

УДК 666.7:622.7:017

**И. А. Левицкий, О. Н. Хоружик**

Белорусский государственный технологический университет

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ ПОЛИКОМПОНЕНТНОЙ  
СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ  
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

Приведены результаты исследований процессов спекания сырьевой композиции на основе местного минерального сырья, включающего глину тугоплавкую, глину легкоплавкую, суглинок и гранитоидные отсеvy.

Установлена зависимость свойств изделий от изменения массового содержания компонентов и оксидного состава исходного сырья, определены оптимальные температурные режимы обжига с целью формирования кристаллических фаз, обеспечивающих требуемые показатели физико-механических свойств образцов. Полученные образцы при температуре обжига 1120°C обладают следующими свойствами: водопоглощение – 3,6–6,0%; морозостойкость – 150–175 циклов и механическая прочность при изгибе – 6,4–14,5 МПа, при сжатии – 72,0–115,8 МПа. Помимо требуемых свойств все образцы характеризуются равномерной окраской от коричнево-оранжевого до шоколадно-коричневого цвета. Эти показатели предопределяют получение в исследованной системе сырьевых материалов плотносспекшихся изделий – клинкерного кирпича и фасонных изделий.

**Ключевые слова:** клинкерный кирпич, суглинки, гранитоидные отсеvy, механическая прочность, водопоглощение, спекание.

**I. A. Levitskiy, O. N. Khoruzhik**

Belarusian State Technological University

**STUDY OF CLINKERING OF POLYCOMPONENT RAW MIXTURE USING  
THE MINERALS AVAILABLE IN THE REPUBLIC OF BELARUS**

This study gives the results of a research into clinkering of raw mixture using local minerals including high-melting clay, low-melting clay, loam and granitoidal screenings.

Furthermore, this study determines the dependence of product properties on variation of weight content of components and oxide composition of the feed materials, and the optimum temperature conditions of burning to form crystalline phase ensuring the required physical and mechanical properties of samples. The samples obtained at the burning temperature of 1120°C have the following properties: water adsorption is 3.6–6.0%; resistance to frost is 150–175 cycles, and mechanical strength under bending is 6.4–14.5 MPa, under compression –72.0–115.8 MPa. Besides these required properties, the samples show uniform dyeing from brown-orange to chocolate-brown color. These characteristics predetermine the production of vitrified ware based on the studied minerals – clinker and shaped products.

**Key words:** clinker, loam, granitoidal screenings, mechanical strength, water adsorption, clinkering.

**Введение.** В настоящее время на белорусском рынке строительных материалов доминирует клинкерная керамика (кирпич и фасонные изделия), импортируемая из Польши и Германии. За последние годы объем ввезенного в Беларусь клинкера вырос более чем в 3 раза.

Клинкерный кирпич – керамический материал, обожженный до полного спекания черепка без признаков пережога и деформации, отличающийся высокой механической прочностью, плотностью и морозостойкостью.

Республика Беларусь имеет высокую потребность в собственном производстве данного вида изделий в связи с высокими темпами роста строительства объектов гражданского и промышленного назначения, реконструкцией

исторических и культурных памятников архитектуры.

В зависимости от области применения клинкерный кирпич подразделяют на два класса: А – для укладки фундаментов, стен, для кладки и облицовки стен в гидротехнических сооружениях, для тротуаров и отмосток; Б – для кладки и облицовки стен зданий и сооружений.

Класс кирпича устанавливается по показателям водопоглощения, морозостойкости, плотности черепка и марке по механической прочности (марку устанавливают по значениям пределов прочности при сжатии и изгибе).

В этой связи в республике интенсивно проводится поиск источников сырьевых материалов для производства этого вида изделий [1].

Осуществляется детальный анализ месторождений местного минерального сырья Республики Беларусь с целью максимального импортозамещения и ресурсосбережения.

Целью исследований является синтез керамических плотнеспекшихся масс на основе поликомпонентной сырьевой смеси, включающей глинистую составляющую, представленную сырьем различного химико-минерального состава, и гранитоидных отсевов – отходов камнедробления.

**Основная часть.** Как известно, минеральный и гранулометрический состав глин, а также их количественное соотношение оказывает непосредственное влияние на физико-химические свойства образцов изделий. В связи с этим исследование проводилось в многокомпонентной системе сырьевых материалов, состоящей из смеси полиминеральных глин и суглинка. При обжиге использованы мелкозернистые (фракция менее 1,0 мм) гранитоидные отсевы, которые на первоначальном этапе процесса обжига выполняют роль отошителя, а при максимальной температуре – роль плавня, обеспечивая в сочетании с глинистыми компонентами формирование значительного количества жидкой фазы.

В качестве сырьевых материалов применялось в основном сырье Республики Беларусь. Так, в качестве глинистой составляющей использовали тугоплавкую глину месторождения «Городное» Брестской области и суглинки месторождения «Фаниполь» Минской области, а также добавку импортируемой из России глины месторождения «Большая Карповка» (Липецкая область, Россия) марки БК-0.

В составе масс, как уже отмечалось выше, использовались также гранитоидные отсевы – отходы камнедробления гранитов Микашевичского месторождения Брестской области, образующиеся на РУП «Гранит». Усредненный химический состав исходных компонентов, применяемых при синтезе керамических масс, приведен в табл. 1.

Исследованная система компонентов включала, %\*: глину месторождения «Городное» в количестве 5–20; суглинок месторождения «Фаниполь» – 40–55; гранитоидные отсевы указанной выше фракции – 20–40. Шаг варьи-

рования компонентов составил 5%. Глина марки БК-0 вводилась во все составы в количестве 10% для улучшения сушильных свойств образцов и повышения их степени спекания.

Интервал содержания компонентов сравнительно широкой области позволяет проследить закономерность процессов спекания в зависимости от количественного содержания его составляющих с целью выбора области составов для получения керамических плотнеспекшихся масс. Исследуемая область составов представлена на рис. 1.



Рис. 1. Область исследуемых составов в системе глина месторождения «Городное» – суглинок месторождения «Фаниполь» – гранитоидные отсевы – глина БК-0

Глина месторождения «Городное» относится к тугоплавкому глинистому сырью. Основными минералами, входящими в ее состав, являются каолинит, монтмориллонит, иллит, а также смешанослойные образования. Содержание частиц фракции менее 0,001 мм составляет 49,1–56,7%. Огнеупорность глины – 1410°C, интервал спекания – 150–200°C. Число пластичности сырья составляет 21,5–23,2. Глина является среднепластичной, среднетемпературного спекания, полукислотной.

Таблица 1

Усредненный химический состав исходных компонентов, используемых при синтезе

Наименование сырья	Оксиды и их содержание, %								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	TiO <sub>2</sub>	п.п.п
Глина месторождения «Городное»	64,78	17,97	5,65	0,17	1,07	0,92	1,28	0,96	7,20
Глина марки БК-0 месторождения «Большая Карповка»	69,84	17,40	3,89	0,09	0,43	0,09	0,14	1,53	6,59
Суглинки месторождения «Фаниполь»	79,58	9,32	2,45	0,74	1,56	1,30	1,32	0,61	3,12
Гранитоидные отсевы	61,64	14,86	8,94	3,41	2,52	3,32	4,38	0,93	–

\* Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание (мас. %).

Суглинки месторождения «Фаниполь» представляют собой рыхлую, комковатую породу. Сырье относится к группе со средним содержанием включений, по размеру включений – к группе с включением железистых и кварцевых минералов, по содержанию тонкой фракции – к группе грубодисперсного глинистого сырья, по огнеупорности – к группе тугоплавкого сырья. Число пластичности сырья составляет 5–9, огнеупорность – 1400–1460°С. Глинистое вещество имеет полиминеральный состав и является неоднородной смесью гидрослюда и каолинита. Присутствует значительное количество включений кварца – суглинки характеризуются запесоченностью.

Отсевы камнедробления, используемые в работе, характеризуются следующим гранулометрическим составом (остатки на ситах в процентах): № 09 – 3,2; № 063 – 7,2; № 0,25 – 2,8; № 0,1 – 26,2; прошедшие через сито № 0,1 – 40,6. Главными порообразующими минералами гранитоидов данного месторождения являются плагиоклаз (олигоклаз-андезит), щелочной полевой шпат, кварц, небольшие включения биотита и каолинита, единичные зерна эпидота и амфибола.

Глина месторождения «Большая Карповка» марки БК-0 относится к легкоплавкой, светлорыжевато-коричневого цвета. Минералогический состав глины характеризуется наличием каолинита (48–53%), кварца (35–38%), сидерита (1–3%), анатаза (2–3%). Содержание фракции менее 0,01 мм составляет 45–51%.

Отличительной особенностью и критерием при выборе глины марки БК-0 являлись низкие значения усадки при сушке. Для всех составов исследуемой системы данное сырье использовалось в одинаковом количестве как постоянная составляющая.

С целью изучения поведения исследуемых глинистых компонентов при выбранных температурах обжига определено водопоглощение образцов, полученных из глинистых пород, в соответствии с ГОСТ 2121.4–81.

Зависимость водопоглощения образцов от температуры обжига приведена на рис. 2.

Анализ данных, приведенных на рис. 2, показывает, что для образцов из тугоплавкой глины месторождения «Городное» характерно наибольшее снижение водопоглощения в интервале температур 1000–1100°С, минимальное значение водопоглощения характерно именно в данном интервале и составляет 5,6–9,7%. В то же время при увеличении температуры обжига до 1150–1200°С водопоглощение глины увеличивается, что обусловлено процессами частичного вспучивания.

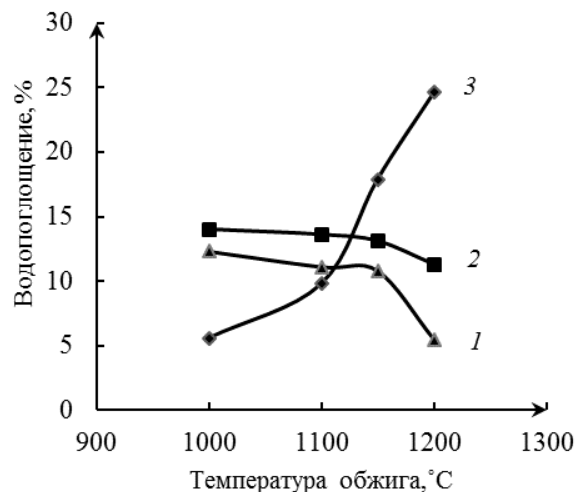


Рис. 2. Зависимость водопоглощения образцов, полученных из суглинка месторождения «Фаниполь» (1), глины месторождения «Большая Карповка» БК-0 (2) и глины месторождения «Городное» (3), от температуры обжига

Для образцов, полученных из суглинков «Фаниполь» и глины марки БК-0, характерен близкий по характеру процесс спекания: с повышением температуры обжига наблюдается плавное уменьшение значения водопоглощения. По сравнению с глиной месторождения «Городное» суглинки «Фаниполь» и глина БК-0 характеризуются большей степенью спекания при максимальной температуре обжига, о чем свидетельствуют полученные значения водопоглощения.

Следует отметить, что незначительное снижение показателей водопоглощения для глины «Большая Карповка» марки БК-0 (14,0–11,3) и суглинков «Фаниполь» (12,3–5,5) в температурном интервале 1000–1150°С может быть связано с запесоченностью, величина которой составляет 16,2–18,5% и 9,3–11,2% соответственно.

Таким образом, проведенные исследования позволили сделать вывод, что использование данных видов сырья в совокупности может быть эффективным в температурном диапазоне 1050–1150°С, поскольку в этом интервале отмечается наиболее активное спекание исходных сырьевых материалов. Необходимо учитывать, что использование глины месторождения «Городное» при относительно низких температурах вызывает ее вспучивание, что позволяет судить о ее использовании в ограниченном диапазоне температур.

В результате выбора компонентов изучаемой системы и области исследования произведен синтез керамических образцов. Все сырьевые составляющие предварительно высушивали до влажности не более 1% и измельчали до

прохождения через сито № 1 (51 отв./см<sup>2</sup>). Увлажненную до 17–19% формовочную массу подвергали вылеживанию в течение 7 сут, а затем, после тщательного промина, формовали образцы для проведения исследований. Сушку образцов вели в сушильном шкафу при температуре 105–110°C в течение 6 ч. Обжиг производили в интервале температур 1050–1120°C с выдержкой при максимальной температуре 1050, 1070 и 1120°C в течение 1 ч 45 мин. Продолжительность обжига составила 24 ч.

Обожженные образцы имели равномерную окраску от коричнево-оранжевого до шоколадно-коричневого цвета, которая обусловлена присутствием в массах оксидов железа. Признаки деформации и других дефектов образцов отсутствовали.

Исследование физико-химических свойств образцов проводили в соответствии с требованиями СТБ 1787–2007 «Кирпич керамический клинкерный. Технические условия». Термический анализ исследованных шихт выполняли на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы NETZSCH (Германия) в интервале температур 25–1200°C в нейтральной среде с погрешностью ±1°C.

Фазовый состав образцов проводили на установке D8 ADVANCE Bruker (Германия).

Структура керамических образцов исследовали с помощью сканирующего микроскопа JSM-5610 (Япония).

Результаты исследования физико-химических свойств керамических образцов приведены в табл. 2. При температуре обжига 1050°C значения водопоглощения и механической прочности образцов не соответствовали требованиям, предъявляемым к клинкерному кирпичу, и эти показатели не анализируются.

Как следует из табл. 2, значения общей усадки образцов при температуре обжига 1070 и 1120°C составляют 4,4–7,5% и они законо-

мерно повышаются с увеличением температуры термообработки.

Значения водопоглощения образцов, обожженных при 1070 и 1120°C, составляют 3,6–8,7% и закономерно снижаются при увеличении температуры обжига (рис. 3).

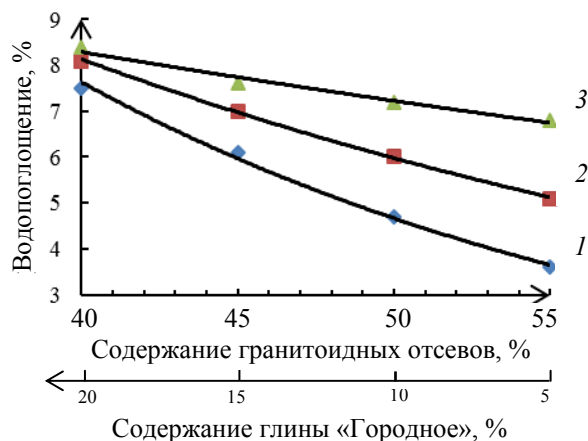


Рис. 3. Зависимость водопоглощения образцов от содержания гранитоидных отсеков, введенных взамен глины месторождения «Городное», при температуре обжига 1120°C и постоянном содержании суглинков месторождения «Фаниполь» 1 – 45%; 2 – 50%; 3 – 55%

Плотность образцов находится в интервале  $(2,12–2,48) \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> и также закономерно повышается с увеличением температуры обжига.

Столь высокие показатели основных физико-химических свойств образцов достигаются в результате процессов жидкофазного спекания, обеспечивающих формирование плотной структуры.

Следует отметить, что повышение температуры обжига значительно влияет на пористость изделий, снижение которой прямо пропорционально уменьшению значения водопоглощения и уплотнению черепка изделий.

Таблица 2

#### Показатели физико-химических свойств обожженных керамических образцов

Наименование показателей	Значения физико-химических свойств образцов, обожженных при температуре обжига, °C			
	1050	1070	1120	
Усадка общая, %	3,6–5,5	4,4–6,0	6,0–7,5	
Водопоглощение, %	4,4–10,7	3,8–8,7	3,6–7,4	
Механическая прочность, МПа	при сжатии	40,0–48,1	72–115,8	49,7–90,5
	при изгибе	5,2–6,4	9,0–14,5	6,4–12,0
Морозостойкость, циклы	75–100	150–175	150–175	
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	$(2,06–2,10) \cdot 10^3$	$(2,15–2,48) \cdot 10^3$	$(2,12–2,2) \cdot 10^3$	
Открытая пористость, %	–	10,6–18,3	4,8–16,5	
Истираемость, г/см <sup>2</sup>	–	0,4–0,7	0,2–0,5	
Удельная эффективная активность естественных радионуклидов, Бк/кг	–	170–175	170–203	

С увеличением температуры обжига от 1070 до 1120°C показатели физико-химических свойств повышаются вследствие более полного спекания черепка и сближения частиц под действием сил поверхностного натяжения образующегося расплава. В процессе обжига, по мере повышения температуры, происходит постепенное нарастание количества расплава, уплотнение материала и увеличение усадки.

Расчеты химического состава показали, что область оптимальных составов масс отвечает следующему содержанию составляющих оксидов, %:  $\text{SiO}_2$  – 63,1–67,8;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 15,2–17,8; сумма оксидов щелочных и щелочноземельных металлов ( $\text{RO} + \text{R}_2\text{O}$ ) – 5,5–6,5 и сумма  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  – 5,2–7,1.

Указанное соотношение оксидов обеспечивает формирование плотносспекшейся структуры клинкерного кирпича. Данная область отвечает требуемым значениям физико-химических свойств образцов, а интервалы содержания компонентов близки к полученным в работе [2].

Отмечено, что в значительной степени окраска образцов обусловлена количеством суглинков, которые вызывают наиболее существенное ее усиление.

Показатели механической прочности образцов при сжатии и изгибе коррелируют со степенью спекания, и их значения составляют соответственно 6,4–14,5 МПа и 49,7–115,0 при температурах обжига 1070 и 1120°C.

Установлено, что соотношение оксидов  $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{RO}(\text{CaO} + \text{MgO}) + \text{R}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  для оптимальной области составов равно 6,0–6,1. Графическая зависимость водопоглощения образцов от указанного выше соотношения оксидов приведена на рис. 4.

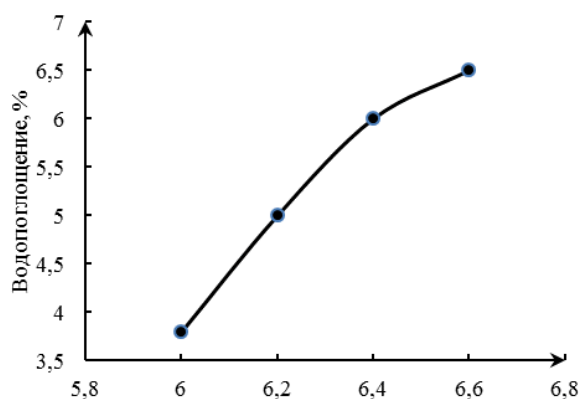


Рис. 4. Зависимость водопоглощения образцов от соотношения составляющих оксидов

При повышении содержания оксидов железа и титана наблюдается образование легкоплавких эвтектик с составляющими компонентами

массы, что приводит к повышению количества формируемой жидкой фазы, образцы при этом проявляют способность к вспучиванию и остекловыванию.

Увеличение количества  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  свыше оптимального значения не отвечает требованиям к водопоглощению образцов, что может быть причиной объемного полиморфизма свободного кварца, присутствующего в глинистом сырье в виде крупнозернистых включений.

Рентгенофазовым анализом установлено наличие кристаллических фаз муллита, анортита и  $\alpha$ -кварца. Наличие развитого гало на рентгенограммах образцов указывает на образование значительного количества стекловидной фазы.

Повышение температуры обжига до 1120°C стимулирует образование муллита, количество которого прямо пропорционально увеличению прочностных характеристик образцов. Вместе с тем соединения кремнезема, щелочных и щелочноземельных металлов образуют стекловидную фазу, которая оказывает цементирующее действие между частицами и позволяет формировать прочный каркас.

Проведенный термический анализ сырьевых композиций исследуемых керамических масс позволил установить, что при нагревании наблюдается идентичность их поведения.

Глубокий эндотермический эффект в области температур 395–544°C связан с дегидратацией каолинита, присутствующего в глинистых минералах. Кроме того, четко фиксируется эндотермический эффект с минимумом при 573°C, отвечающий модификационным превращениям  $\alpha$ -кварца в  $\beta$ -модификацию. Экзотермические эффекты в интервале температур 1095–1115°C связаны с кристаллизационными процессами и зависят от количества введенных гранитоидных отсеков. Рост их содержания обуславливает понижение температуры формирования кристаллических образований, очевидно, за счет их формирования из расплава.

Структура образцов керамического черепка характеризуется наличием пор небольшого размера, составляющего от 20 до 80 мкм, образованных вследствие выгорания органических примесей и разложения карбонатсодержащих составляющих, а также перехода в расплав зерен полевых шпатов. Микроструктура образцов представлена различными кристаллическими образованиями с четко различающимися зернами кварца разной дисперсности, а также оплавленными зернами полевых шпатов и кварца.

Границы зерен полевых шпатов и кварца трещиноваты, что свидетельствует об их изменении под действием образующегося расплава.

**Заключение.** Таким образом, в результате исследования процессов спекания поликомпо-

нентной сырьевой смеси, включающей глину тугоплавкую месторождения «Городное», суглинок месторождения «Фаниполь», легкоплавкую глину марки БК-0 месторождения «Большая Карповка» и гранитоидные отсеvy фракции менее 1,0 мм, получены лабораторные образцы, обладающие предъявляемыми к клинкерному

кирпичу свойствами. Температура обжига образцов составляла  $(1120 \pm 10)^\circ\text{C}$  с выдержкой при максимальной температуре 2 ч.

Определяющим фактором является соотношение оксидов  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{RO}(\text{CaO} + \text{MgO}) + \text{R}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ , которое для оптимальной области составов равно 6,0–6,1.

### Литература

1. Получение клинкерного кирпича на основе минерального сырья Республики Беларусь / И. В. Пищ [и др.] // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. 2017. № 4. С. 90–98.

2. Технологические особенности производства клинкерного кирпича / В. В. Коледа [и др.] // Стекло и керамика. 2009. № 4. С. 17–20.

### References

1. Pishch I. V., Biryuk V. A., Klimosh Yu. A., Popov R. Yu., Mikulich T. N. Production of clinker brick on the basis of mineral raw materials of the Republic of Belarus. *Izvestiya Natsional'noy akademii nauk Belarusi. Seriya khimicheskikh nauk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series], 2017, no. 4, pp. 90–98 (In Russian).

2. Koleda V. V., Mikhailyuta E. S., Alekseev E. V., Tsybul'ko E. S. Process features of clinker production. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2009, no. 4, pp. 17–20 (In Russian).

### Информация об авторах

**Левицкий Иван Адамович** – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220026, г. Минск,

ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: levitskii@belstu.by

**Хоружик Ольга Николаевна** – аспирант кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220026, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). Инженер 1-й категории группы главных инженеров проекта ОАО «Белгорхимпром» (220029, г. Минск, пр-т Машерова 17, Республика Беларусь). E-mail: ohoruzhik@bmci.by

### Information about the authors

**Levitskiy Ivan Adamovich** – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220026, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: levitskii@belstu.by

**Khoruzhik Olga Nikolaevna** – PhD student, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220026, Minsk, Republic of Belarus). Engineer of the 1st category of the Project Chief Engineer Group in Joint-Stock Company «Belgorkhimprom». (17, Masherova Ave., 220029, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ohoruzhik@bmci.by

Поступила 18.05.2018