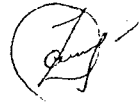


На правах рукописи



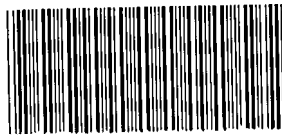
**БОГДАНОВ АНДРЕЙ НИКОЛАЕВИЧ**

**МОДИФИКАЦИЯ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ  
ДОБАВКАМИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТЕНОВОЙ КЕРАМИКИ**

**Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**



**005566960**

**8 АПР 2015**

**Казань – 2015**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный архитектурно-строительный университет»

Научный руководитель                      доктор технических наук, профессор  
**Абдрахманова Ляйля Абдулловна**

Официальные оппоненты:                      **Лесовик Валерий Станиславович**  
доктор технических наук, профессор  
ФГБОУ ВПО «Белгородский государствен-  
ный технологический университет им. В.Г.  
Шухова», кафедра строительного материа-  
ловедения, изделий и конструкций,  
заведующий кафедрой

**Гаркави Михаил Саулович**  
доктор технических наук, профессор  
ЗАО «УРАЛ-ОМЕГА», (г. Магнитогорск)  
заместитель главного инженера по науке и  
инновациям

Ведущая организация:                      ФГБОУ ВПО «Самарский государственный  
архитектурно-строительный университет»

Защита состоится 18 мая 2015 года в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.077.01 на базе Казанского государственного архитектурно-строительного университета по адресу: 420043, г. Казань, ул. Зеленая, 1, КГАСУ, ауд. 3-203 (зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Казанского государственного архитектурно-строительного университета и на сайте <http://www.diss.kgasu.ru/>.

Автореферат разослан «25» 03 2015 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Абдрахманова Ляйля Абдулловна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы:** Одним из лучших представителей экологически чистых материалов, применяемых в строительстве на протяжении более тысячи лет, является керамический кирпич. Здания, возведенные из керамического кирпича, обладают энерго- и ресурсосберегающими свойствами, обеспечивая комфортные условия для проживания, снижая затраты на обслуживание и содержание.

В результате анализа развития промышленного производства строительной керамики последних лет необходимо отметить бурный рост отрасли и интенсивное строительство кирпичных заводов, выпускающих стеновую керамику, в том числе, лицевую, декоративную и «теплую керамику», пластическим способом формования. Например, только подотрасль производства керамического кирпича Республики Татарстан располагает 24 действующими заводами и цехами общей мощностью 620 млн.штук усл.кирпича в год. Выпуск качественного кирпича налажен на следующих предприятиях Республики: ЗАО «Клюкер» мощностью 60 млн. шт. усл. кирпича в год; ООО «Винербергер Куркачи» мощностью 150 млн. шт. усл. кирпича в год по выпуску «теплой керамики», ЗАО «Керамик» по выпуску лицевого кирпича мощностью 90 млн. шт. усл. кирпича в год, ЗАО «Стройсервис» мощностью 60 мл. шт. усл. кирпича в год и др.

В современных условиях, при хорошей технической обеспеченности, выходит на первый план и становится одной из основных проблем, которую приходится решать на практике, качество исходного глинистого сырья. В особенности это касается стеновой керамики, где массовое применение получили малопластичные, высокочувствительные к сушке глинистые суглинки, имеющие широкое распространение, но плохо подходящие для выпуска качественных кирпичных изделий. Использование подобного сырья зачастую приводит к повышению количества брака, основная масса, которого образуется на этапе сушки сырья: это образование сушильных трещин и посечек, а также половняка, связанного с особенностями формования многопустотных изделий. Предварительное вылеживание глины в конусах, а также ее механическая активация, размол и измельчение на этапе массоподготовки не достаточны для получения качественного глинистого сырья, поэтому глинистая масса подвергается модификации, в основном высокопластичными глинами, запасы которых не велики и не повсеместны. Для улучшения, в первую очередь, технологических и сушильных свойств малопластичного высокочувствительного к сушке глинистого сырья актуально применение взамен высококачественных глин продукции малотоннажной строительной химии, в частности поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Для получения керамики объемного окрашивания светлых тонов на основе красножгущегося высокожелезистого сырья находят применение карбонатсодержащие добавки, в том числе с вовлечением в оборот техногенных отходов. Однако, достичь при этом устойчивых светлых тонов на практике не удастся. Данная проблема может быть решена применением для модификации полифункциональных добавок сложного вещественного состава.

Диссертационная работа выполнялась в рамках проекта по государственному заданию в сфере научной деятельности по заданию Минобрнауки РФ №

7.1955.2014/К «Разработка научно-технологических основ малотоннажной строительной химии – как отрасли строительной индустрии России (эффективной отрасли национальной экономики России)» (2014-2016 г.г.).

**Цель работы** - модификация малопластичных и чувствительных к сушке суглинков полифункциональными добавками для достижения качественного улучшения эксплуатационных свойств стеновых керамических изделий. В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

1. анализ химического и минерального состава глин для экспериментально-теоретического обоснования использования их в рецептурах глинистой шихты и прогнозирования свойств керамического черепка, установление оптимальных соотношений оксидов для создания различной стеновой керамической продукции;

2. установление закономерностей получения лицевой керамики светлых тонов из красножгущихся глин путем модификации карбонатсодержащим органоминеральным техногенным отходом;

3. оценка пластифицирующего и структурирующего влияния ПАВ разного химического строения на формовочные и сушильные свойства глинистого сырья;

4. изучение влияния пластифицирующих добавок на состояние воды в глинистом сырье, оценка их влияния на процессы набухания и седиментации глинистых частиц в воде;

5. разработка керамических материалов на основе выбора оптимальных по природе, концентрации и способам совмещения полифункциональных модификаторов с глинистым сырьем;

6. опытно-промышленная апробация рекомендаций по созданию высокоэффективных керамических материалов.

#### **Научная новизна работы:**

• Установлено полифункциональное действие продукта утилизации нефтешламов (ПУН) в составе глинистой массы (от 5 до 30 масс.%) в качестве отощителя (наличие в составе кварца), отбеливателя (наличие в составе кальцита) и выгорающей добавки (наличие в составе органической компоненты). Выявлено, что осветляющее действие карбонатов в составе красножгущихся глин усиливается за счет выгорания высокомолекулярных парафиновых фракций и снижения образования при обжиге красящего минерала гематита до 2 и менее процентов.

• Показано, что снижение молекулярной подвижности воды в присутствии ПАВ приводит к изменению вязкости и устойчивости глинистых суспензии, а именно, модификация глинистой суспензии лигносульфонатом увеличивает текучесть суспензии (на 30%) и седиментационную устойчивость в сравнении с поликарбоксилатами, повышающими вязкость (на 100%) и снижающими стабильность суспензии.

• Поверхностно-активные вещества в глине, помимо пластифицирующего действия, приводят к одновременному росту усадки (на 30%) и снижению потери влажности (до 50%) на начальных этапах сушки и, тем самым, обуславливают однородность структуры сырья по всему объему. В отощенных глинах выявлено увеличение критического влагосодержания с 14 до 22%.

### **Практическая значимость работы:**

1. Разработан керамический материал на основе красножгущихся глин светлых тонов при содержании кальцийсодержащего отхода ПУН (в количестве до 30 масс.%), рекомендованный в качестве керамического утеплителя ( $\lambda \leq 0,107$  Вт/мК), а также для замены декоративных природных каменных материалов, схожих по цветовой гамме и структуре.

2. Созданы рецептуры стеновой керамики с применением в небольших количествах до (0,01%) ПАВ в составе малопластичных, отощенных минеральными добавками глин взамен традиционных рецептур с использованием в качестве корректирующего компонента качественного высокопластичного сырья. Рост прочности на сжатие при этом составил 76%. Прочность при изгибе при введении 0,01% ЛСТ возросла на 135% в сравнении с исходными данными, а в сравнении с образцом, модифицированным добавкой высокопластичной глины – на 23%.

3. Достигнуто качественное улучшение внешнего вида керамических изделий наряду с уменьшением их себестоимости. Разработаны рецептуры, содержащие ПАВ, позволившие поднять марку серийных кирпичных изделий после обжига с М100 до М175.

**Реализация работы:** Разработанные составы прошли опытно-промышленную апробацию на предприятии, выпускающем полнотелый кирпич ОАО «Чебоксарский завод строительных материалов» и на заводе ЗАО «Клюкер». Корректирование шихты ПАВ для выпуска полнотелого кирпича привело к уменьшению его себестоимости на 9,1%, а уменьшение времени сушки позволило увеличить объем выпуска с экономическим эффектом в 11,71%. Результаты работы используются в учебном процессе в рамках дисциплин «Технология керамических материалов и изделий», «Добыча и подготовка сырья для производства строительной керамики».

**Достоверность** результатов, научных выводов и рекомендаций диссертационной работы обеспечиваются большим объемом экспериментальных данных, полученных современными методами исследований (электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, дифференциально-сканирующая калориметрия, рентгенофазовый, энергодисперсионный, дифференциально-термический анализы, импульсный метод ЯМР), коррелицией экспериментальных результатов, полученных разными независимыми методами испытаний и исследований.

**Апробация работы и публикации.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на: ежегодных республиканских научно-технических конференциях КазГАСУ (Казань, 2011 - 2014); II Международной конференции: "Глины, глинистые минералы и слоистые материалы" (СМЛМ-2013 г. Санкт-Петербург); XIV Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы строительства и строительной индустрии» (г. Тула, 2013); IX Международной молодежной научной конференции «Тинчуринские чтения» (г. Казань, 2014); Юбилейной международной научно-практической конференции, посвященной 60-летию БГУ им. В.Г. Шухова "Наукоемкие технологии и инновации (XXI научные чтения) (Белгород, 2014); Всероссийской научной конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Москва-Казань-Йошкар-Ола-

Уфа, 2014); Третьей международной конференции стран СНГ «Золь-гель-2014» (Иваново, 2014).

По теме диссертации опубликовано 3 научные работы в журналах, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий ВАК, одна научная работа в журнале, входящим в базу цитирования Scopus. Подана заявка на патент: «Модифицированная легкоплавкая глинистая масса» №2014123337 от 06.06.2014).

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка литературы из 154 наименований и приложений. Работа изложена на 206 страницах машинописного текста, включает 52 таблицы, 45 рисунков.

**Первая глава** содержит сведения об актуальности работы. Сделан обзор рынка стеновой керамики на примере Республики Татарстан. Проанализированы эксплуатационные преимущества и технологические сложности выпуска грубой керамики. Обозначены пути модификации с целью улучшения качества исходного глинистого сырья. Аналитический обзор по основным направлениям научных исследований приведен в соответствующих экспериментальных главах работы.

**Вторая глава** содержит характеристику объектов и методов исследований. Дана характеристика 10 видов глин и модификаторов. Описана подготовка образцов для испытаний способом пластического формования (методами ручной набивки массы в формы и экструзии без применения вакуума), а также способом шликерного литья. Для решения поставленных задач использованы методы: электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, дифференциально-сканирующей калориметрии, рентгенофазового, энергодисперсионного, дифференциально-термического анализов, импульсного метода ЯМР и др.

**В третьей главе** приведен аналитический обзор методов окрашивания керамического черепка. Обоснован выбор глин различных месторождений для создания керамики светлых тонов с учетом их химического и минерального составов. Теоретически обоснован и экспериментально подтвержден выбор продукта утилизации нефтешламов (ПУН) в качестве осветляющего агента. Исследованы пластические и сушильные свойства глинистой массы, а также послеобжиговые свойства керамики, содержащей ПУН в количестве до 50% по массе. Показано полифункциональное действие ПУН в качестве отошающей, осветляющей и выгорающей добавки. Предложены различные направления использования модифицированной ПУН керамики.

**В четвертой главе** приведен аналитический обзор, касающийся взаимодействия и поведения воды в глинистой массе, рассмотрены теории сушки глины, как капиллярно-пористого коллоидного тела. Обоснован выбор полифункциональных модификаторов – поверхностно-активных веществ (ПАВ): лигносульфоната технического (ЛСТ), а также ПАВ фирм «Arkema» и «Movecreate», исходя из их химического строения и основных закономерностей взаимодействия в системе вода-глина в процессе сушки. Экспериментальная часть главы содержит исследования взаимодействия глинистой массы и керамического черепка при модификации ПАВами. Рассмотрено взаимодействие водных растворов ПАВ и глинистых частиц. Определены оптимальные концентрации ПАВ. Оценено влияние ПАВ на изменения сушильных свойств глинистого сырья. Установлены зависимости между

сушильными и послеобжиговыми свойствами керамики. Рассмотрены различные способы введения добавок в глинистую шихту.

**Пятая глава** содержит рекомендации, полученные при модификации глинистого сырья добавками различного назначения, оказывающими полифункциональное действие, представлены результаты практической реализации работы и дана оценка технико-экономической эффективности применения добавок.

**Приложения** содержат: описание заявки на изобретение «Модифицированная легкоплавкая глинистая масса», акты опытно-промышленной апробации.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. Абдрахмановой Л.А., заведующему кафедрой ТСМИК, д.т.н. Хозину В.Г. и к.т.н. Женжурист И.А. за консультативную помощь при выполнении работы. Автор также выражает признательность сотрудникам кафедр ТСМИК и физики КазГАСУ, КНИТУ-КХТИ, ИОФХ АН РТ, ЦНИИгеолнеруд, оказавшим помощь при выполнении экспериментальных исследований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первоочередной задачей в диссертационной работе является получение керамики светлых тонов из красножгущихся глин с вовлечением в состав сырьевой базы техногенных отходов. На практике подобная задача решается применением глин с содержанием  $Fe_2O_3$  менее 2%, либо мергелистых глин с высоким содержанием карбонатов кальция  $CaCO_3$  (содержание кальцита до 50%). Предшествующий анализ механизма осветления красножгущихся глин карбонатсодержащими добавками позволил выдвинуть предположение, что усилить их осветляющий эффект можно используя сложные по вещественному составу карбонаты, в частности, содержащие органические компоненты.

Основная сложность применения мергелистого сырья для выпуска стеновых лицевого изделий светлых тонов заключается в невыдержанности состава глин в массе карьера, в связи с чем изучалось изменение химического состава пород на различных уступах месторождений и возможности их модификации.

Анализ химического и минерального состава, установление критериев для прогнозирования свойств керамических материалов был осуществлен на примере 10 видов глин и суглинков пяти месторождений Республики Татарстан, Чувашии и Марий Эл, классифицирующихся как легкоплавкое (огнеупорность менее  $1350^\circ C$ ) бентонитовое полиминеральное глинистое сырье (полукислое и кислое).

Диаграмма Августинника (рис.1) характеризует, в основном, все исследуемое глинистое сырье как кирпичное. Практически все глины относятся к малопластичным чувствительным к сушке суглинкам, кроме мергелей 2 и 3-го уступов Тузи-Чурицкого месторождения Республики Чувашия, которые относятся к высокопластичным глинам. Данные мергели сложены, в основном, смешаннослойным иллит-сметтитом (29%) и кальцитом (29%). Они, на первый взгляд, подходят для получения керамики объемного окрашивания светлых тонов ( $CaO / Fe_2O_3$  от 3,22 до 6,12), т.к. условием получения черепка светлых тонов считается соотношение  $CaO/Fe_2O_3$  более четырех.

- × Ключищенское
- △ Яушское 1 уступ
- △ Яушское 2 уступ
- Яушское 3 уступ
- Красноармейское 1 уступ
- Красноармейское 2 уступ
- ▽ Туви-Чуриновское 1 уступ
- ★ Туви-Чуриновское 2 уступ
- † Туви-Чуриновское 3 уступ
- ◇ Ондурганское

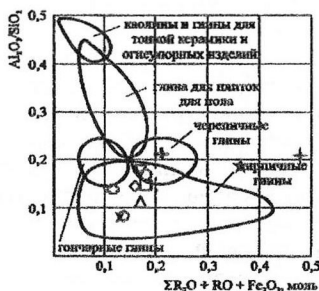


Рис 1. Диаграмма Августиника

Однако, даже при условии высокого соотношения оксидов  $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  удовлетворительный набор цветовой гаммы черепка получен не был, а высокое содержание карбонатов приводило к образованию во время обжига черной сердцевины и дутиков.

Попытка введения в глинистую шихту полукислых красножгущихся глин Красноармейского месторождения (основной глинистый минерал смешаннослойный иллит-сметит 17-26%) в количестве до 25% и кварцевого песка до 15% улучшило сушильные и обжиговые свойства, но цвет черепка варьировался только от розово-желтого до морковного.

Исследованные красножгущиеся глины показали высокую прочность керамического черепка. Поэтому была предпринята попытка осветления керамического черепка на их основе модификацией карбонатсодержащим отходом - продуктом утилизации нефтемасел («Порошок минеральный ПУН» ТУ 5716-004-11085815-2000), представляющим собой минеральный порошок, полученный переработкой нефтешлама, взятого из шламонакопителей из нижнего (донного) слоя, с применением негашеной извести. Это - порошкообразные минеральные частицы с адсорбированной на поверхности органической компонентой (до 10%). Выбор ПУН был обоснован его многотоннажностью, высоким содержанием  $\text{CaO}$  (27,95%), наличием в минеральной составляющей глинистых минералов (сметит, слюда, хлорит до 20%), кальциевых минералов: кальцит (12%) и портландит (23 - 26%), плавней (полевые шпаты 4%), а также наличием в составе высокомолекулярных парафиновых фракций, способных выгорать при высокотемпературном обжиге, препятствуя тем самым, вследствие реакции восстановления трехвалентного оксида железа, кристаллизации гематита.

Сравнительная модификация глинистого сырья проведена на суглинках двух месторождений, характеризующихся наличием практически идентичных глинистых минералов и примесей, но отличающихся по химическому составу. Глина Яушского месторождения содержит более чем в 2 раза оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  по сравнению с Ключищенской. Органическая добавка вводилась в состав глиняной массы в количестве до 50 масс.% в виде тонкомолотого порошка со степенью дисперсности  $28900 \text{ см}^2/\text{гр}$ .

Были выявлены его сильные отошающие свойства. Наблюдаемое значительное снижение усадочных деформаций (воздушной усадки) (табл. 1) и коробления сырца при сушке, являющихся следствием частичного связывания воды портлан-

дитом, входящим в минеральную часть ПУН, еще на этапе массоподготовки и формования, оказывает положительное влияние на внешний вид образцов после обжига. Образцы из модифицированной шихты отличает четкая геометрия и отсутствие сушильных трещин. Однако, такая модификация привела к существенному ухудшению пластических свойств и снижению связности глинистой шихты. Изменение сушильных и пластических свойств глинистой шихты видно из данных рис. 2 и 3.



Рис. 2. Влияние ПУН на чувствительность к сушке



*Таблица 1. Влияние ПУН на воздушную усадку сырца*

Содержание ПУН, %	Воздушная усадка, %			
	Глина Яушского месторождения			Глина Ключищенского месторождения
	1 уступ	2 уступ	3 уступ	
0	9,97	9,03	10,90	7,43
5	4,67	4,51	—	—
10	3,73	4,77	5,27	5,87
15	3,43	4,3	—	—
20	2,23	2,89	3,3	5,33
30	2,15	0,36	2,23	4,33

Рис. 3. Влияние ПУН на число пластичности глины

Цветовая гамма модифицированного черепка представлена на рис. 4. Осветление образцов для двух видов глин, различающихся двукратным содержанием красящего оксида, почти равноценно. На степень осветления оказало влияние наличие органической составляющей ПУН, что было подтверждено сравнением результатов при модификации глин минеральной частью ПУН после экстрагирования его органической части. Цветность и степень светлоты образцов (рис. 4), усредненные по поверхности и проанализированные в системах RGB и CIELAB (табл. 2), при кажущемся визуальном сходстве, показали большую степень осветления для керамики на основе красножгутих глин Яушского месторождения (с большим содержанием  $Fe_2O_3$  в исходной глине).

Анализ минеральной структуры образцов керамики выявил присутствие в образцах из Ключищенской глины большой доли рентгеноаморфной фазы (до 33%). При увеличении ПУН в составе шихты, содержание гематита во всех случаях снижается (рис. 5). Обнаружено появление минерала диопсида и увеличение содержания геленита. Максимум формирования полевых шпатов отмечается при введении ПУН в количестве 25%.

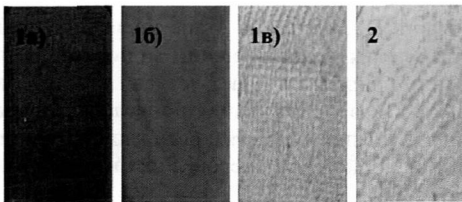


Рис.4. Фрагменты черепка после обжига при температуре 1100°C:

- 1) Ключищенская глина:  
 а) исходная глина;  
 б) глина, модифицированная 50% ПУН после экстрагирования;  
 в) глина, модифицированная 50% ПУН;  
 2) Яушская глина, модифицированная 50% ПУН

Таблица 2. Анализ степени осветления образцов в системах RGB и CIELAB

Цветовая система	Образец			
	1а	1б	1в	2
R	123,5	160	200	224,4
G	26,5	75,4	159	181,2
B	0	31,2	120	140,2
L*	23,761	42,247	68,338	76,643
a*	40,336	32,245	9,941	10,083
b*	38,809	41,015	26,126	26,797

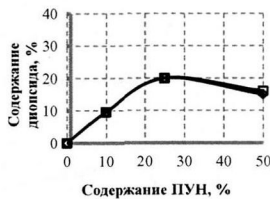
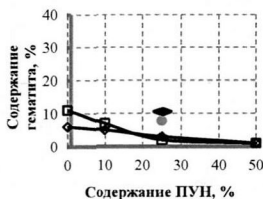
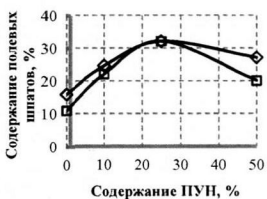


Рис. 5. Содержание минералов в черепке при модификации глин ПУН после обжига (1100°C)  
 • – в присутствии ПУН после экстрагирования ◀ – в присутствии доломита  
 □ Яушская 2 уступ; ◇ Ключищенская

Из результатов энергодисперсионного анализа (табл.3) следует, что структурообразование при обжиге идет по-разному для двух видов глин. При модификации Яушской глины наблюдается снижение содержания элемента Fe в 2 раза, то есть, несмотря на большее количество Fe в обожженном черепке исходной глины, введение ПУН ведет к практически одинаковым количествам Fe в образцах на основе двух видов глин.

Таблица 3 Результаты энергодисперсионного анализа керамического черепка

Содержание элементов, %	на основе Ключищенской глины	
	на основе Ключищенской глины + 25 % ПУН	на основе Яушской глины + 25 % ПУН
Ca	0,44	12,16
Fe	2,39	2,44
Si	24,14	14,92
	на основе Яушской глины	
Ca	0,55	9,23
Fe	5,70	2,66
Si	17,59	13,95

В пересчете элементного состава на содержание оксидов CaO и SiO<sub>2</sub> следует, что соотношение CaO:SiO<sub>2</sub> во много раз меньше в черепке из немодифицированной глины, чем из карбонатсодержащей смеси, что и объясняет обнаруженное снижение механической прочности при модификации. Оптический и электронно-

микроскопический анализы показали, что для модифицированных образцов характерна развитая пористая структура. Разработанный материал может быть рекомендован (табл.4) для применения в качестве керамического утеплителя, не уступающего по свойствам керамике, созданной методом пенообразования, например пенодиатомитовой, и для замены природных декоративных каменных материалов, например туфа или ракушечника, схожих по цветовой гамме.

Таблица 4. Сравнительные характеристики материалов

Показатель	ТУФ (ГОСТ 9479-98)	Пенодиатомитовая и диатомитовая керамика (ГОСТ 2694-78)	Модифицированная ПУН (30%) керамика
Плотность кг/м <sup>3</sup>	Не нормируется	350 - 500	1175
Коэффициент теплопроводности при 25 <sup>o</sup> C $\lambda$ , Вт/(м*С))	Не нормируется	0,072 – 0,085	0,107
Предел прочности при сжатии, МПа	10	6 – 9	8
Температурная линейная усадка, %	-	1,5 – 2 (900 <sup>o</sup> C)	3,17 (1100 <sup>o</sup> C)

Для промышленной апробации необходимо было адаптировать способ пластического формования под глинистую шихту, отощенную 30% ПУН, значительно потерявшую свою связность и пластические свойства. Анализ литературных источников показал, что глины для увеличения пластичности модифицировали суперпластификаторами Литопласт-М, С-3, СП-1 совместно с углеродными нанотрубками (УНТ), а так же водной дисперсией МУНТ + КМЦ (карбоксиметилцеллюлоза). Было отмечено улучшение эксплуатационных свойств: прочности и морозостойкости. Действительно, ведение С-3 в сильноотощенную высококальциевым отходом шихту позволило повысить число пластичности, например, для отощенной 30% ПУН глины Яушского месторождения с 6 до 9, обеспечив удовлетворительную формуемость состава.

Вода в глинах выполняет роль временного пластификатора. Изменяя состояние воды, возможно направленное изменение пластических и формовочных свойств глинистой массы. Поэтому, предполагалось, что молекулы ПАВ, взаимодействующие с молекулами воды, должны оказать пластифицирующее и одновременно структурирующее действие на глинистую систему на этапе приготовления шихты, формования и в процессе сушки. В нашей технологии выбран способ подготовки глиняной массы нормальной формовочной влажности растворами различных ПАВ (0,01– 5%).

Выбор анниоактивных ПАВ обоснован особенностями поведения глинистых частиц, несущих на поверхности, преимущественно, отрицательный заряд. В слабощелочных водных средах, создаваемых ПАВами, возможна перезарядка на сколах и боковых поверхностях частиц, с образованием разноименно заряженных (гетеропотенциальных) участков, по которым может идти адсорбция молекул ПАВ из водных растворов. Из всего многообразия анниоактивных ПАВ для исследований были отобраны ЛСТ (лигносульфонат технический) и два ПАВ производства фирм «Arkema» (Франция) и «Movecreate» (Италия), соответственно. Основу этих

ПАВ составляет привитой сополимер акрилового поликарбоксилата и полиэтиленгликоля, стабилизированный хлоридом натрия. «Arkema» представлена 40%-ным водным раствором, допированным 0,1% МУНТ. Товарный вид «Movecreate» – сухой порошок. Анализ их структуры методом ИК спектроскопии, показал, что основное отличие заключается в содержании боковых цепей привитого простого полиэфира (меньшая длина прививок или меньшая частота прививки в составе молекулы «Movecreate») (интенсивность полосы при  $1080\text{см}^{-1}$ ).

Введение ПАВ в малых дозах (0,01%) позволило значительно улучшить пластические свойства масс, особенно, отощенных кварцевым песком. Помимо прогнозируемого улучшения внешнего вида керамических изделий подобная модификация привела к росту сырьевой прочности до 9% (характеризует связывающую способность) и существенному упрочнению черепка после обжига. В качестве примера приведены (табл.5) результаты модификации глины Ключищенского месторождения, причем показатели модифицированного черепка удалось приблизить к показателям черепка из шихты, в состав которой вводилась высокопластичная (Салмановская) глина с числом пластичности 25.

Выявлены различия в смачиваемости глинистых и песчаных частиц растворами ПАВ, свидетельствующие о том, что адсорбция молекул ПАВ на поверхности глинистых частиц преобладает над адсорбцией ПАВ на поверхность частиц кварцевого песка.

Введение пластификаторов позволило снизить нормальную формовочную влажность глинистой шихты. Часть воды из раствора ПАВ при затворении глины переходит в разряд свободной. На практике для снижения порообразования при сушке на соответствующее количество высвобождаемой воды можно уменьшать формовочную влажность, что в результате способствует упрочнению черепка. Но для выявления природы упрочнения материала, все лабораторные образцы для исследований формовались с одинаковой влажностью.

Таблица 5. Оценка влияния пластификаторов на свойства образцов из Ключищенской глины

Состав шихты, % (глина / песок / 0,01 ПАВ)	Число пластичности	Плотность <sup>3</sup> сырца, кг/м	Плотность <sup>3</sup> черепка, кг/м	Общая усадка, %	Прочность на сжатие, МПа
<b>80% Ключищенская + 20% Салмановская</b>	<b>18</b>	<b>2086</b>	<b>1802</b>	<b>10,5</b>	<b>26,9</b>
100 / - / -	14	1999	1803	10,8	16,0
100 / - / Arkema	15	2003	1809	8,6	16,4
100 / - / Movecreate	16	2038	1838	10,2	23,9
100 / - / ЛСТ	13	2053	1836	9,4	23,9
85 / 15 / -	6	2018	1819	9,8	10,8
85 / 15 / Arkema	15	2004	1818	6,6	18,4
85 / 15 / Movecreate	16	2056	1855	8,5	26,3
85 / 15 / ЛСТ	13	2033	1843	7,1	19,2

Модификация ЛСТ привела к увеличению текучести шликера (табл.6), причем концентрация ЛСТ практически не оказала влияния на текучесть. Поликарбоксилаты, наоборот, значительно понизили текучесть суспензии, вязкость кото-

рой с течением времени возрастала и при больших концентрациях вплоть до прекращения течения.

Оказалось, что увеличивают текучесть глинистой суспензии те ПАВ, которые в большей степени снижают подвижность молекул воды, что следует из данных измерения вязкости растворов ПАВ и ЯМР-исследований. Выявлен эффект снижения подвижности воды в присутствии ПАВ, причем в присутствии ЛСТ более, чем в 3 раза по сравнению с гиперпластификаторами (рис. 6.).

Таблица 6. Влияние ПАВ на условную вязкость суспензии

Глина	Количество ПАВ, %	Условная вязкость, сек	Условная вязкость, (через 30 минут), сек
Ячужская 2 уступ	-	21	23
	0,01 Arkema	23	25
	0,01 Movecreate	23	27
	0,01 ЛСТ	16	16
	0,1 Arkema	41	нет истечения
	0,1 Movecreate	28	нет истечения
	0,1 ЛСТ	17	18

Различия в скорости седиментации и приращения размеров частиц дисперсной фазы для исходной и модифицированных глинистых суспензий показаны в табл.7. Средние размеры глинистых частиц модифицированных суспензий с течением времени изменялись незначительно, но при этом отмечался рост приращения объема нижнего слоя суспензии после ее расслаивания. В присутствии поликарбоксилатов этот эффект сопровождается снижением седиментационной устойчивости, обусловленным возможностью агрегирования дисперсной фазы за счет образования межмолекулярных водородных связей в боковых цепях молекул ПАВ. В присутствии ЛСТ наблюдается более высокая сохраняемость суспензии.

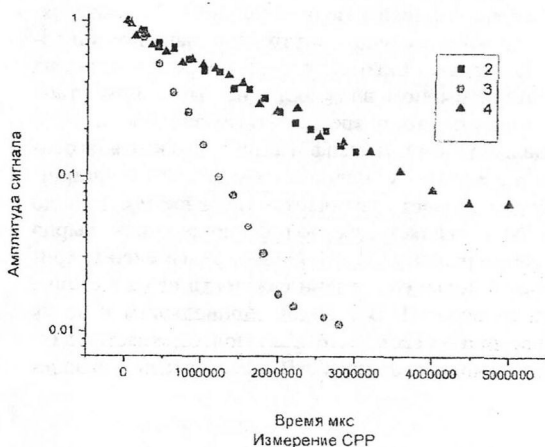


Рис. 6. Сигналы ЯМР при измерении скорости CPP (спин-решеточной релаксации  $T_1$ ) 5%-ных водных растворов ПАВ:  
2 – Arkema;  
3 – ЛСТ;  
4 – Movecreate

Таблица 7. Свойства глинистых суспензий

Вид суспензии (50 глина + 50 вода)		Размер частиц, мкм/приращение при набухании, %	Время хранения суспензий			Время рас- слоения, мин	Время полной седиментации, мин
			исх	24 часа	5 суток		
Яруское 2 уступ	Исходная глина	ср размер частиц	12,67	13,44	17,63	10	745
		приращение	0	0	20		
	"+" 0,01% ЛСТ	ср размер частиц	11,21	12,01	12,92	40	7300
		приращение	0	0	30		
	"+" 0,01% Movecreate	ср размер частиц	10,52	13,11	13,76	2	412
		приращение	0	30	40		
	"+" 0,01% Arkema	ср размер частиц	12,78	11,16	14,47	5	512
		приращение	0	30	45		

Модификаторы, которые проявили наибольшую устойчивость глинистых суспензий, были опробованы при получении керамических образцов, подготовленных шликерным способом. К таковым относятся ЛСТ и наномодификатор неорганической природы – алюмогель, стабилизированный уксусной кислотой, действие которого основано на изменении межплоскостного расстояния в алюмосиликатах. Однако, оказалось, что после обжига упрочняющий эффект за счет влияния добавок выражен не столь значительно, как при пластическом способе подготовки шихты.

Выявленные различия в зависимостях поведения воды при модификации глин ПАВами отразились на основных параметрах, характеризующих процессы сушки. Выявлено улучшение сушильных свойств, количественно выраженное в снижении чувствительности к сушке.

Влияние ПАВ на кинетику сушки сырца прослеживается на зависимостях остаточной влажности от времени сушки и на кривых Биготта, отражающих изменение усадки при потере влажности (рис. 7 и 8). На кривых сушки сырца при модификации отмечается снижение скорости сушки в первом периоде. Это позволяет сырцу, в период возрастающей усадки и растущих внутренних напряжений сохнуть в более «мягких» условиях. На кривых Биготта отмечается рост усадки, на фоне снижения интенсивности потери сырцом влажности на начальном этапе сушки, определяемой ростом эластичности капилляров с оптимизацией капиллярно-пористой структуры сырца. В дальнейшем интенсификация снижения влагосодержания сырца уже не оказывает влияния на усадочные явления, что ограничивает развитие сушильных деформаций. А рост критической влажности с 14% до 22% для отощенной глины (табл.8) позволяет для модифицированного сырца раньше переходить к более «жесткому» режиму сушки. Подобное изменение критической влажности свидетельствует о большей степени связности воды в сырце, что обусловлено взаимодействием молекул ПАВ с водой, приводящим к росту эластичности системы глинистая частица – песок. Этот факт подтверждается данными, полученными при предварительном введении ПАВ в отощитель – кварцевый песок (табл.9).



Рис. 7. Кривые сушки и Биготта для неотощенной глины 2-го уступа Яуиской глины

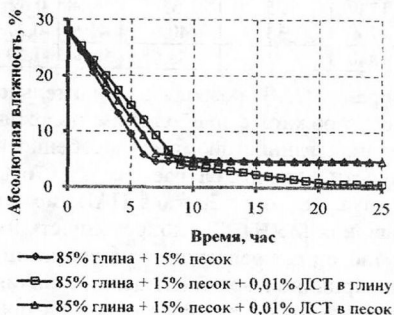


Рис. 8. Кривые сушки и Биготта для отощенной глины 2-го уступа Яуиского месторождения

Кривые Биготта (рис. 7 и 8) описываются экспоненциальной зависимостью величины усадки от потери влажности, отражающей переходные процессы от неустойчивого «влажного» состояния в устойчивое «высушенное»:

$$A(W) = W \cdot (1 - e^{-x \cdot W}), \text{ где}$$

$A(W)$  – функция усадки от потери влажности, %;  $W$  – потеря сырцом влажности, %;  $x$  – коэффициент, учитывающий влияние ПАВ на глинистую массу, определяющий скорость переходного процесса, в течение которого развиваются сушильные деформации и зависящий от сушильных свойств глин.

Физический смысл зависимости отражает ответную реакцию системы по изменению геометрических размеров на сообщаемое телу количество влаги под действием внешних параметров (температура, влажность).

Таблица 8. Критическая влажность для глинистой массы 2 уступа Яуиского месторождения

Критическая влажность, %					
Неотощенная глинистая масса			Глинистая масса после отощения 15% песка		
Исходная глина	+0,01% Arkema	+0,01% ЛСТ	Исходная глина	+0,01% Arkema	+0,01% ЛСТ
19	20	20	14	22	20

Таблица 9. Влияние способа введения ПАВ на эксплуатационные свойства черепка глины 2-го уступа Яушского месторождения, обожженного при 1000°С

Способ введения ПАВ	Содержание глины/песок, %	Содержание ПАВ сверх масс, 0,01%	Средняя усадка, %		Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>		Минимальное значение прочности на сжатие, МПа	Средняя прочность на сжатие, МПа	Дисперсия распределения	Асимметрия отклонения
			сырец	черепок	сырец	черепок				
Введение в глину	100/0	-	9,9	11	1690	1680	33	35,7	15,73	1,44
	85/15	-	5,9	10,6	1870	1790	24	30,4	52,92	0,82
	85/15	Movecreate	6,6	10,6	1810	1740	22	33,9	48,19	-0,73
	85/15	ЛСТ	6,2	11,8	1890	1770	37	34	32	0,56
	85/15	Arkema	7,2	11,8	1800	1790	40	42,4	14,04	1,22
Введение в песок	85/15	Movecreate	6,4	10,6	1820	1730	25	35	66,68	0,62
	85/15	ЛСТ	5,9	11,4	1940	1760	33	40,6	45,6	-0,27
	85/15	Arkema	6	11,8	1850	1840	41	53,6	50,04	-1,29

Модификация глинистой массы растворами ПАВ позволяет значительно улучшить прочностные свойства черепка после обжига с наибольшим положительным эффектом при модификации отощенной глинистой массы, особенно в присутствии ПАВ фирмы Arkema. Рост прочности в данном случае составил 76%. Высокий эффект повышения прочности черепка, помимо действия ПАВ, может быть объяснен и вкладом специфического влияния МУНТ. Теплопроводность их достигает – 2 000 – 10 000 Вт/(м\*К), что во много раз превосходит теплопроводность керамики. Возможно, они могут быть причиной возникающего различия температурного баланса внутри модифицированного и исходного образцов при одинаковых режимах обжига. Электронные микроснимки показывают, что не все нанотрубки сгорают при обжиге (рис. 9) вследствие препятствия доступа кислорода во внутрь черепка при обжиге.

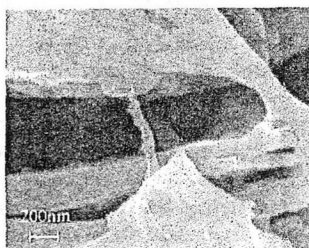
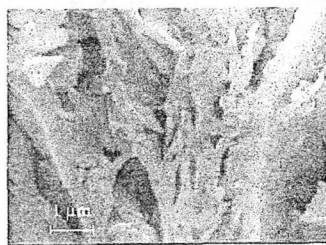


Рис. 9. Электронные микроснимки модифицированного черепка после обжига при температуре 1000°С

Это отражается на результатах кристаллообразования при обжиге исходного и модифицированного образцов. Так, в немодифицированном образце идентифицируется образование крупных ромбовидных кристаллов правильной формы, в то время как в модифицированном образце наблюдается формирование мелких оплавленных кристаллов округлой формы (Рис. 10).

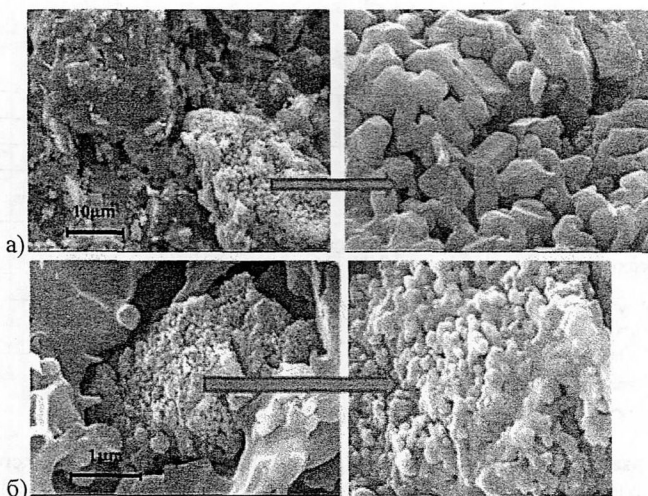


Рис. 10. Электронные микроснимки черепка, обожженного при  $1000^{\circ}\text{C}$  из глины 2-го уступа Яушского месторождения

а) немодифицированной;  
 б) модифицированной 5% ПАВ фирмы Arkema.

Выявленные закономерности позволяют выдвинуть предположение, что молекулы ПАВ, адсорбирующиеся на поверхности дисперсной фазы и стенках капиллярных пор, приводят к росту эластичности капиллярно-пористой структуры сырца, снижая внутренние напряжения, вызываемые неравномерностью подвода воды из внутренних слоев сырца и ее удалением с поверхности, имеющих место при сушке глинистого сырца. Таким образом, модификация глинистых масс ПАВ различной природы позволяет улучшить не только формовочные, но и сушильные свойства глинистой массы, уменьшив трещинообразование и коробление сырца при сушке, что, в конечном счете, приводит к повышению физико-технических параметров керамики после обжига.

Разработанные составы прошли опытно-промышленную апробацию на предприятии, выпускающем полнотелый кирпич ОАО «Чебоксарский завод строительных материалов» (Республики Чувашия) и лабораторно-промышленные испытания на заводе ЗАО «Клюкер».

Результатом испытаний стало улучшение поверхности кирпича после модификации с уменьшением количества сушильных трещин и посечек, увеличение марочности кирпичной продукции с М100 до М175 при применении ПАВ на основе поликарбоксилатов (табл. 10 и 11). Результаты модификации глин ЛСТ позволяют значительно повысить технические свойства кирпича и получить экономический эффект от модификации глинистой шихты 9%, а с учетом 5% роста выпуска продукции на уровне 12%.

Таблица 10. Характеристики серийного кирпича (тем-ра сушки  $70^{\circ}\text{C}$ , время сушки 72 часа)

№ п/п	Вес, г	Плотность $\text{кг/м}^3$	$R_{\text{изг}}$ , МПа	$R_{\text{изг-ср.}}$ , МПа	$R_{\text{сж}}$ , МПа	$R_{\text{сж-ср.}}$ , МПа	Марка
1	3250	1692	1,75	2,22	14,0	15,87	М100
2	3280	1735	2,17		-		
3	3270	1688	2,35		14,0		
4	3440	1763	2,18		17,3		
5	3290	1713	2,54		17,6		

Таблица 11. Характеристики модифицированного кирпича  
(тем-ра сушки 70°С, время сушки 72 часа)

Показатели	Серийный кирпич	Arkema 0,01%	Movecreate 0,01%	ЛСТ 0,3%
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Получение серийного кирпича невозможно	1828	1731	1800
R <sub>изг-ср.</sub> , МПа		3,14	2,42	2,43
R <sub>сж-ср.</sub> , МПа		25,84	15,22	27,47
Марка		M175	M100	M100

(тем-ра сушки 60°С, время сушки 72 часа)

Показатели	Серийный кирпич	Arkema 0,01%	Movecreate 0,01%	ЛСТ 0,3%
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Получение серийного кирпича невозможно	1806	1809	1813
R <sub>изг-ср.</sub> , МПа		2,70	2,52	2,16
R <sub>сж-ср.</sub> , МПа		26,77	24,88	23,36
Марка		M125	M125	-

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. На основе анализа литературных данных предложена и подтверждена экспериментально эффективность модификации глинистой массы полифункциональными добавками, улучшающими одновременно, как технологические свойства глинистой массы (пластичность), так и сушильные свойства сырья (снижение времени и температуры сушки, уменьшение сушильных деформаций), что в конечном итоге, повышает эксплуатационные свойства готовых керамических изделий (марки по прочности, показатели водо- и морозостойкости).

2. С целью определения возможности получения лицевой керамики светлых тонов из красножгущихся глин проведен анализ химического состава десяти видов глин пяти месторождений Республики Татарстан, Чувашии и Марий Эл. Установлено, что общепринятое как оптимальное соотношение оксидов СаО/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в глинистом сырье, равное четырем, не позволило получить черепок светлых тонов.

3. Установлено, что двукратное превышение содержания красящего оксида Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в глинах Яушского месторождения (6,52%) по сравнению с Ключищенской (3,07%) не повлияло на степень осветления черепка при оптимальных концентрациях ПУН (до 30 масс.%). При этом керамика светлых тонов объемного окрашивания получена при соотношении оксидов СаО/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> менее 1,5.

4. При модификации красножгущихся глин органоминеральным отходом ПУН – продуктом утилизации нефтешламов степень осветления черепка значительно выше чем в присутствии «чистых» кальцийсодержащих добавок, а именно: кальция, доломита, извести, а также минеральной части ПУН после экстрагирования из него органической составляющей. С помощью энергодисперсионного анализа черепка, модифицированного ПУН и обожженного при 1100°С, обнаружено образование меньшего количества минерала гематита, ввиду высокотемпературного окисления органических компонентов и создания восстановительной среды в объеме материала.

5. На основе анализа характера адсорбционного взаимодействия воды с глинистыми частицами обоснован способ модификации низкокачественных малопластичных, высокочувствительных к сушке глинистых суглинков поверхностно-активными веществами (ПАВ), способными изменять состояние адсорбированной

воды и оптимизировать процессы сушки. Установлено, что ПАВ в глинистом сырце сочетает пластифицирующее действие при формовании и структурирующее на стадии его сушки.

6. Методами импульсного ЯМР и реологическим установлено снижение молекулярной подвижности воды, содержащей ПАВ, причем в случае ЛСТ более, чем в 3 раза по сравнению с поликарбоксилатами. Модификация глинистой суспензии раствором ЛСТ приводит к увеличению ее текучести, тогда как поликарбоксилаты, повышают вязкость суспензии. Наиболее высокая стабильность суспензии обеспечивается ЛСТ.

7. Введение ПАВ в количестве до 0,01% позволило значительно улучшить пластические свойства глиняных масс и внешний вид керамических изделий, особенно, отощенных кварцевым песком. Модификация привела к существенному упрочнению черепка после обжига в 1,5 раза, что позволило приблизить его к показателям черепка из шихты, модифицированной добавкой до 25% высокопластичной глины Салмановского месторождения (число пластичности 25). Рост прочности на сжатие при этом составил 76%. Прочность при изгибе при введении 0,01% ЛСТ возросла на 135% в сравнении с исходными данными, а в сравнении с образцом, модифицированным добавкой высокопластичной глины – на 23%.

8. Усадка сырца в процессе сушки идет более интенсивно и равномерно по всему объему. Модификация ПАВами снижает чувствительность сырца к сушке, причем в большей степени ПАВ фирмы Arkema, содержащим в своем составе МУНТ. Из данных рентгенофазового анализа и электронной микроскопии следует, что их влияние «распространяется» и на процессы структурообразования при обжиге, приводя к формированию более однородной высокопрочной мелкокристаллической структуры черепка, отличающейся меньшим содержанием (на 10-16%) рентгеноаморфной стекловидной фазы.

9. Изменения, происходящие при модифицировании сырца ПАВ еще на этапе его прогрева и приводящие к выравниванию влажности по сечению образца и уплотнению сырца без трещинообразования, вызывает снижение водопоглощения в среднем на 20% и увеличение морозостойкости с 17 до 50 и более циклов.

10. Введение ПАВ в составы отощенных кварцевым песком глин приводит к увеличению критического влагосодержания с 14 до 22%. Из анализа кривых Биготта следует, что для модифицированного сырца можно раньше переходить к более «жесткому» этапу сушки, обеспечивая возможность сокращения его продолжительности и снижения ее температуры минимум на 10<sup>0</sup>С. Приrost прочности на сжатие черепка Яушской глины составил 76% при введении поликарбоксилатов в песок (отошитель) в отличие от предварительного введения ПАВ в глину (37%). Для глин Ключищенского и Ошургинского месторождений разница не столь значительна.

11. Выпущена опытная партия полнотелого кирпича в ОАО «Чебоксарский завод строительных материалов» на основе разработанных составов шихт и проведена опытно-промышленная апробация на заводе ЗАО «Клюкер». Достигнуто увеличение марочности кирпичной продукции с М100 до М175 при применении ПАВ на основе поликарбоксилатов. Экономический эффект от модификации глинистой шихты ПАВ составил более 9%.

1

**Основное содержание диссертации опубликовано:  
в изданиях, рекомендованных ВАК:**

1. Богданов А.Н., Абдрахманова Л.А., Гордеев А.С. Оценка эффективности карбонатсодержащей добавки в глинистое сырье для создания лицевого керамики // Известия КазГАСУ, 2013, №2(24). – С.215-220.

2. Женжурист И.А., Богданов А.Н. Влияние добавок гидрозолей алюминия и электромагнитного поля на структуру и технологические свойства глинистых минералов // Стекло и керамика. 2013, №11. – С.24–28.

3. Богданов А.Н., Абдрахманова Л.А. Влияние химического и минерального состава глин на сушильные свойства // Известия КГАСУ 2014, №3(29). – С.103-107.

**в других изданиях:**

1. Bogdanov A., Abdrakhmanova L. Multifunctional nanoadditives for receiving volume coloring facing bricks of light tones // 2nd Internationale Conference "CLAYS, CLAY Minerals and Layered Materials". – Russia, ST.Petersburg, 2013. – P.105.

2. Богданов А.Н., Абдрахманова Л.А. Модификация глинистого сырья карбонатсодержащими отходами для производства лицевого керамики // Сборник материалов XI Актуальные проблемы строительства и строительной индустрии. – Тула, 2013. – С.14.

3. Абдрахманова Л.А., Богданов А.Н., Сундуков В.И., Хозин В.Г. Влияние модификации глинистых дисперсных систем на структуру и свойства обожженного черепка // Тезисы докладов 21 Всероссийской научной конференции «Структура и динамика молекулярных систем». – Яльчик-2014, Уфа, УФМК УНЦ РАН. – С.60.

4. Абдрахманова Л.А., Богданов А.Н., Женжурист И.А., Мубаракшина Л.Ф., Хозин В.Г. Влияние алюмосолей на процессы формирования полимерных и керамических строительных материалов // Третья международная конференция стран СНГ «Золь-гель-2014». – Иваново, "Издательство Иваново", 2014. – С.183-184.

5. Богданов А.Н., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Модификация глинистых масс пластифицирующими добавками // Материалы Юбилейной международной научно-практической конференции, посвященной 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова "Научные технологии и инновации (XXI научные чтения)". – Белгород, 2014. – С.46-49.

6. Богданов А.Н. Чутаев Б.Р., Абдрахманова Л.А. Карбонатсодержащий отход как комплексная добавка для производства лицевого керамики // IX Международная молодежная научная конференция «Тинчуринские чтения». – Казань, 2014. – С.465-466.

7. Galeev R.R., Bogdanov A.N., Abdrakhmanova L.A., Khozin V.G. Modification of Argillous Raw Materials by Additives Comprising Carbonates // Biosciences Biotechnology Research ASIA, December 2014, Vol. 11(3). – P.1689-1694.

Подписано к печати 17. 03. 2015г.  
Объем 1,0 п. л.

Формат 60x84/16  
Заказ № 101

Печать RISO  
Тираж 100 экз.

---

Отпечатано в полиграфическом секторе Издательства КГАСУ,  
420043, Казань, ул. Зеленая, д.1.