волино-Поділля як новий вид мінеральних ресурсів / В. Г. Мельничук, В. В. Матеюк // Проблеми раціонального використання, охорони і відтворення природно-ресурсного потенціалу України. – Чернівці. – 2000. – С. 133–134.

60 Шильцина А. Д. Использование кальцитсодержащих туфов для получения облицовочных керамических плиток / А. Д. Шильцина, В. И. Верещагин // Известия вузов: сб. науч. трудов. Тематический выпуск Строительство, –1999. – № 8. – С. 46–49.

61 Карахиниди С. Г. Керамический кирпич полусухого прессования из местных глин и базальтовой породы / С. Г. Карахиниди // Строительные материалы. – 1991. – № 11.–С. 11-12.

62 Мельничук В. Г. Туфи Волино-Поділля як новий вид мінеральних ресурсів / В. Г. Мельничук, В. В. Матеюк // Проблеми раціонального використання, охорони і відтворення природно-ресурсного потенціалу України. – Чернівці. – 2000. – С. 133-134.

63 Современное состояние проблемы образования и накопления промышленных отходов в Украине / [А. М. Касымов, О. Е. Леонова, Ю. А. Кононов и др.] // Экология и промышленность. – 2007. – № 2. – С. 46 – 51.

64 Булах А. Г. Общая минералогия / А. Г. Булах. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та. – 2002. – 356 с.

65 Відходи видобування гірських порід: проблеми та їх вирішення / [М. І. Рищенко, О. Ю. Федоренко, К. М. Фірсов, Л. О. Міхеєнко] // Сотрудничество для решения проблемы отходов: междунар. конфер., 7-10 апреля 2010г.: тезисы докл. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2010. – С. 47 – 48.

66 Федоренко Е. Ю. Использование отходов обогащения пегматитов в технологии дорожного клинкера / Е. Ю. Федоренко, Л. А. Михеенко, В. М. Суховецкая // Сучасні проблеми фізики та хімії на транспорті і в будівництві: всеукр. конфер., 18-20 листопада 2008 р.: тези доп. – Харьков: ХНАДУ, 2008. – С. 3 – 4.

67 Перспективы использования и применение отходов горнодобывающей промышленности в производстве плотнospеченной строительной керамики / [М. И. Рыщенко, Е. Ю. Федоренко, Л. А. Михеенко, Д. А. Филатов] // Сб. научн. трудов по материалам XVIII междунар. науч.- техн. конф., 7-11 июня 2010г.: текст докл. – Харьков: УГНИИ «УкрВОДГЕО», 2010. – С. 81 – 88.

68 Вторичные материальные ресурсы угольной промышленности. Справочник / гл. ред. А. Е. Юрченко. – М.: Экономика, 1984. – 96 с.

69 Смирнов В. С. Состояние обращения с отходами в Донецкой области / В. С. Смирнов // Регион: проблемы, перспективы». – 2002. – С. 20 – 23.

70 Панов Б. С. К геоэкологии Донецкого каменноугольного бассейна / [Б. С. Панов, О. А. Шевченко, А.М. Дудик, С. Ю. Селяков] // Известия ВУЗов. Серия: Геология и разведка. – 1998. – № 5. – С. 138 – 145.

71 Углеотходы Восточного Донбасса как техногенное минеральное сырье. Обзорная информация / [Коломенский Г. Ю., Гипич Л. В., Коломенская В. Г. и др.]. – М. : "Геоинформцентр", 2002. – 51 с.

72 Федоренко О.Ю. Кам'яно-керамічні матеріали з відходів вугільної промисловості / О.Ю. Федоренко, С.М. Миколаєнко, Л.В. Руденко // Кераміка: наука и жизнь. – 2011. – № 2 (12). – С.10 – 23

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

74 Федоренко О. Ю. Дослідження збагачуваності кварц-польовошпатової сировини України та перспективи її використання [О. Ю. Федоренко // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2012. – № 1/5. – С. 54 – 57.

75 Федоренко О. Ю. Експрес-оцінка технологічних властивостей кварц-польово-шпатових матеріалів в керамічному виробництві / О.Ю. Федоренко, М. А. Чиркіна, К. М. Фірсов // Будівельні матеріали, виробни та санітарна техніка. – 2009. – Вип. 1(31). – С. 48 – 52.

76 Федоренко Е. Ю. Щільноспечена кераміка поліфункціонального призначення з пониженою температурою випалу: дисертація на здобуття ступеню д.т.н.: спец. 05.17.11 – Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів / О. Ю. Федоренко. – Харків, 2012. – 547 с.

77 Мінералогічна і технологічна характеристика глинистої сировини північної частини Донецької області / [Л. П. Щукіна, О. Ю. Федоренко, М. І. Рищенко та ін.] // Вісник НТУ«ХП». – Харків: НТУ «ХП», 2008. – № 39. – С. 68 – 72.

78 Методы окрашивания керамического кирпича / [И. В. Пищ, Г. Н. Масленникова, Гвоздева Н. А. и др.] // Стекло и керамика. – 2007. – № 8. – С.15–18.

79 Альперович И. А. Лицевой керамический кирпич объемного окрашивания в современной архитектуре / И. А. Альперович, А. В. Смирнов // Строительные материалы. – 1990. – № 12. – С. 4 – 6.

80 Федоренко О. Ю. Принципи отримання об'ємнозбарвлених клінкерних будівельних матеріалів / [М. І. Рищенко, О. Ю. Федоренко, В. З. Ковальчук, В. М. Зудіна] // Будівельні матеріали та вироби. – 2009. – № 9(55). – С. 17 – 20.

81 Пат. 30256 Україна, МПК⁷ С04В 7/42. Керамічна маса для отримання клінкерних будівельних виробів / [Рищенко М. І., Щукіна Л. П., Федоренко О. Ю., Фірсов К. М., Зінченко В. О.]; заявник та патентовласник НТУ «ХП». – № u200707132; заявл. 25.06.2007; опубл. 25.02.2008, Бюл. № 4.

82 Федоренко Е. Ю. Технологические аспекты повышения качества клинкерных керамических материалов / Е. Ю. Федоренко, М. И. Рыщенко, Присяжная Л. В. // Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІ вогнетривів ім. А. С. Бережного». – Харків: ПАТ «УкрНДІВ» ім. А.С.Бережного. – 2011. – № 111. – С. 119– 207.

83 Клінкерні керамічні вироби з використанням базальтових туфів / [О. Ю. Федоренко, М. І. Рищенко, Л. В. Присяжна, А. Г. Токарев] // Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного», 2012. – № 112. – С. 238–243.

84 Бобильов С. М. Економіка природокористування / С. М. Бобильов, А.Ш. Ходжаєв. – М: ТЕИС, 1997. – 272 с.

85 Павлов В. Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В. Ф. Павлов. – М. : Стройиздат, 1977. – 256 с.

86 Федоренко Е. Ю. Технологические аспекты повышения качества клинкерных керамических материалов / Е. Ю. Федоренко, М. И. Рыщенко, Л. В. Присяжная // Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІ вогнетривів ім. А.С.Бережного». – Харків: ПАТ «УкрНДІВ» ім. А.С.Бережного. – 2011. – № 111. – С. 119– 207.

87 Применение палеогеновых глин Харьковского яруса в технологии

клинкерных материалов / [М.И. Рыщенко, Е.Ю. Федоренко, Э.С. Цыбулько и др.]
// Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 6. – С. 68–72.

88 Резницкий Л. А. Химическая связь и превращения оксидов / Л. А. Резницкий. – М.:Изд-во МГУ, 1991. – 164 с.

89 Кондратенко В. А. Керамические стеновые материалы: оптимизация их физико-технических свойств и технологических параметров производства / В. А. Кондратенко. – М.: Композит, 2005. – 512 с.

90 Murray H. Applied clay mineralogy: occurrences, processing and application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Septiolit and common Clays / H. Murray. – Amsterdam, the Netherlands: Elsevier, 2007. – 180 p.

91 HTML- кольори у текстово-графічній таблиці з описом та числовими значеннями (у форматі RGB, CMYK) та назвами на російській та англійській мові.–Режим доступу <http://www.kakras.ru/mobile/color-list-names.html>, 23.03.2015.

92 Федоренко О. Ю. Технологія виготовлення клінкерних керамічних виробів на основі відходів вуглевидобування / О. Ю. Федоренко // Экология и промышленность. – 2009. – № 1. – С. 46 – 51.

93 Materials of Output Seminar on Energy Conservation in Ceramic Industry (UNIDO), Japan- Bangladesh-Sri Lanka (1994).

94 Agrafiotis C. Energy saving technologies in the European ceramic sector: A systematic review / C. Agrafiotis, T. D. Tsoutsos // Applied Thermal Engineering. – 2001. – No 21(12). – P.1231-1249/

95 Федоренко О. Ю. Теоретичні принципи отримання щільноспеченої кераміки за умов енергоощадної термообробки / О. Ю. Федоренко // Вісник НТУ«ХП». – Х.: НТУ «ХП», 2012. – № 1. – С. 113 – 117

96 Федоренко Е. Ю. К вопросу о прогнозировании технологических свойств фельдшпатоидных пород в строительном материаловедении / Е. Ю. Федоренко // Керамика: наука и жизнь. – 2008. – № 2. – С. 49 – 57.

97 Федоренко О. Ю. Прогнозна оцінка флюсуєчої здатності сировини для використання в технології клінкерних виробів / О. Ю. Федоренко // Вісник НТУ«ХП». – Харків: НТУ «ХП», 2007. – № 8. – С.107 – 115.

98 Телющенко И. Ф. Современная технология и способы направленного регулирования свойств строительной керамики / И.Ф. Телющенко, В. И. Сай, И. В. Огородник // Строительные материалы и изделия. – 2001. – №5-6 – С.22–23.

99 Рищенко М. І. Структурно-механічні властивості мас для формування керамічних матеріалів методом напівжорсткої екструзії / М. І. Рищенко, О. Ю. Федоренко, О. Я. Пітак // Вісник НТУ “ХПІ. – 2003. – №17. – С.3–7.

100 Круглицкий Н.Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов / Н. Н. Круглицкий. – К.: Наукова думка, 1968.

101 Технологічна цінність промислових хімічних добавок при їх використанні у виробництві будівельної кераміки / [Л. П. Щукіна, Г. В. Лісачук, О. Я. Галушка та ін.] //Збірник наукових праць VI Міжнародної науково-технічної конференції «Новітні шерего- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем» (9-13 вересня, м. Одеса). – Одеса: Екологія. – С. 232–234.

102 Питак О. Я. Применение поверхностно-активных веществ для снижения влажности массы при формовании изделий методом полужесткой экструзии/ О. Я. Питак // Вопросы химии и химической технологии.– 2005.– №6. – С.96–98.

Наукове видання

ФЕДОРЕНКО Олена Юріївна
ЩУКІНА Людмила Павлівна
РИЩЕНКО Михайло Іванович
ПРИСЯЖНА Лариса Василівна

КЛІНКЕРНІ КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПРИРОДНОЇ
І ТЕХНОГЕННОЇ СИРОВИНИ УКРАЇНИ

Монографія

Роботу до видання рекомендував проф. Циганков О.В.

План 2018 р., поз. 151.

Підп. до друку 02.11.2018 р. Формат 60 90/16.
Папір офсетний. Друк цифровий
Гарнітура Times. Умов. друк. арк. 10,4. Наклад 100 прим.
Зам. № 507342 Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ «ХПІ»
61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2
Свідоцтво про держреєстрацію ДК № 5478 від 21.08.2017 р.

Надруковано у ТОВ «Планета Прінт»
Свідоцтво № 2480000000079553 від 16.05.2007
6100 м. Харків, вул. Багалія, 16
planetaprint @ ukr.net