

УДК 666.3.032:666.724

О.С. Хоменко ^а, Б.М. Даценко ^б, Г.В. Фоменко ^а

ДОСЛІДЖЕННЯ ГЛИНИСТОЇ СИРОВИНИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА КЛІНКЕРНОЇ ЦЕГЛИ

^а ДВНЗ Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпро, Україна^б Київський національний університет будівництва і архітектури, м. Київ, Україна

Запропоновано базовий підхід при визначенні можливості застосування глинистої сировини для одержання керамічної клінкерної цегли. Наведено комплекс властивостей, які дозволяють встановити раціональні технологічні параметри формування, сушіння та випалювання керамічних виробів. Композиційні шихти одержано на основі глин різного мінералогічного типу Дружківського, Сіверського та Озеряньського родовищ (Україна). Встановлено, що на базі дослідних матеріалів шляхом пластичного формування та випалювання при температурах 1100–1120°C можливо одержати керамічну клінкерну цеглу з водопоглинанням 4–5% і механічною міцністю на згин 29,8–30,0 МПа, що відповідає вимогам до клінкерної цегли. Отримані характеристики раніше не дослідженої глинистої сировини відкривають можливості її широкого застосування в будівельній галузі.

Ключові слова: глина, керамічна клінкерна цегла, шихта, пластичність, спікання, усадка, водопоглинання, механічна міцність.

DOI: 10.32434/0321-4095-2023-150-5-135-146

Вступ

Серед усіх видів керамічної цегли, клінкерна має найбільш високі показники естетичних та експлуатаційних властивостей – низьке водопоглинання, високу міцність та морозостійкість, що обумовлює довговічність виробів [1,2]. Клінкерна цегла застосовується для облицювання фасадів і зведення несучих конструкцій, оскільки має унікальне поєднання щільної структури черепка, міцності, морозостійкості та теплоізоляційної здатності.

Для забезпечення високих показників властивостей клінкерної кераміки необхідна ретельна переробка глинистої сировини під час приготування маси та значні енергоресурси у порівнянні зі звичайною цеглою [3]. В останні роки роботи науковців будівельної сфери спрямовані на пошук нових сировинних матеріалів, можливостей утилізації відходів численних техногенних виробництв, урізноманітнення асортименту шляхом різних способів декорування, вивчення взаємозв'язку мікроструктури та властивостей продукції з огляду на оптимізацію технологічно-

го процесу [4].

Глинисті матеріали, що існують в природі у великому різноманітті, мають неоднаковий вплив на властивості керамічної цегли в залежності від їх кристалічної структури, елементного складу, пластичності та поведінки при усадці [5]. В цеглі можуть виникати дефекти (наприклад: розтріскування, здуття та деформація), якщо у вихідних матеріалах присутні небажані домішки, або порушена технологія виробництва. Тому всебічне дослідження взаємозв'язку між глинистими матеріалами та отриманими характеристиками керамічного черепка має вирішальне значення, особливо з точки зору залучення у технологію виробництва нових, раніше не вивчених сировинних матеріалів.

Для виробництва клінкерної цегли, як правило, застосовують традиційну технологію пластичного формування із сушінням і випалом виробів, але на стадії перероблення маси необхідне її більш ретельне усереднення, а для випалу застосовують температури 1100°C і вище [1]. Для того, щоб запобігати деформації виробів з лег-

© О.С. Хоменко, Б.М. Даценко, Г.В. Фоменко, 2023



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Research on clay raw materials for manufacturing of clinker bricks

коплавких глин при таких високих температурах необхідно правильно підбирати композиційний склад керамічних мас, який забезпечить спікання керамічного тіла у широкому температурному інтервалі.

Для виготовлення клінкерної цегли пропонуються [3] керамічні суміші на основі наступних матеріалів, зокрема, мас. %: 60–70 легкоплавкої глини, 5–15 тонкоподрібненого пегматиту, 20–30 каоліну незбагаченого лужного. Або поєднання легкоплавкої та тугоплавкої глинистої сировини у співвідношенні, мас. %: легкоплавка глина 60–70, вогнетривка глина або каолін 15–35, тонкоподрібнений пегматит 10–20. Клінкерну цеглу з водопоглинанням 3,0–4,0% та механічною міцністю на стиск 60–67 МПа одержано із зазначених мас після випалювання при температурах 1140–1200°C в залежності від співвідношення компонентів. Недоліком даних керамічних мас є досить високі температури випалювання, необхідні для формування щільноспеченого черепка.

Для підвищення жаростійкості клінкерної цегли доцільне використання високоглиноземної сировини у вигляді шамоту [6]. Зі збільшенням вмісту алюмінію оксиду Al_2O_3 в керамічних композиціях підвищується жаростійкість і знижується температурний коефіцієнт лінійного розширення клінкерної цегли. При вмісті Al_2O_3 в керамічній масі від 41 до 43% жаростійкість клінкерної цегли сягає максимального значення і становить від 11 до 13 циклів. Такі дослідження важливі для одержання клінкерних матеріалів, які випалюють при температурах 1200°C і вище, але в умовах сучасного стану енергетичної галузі така технологія не є доцільною.

Доведена можливість [7] одержання об'ємно-забарвлених клінкерних керамічних матеріалів широкої кольорової гами з використанням глинистої полімінеральної сировини при температурі 1100°C. Показано доцільність заміни високовартісних керамічних пігментів у складі мас техногенними матеріалами, що містять оксиди металів змінної валентності: відходами видобутку лужноземельних сієнітів, збагачення пегматитів, виробництва феротитанових сплавів.

Встановлено, що буре забарвлення клінкерної кераміки в умовах окисного відпалу обумовлене наявністю фаз гематиту $\alpha-Fe_2O_3$ і Mn_2O_3 . При випалюванні у відновному середовищі вироби набувають кольору від темно-коричневого до чорного за рахунок утворення магнетиту Fe_3O_4 і гаусманіту Mn_3O_4 . Теракотовий колір виробів обумовлений наявністю фаз гематиту та геденбергіту $CaFeSi_2O_6$, а умовою одержання клінкер-

ної кераміки жовтого кольору є обмеження в рецептурі вмісту Fe_2O_3 до 3 мас. % та наявність рутилової фази TiO_2 . Результати даних досліджень дають можливість прогнозувати колір клінкерної кераміки та її основні властивості.

Клінкерна цегла має складніший механізм спікання у порівнянні з традиційною цеглою [8]. Основними особливостями керамічної маси є введення до її складу опіснюючих добавок, що забезпечують стійкість виробів до деформації при випалюванні, і плавнів, які повинні забезпечувати інтенсивне спікання. При випалюванні таких виробів необхідно підібрати температурно-часовий режим, який відповідає інтервалу спікання основного глинистого матеріалу, для того, щоб, з одного боку, було одержано міцну щільну структуру виробу з водопоглинанням 4–5%, а з іншого боку, щоб не було таких видів дефектів, як деформація, розтріскування, перевипал тощо. Тому при розробці складів керамічних мас для клінкерної цегли необхідний ретельний комплексний аналіз сировинних матеріалів, щоб на всіх етапах технології уникнути формування дефектної структури, яка після випалювання може привести до зниження марки виробів.

Іноді розглядають можливість введення органічних чи вигоряючих добавок до складу керамічних мас для виготовлення керамічної цегли. Пропонується [9] інтенсифікувати процес сушіння напівфабрикату та випалювання виробів шляхом введення до складу керамічної маси комплексу вигоряючих добавок, який містить скоп, золу ТЕС та тирсу. Зазначені добавки в процесі випалу вигоряють при різних температурах та виділяють тепло, що сприяє зменшенню витрат палива та дозволяє економити енергоресурси. Завдяки підбраному комплексу добавок, майже у 4–4,5 разів підвищується механічна міцність виробів у порівнянні із виробами без добавок.

Аналогічні результати отримано й у роботі [10], де досліджено вплив органічних (кавова гуща) та неорганічних (зольний пил) відходів на властивості глинистих запісочених мас, що використовуються у виробництві цегли. При вигорянні добавок формується пориста структура виробів, що призводить до покращення їх теплоізоляційної здатності. Але таку сировину у виробництві клінкерної кераміки застосовувати недоцільно, оскільки її водопоглинання підвищується до 10–12%.

Таким чином, актуальним є питання розширення сировинної бази шляхом здійснення комплексних досліджень глин різних регіонів країни і встановлення основних технологічних параметрів,

за якими можливо достовірно визначити їх придатність у виробництві клінкерної цегли.

Метою роботи є встановлення технологічних характеристик глинистих матеріалів з визначенням можливості їх застосування у виробництві керамічної клінкерної цегли.

В роботі поставлено наступні задачі: дослідити хіміко-мінералогічний та гранулометричний склади глин; визначити формувальні властивості глин; встановити характер термічних перетворень глинистої сировини та дослідити композиційні суміші глин, найбільш вірогідні для одержання клінкерної кераміки.

Методика експерименту

Як об'єкт досліджень нами обрано глинисту сировину різного хіміко-мінералогічного складу як потенційну для виготовлення клінкерної цегли.

Хімічний склад глинистих матеріалів визначали за допомогою рентгенівської флуоресцентної спектроскопії на приладі Rigaku ZSX Primus II (США). Мінералогічний склад визначали комплексним методом в лабораторії Ratzenberger Hansgeorg Dipl.-Chem. Tku Analytik Weimar, Bad Berka (Німеччина). Диференційно-термічний аналіз здійснювали за допомогою синхронного термічного аналізатору STA 2500 Regulus-NETZSCH (Німеччина) зі швидкістю нагріву 10°C/хв з програмним забезпеченням Tku Analytik Weimar (Німеччина). Гранулометричний склад глин визначали за допомогою лазерного аналізатору часток FRITZSCH «Analysette microtec» (Німеччина), згідно з ISO 13320:2020.

Механічну міцність на згин визначали за допомогою Netzsch Tester 401/3 (Німеччина) згідно з UNI EN ISO 10545-4. Кількість адсорбційної вологи вимірювали після дводобового зберігання зразків розміром 95×15×9 мм³ при 20°C та 75% відносної вологості повітря. Усадку при сушінні і випалюванні визначали за допомогою електронного зовнішнього вимірювального приладу C015S компанії Kröplin (Німеччина) на зразках розміром 95×15×9 мм³. Водопоглинання зразків визначали за зміною маси до та після насичення їх водою під час кип'ятіння згідно з

BS EN 772-7:1998.

Випал здійснювали у градієнтній печі GR 1300/13 Nabertherm, зі швидкістю нагріву 200°C/год з витриманням при максимальній температурі протягом 1 години. Загальна тривалість випалювання становила 24 години.

Планування та обробку результатів визначення впливу вмісту глини та температури випалу на водопоглинання та механічну міцність на згин зразків цегли здійснювали за допомогою факторного експерименту.

Результати досліджень глинистої сировини

Дослідження індивідуальних властивостей глин

Для досліджень було обрано наступні глинисті матеріали: вогнетривка глина Дружківського родовища (D) та аргілітоподібна глина Сіверського родовища Донецької області (A), суглинок (ON) та глина спондилова мергельна Озерянського родовища Київської області (OG) в Україні. Хіміко-мінералогічний склад дослідних матеріалів наведено в табл. 1.

Глини D та A за вмістом Al₂O₃ відносяться до напівкислої сировини (14–28 мас.%), а глини ON та OG – до кислої (менше 14 мас.%). За кількістю Fe₂O₃ лише глина D є сировиною з низьким вмістом забарвлюючих оксидів (менше 1 мас.%), інші – з високим (більше 3 мас.%).

Хіміко-мінералогічний склад глинистої сировини має найбільшу значимість при оцінюванні можливості її застосування у виробництві кераміки. За співвідношенням відповідних оксидів Al₂O₃:SiO₂ і Σ (R₂O+RO+Fe₂O₃) можливо попередньо оцінити вірогідність застосування глин у конкретній керамічній технології, для чого використовуються відомі діаграми А.І. Августініка [1,11,12]. Оцінка застосування дослідних глин в залежності від співвідношення оксидів у них наведена на рис. 1.

За наведеною діаграмою дослідні глини знаходяться: D – на ділянці складів каолінів і може застосовуватись як тугоплавка сировина; A, ON, OG – придатні для будівельної кераміки, причому лише глина ON наближена до складу сировини для клінкерної цегли.

Таблиця 1

Хіміко-мінералогічний склад дослідних глинистих мінералів, мас.%

Проба	Вміст мінералів		Вміст окремих оксидів			Співвідношення за А.І. Августініком [14]	
	глинистих	неглинистих	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Al ₂ O ₃ :SiO ₂	R ₂ O+RO+Fe ₂ O ₃ (R=лужні, лужно-земельні метали)
D	57	43	21,4	0,9	2,3	0,32	0,04
A	60	40	20	8,2	3,4	0,36	0,16
ON	51	49	10,7	4,4	2,6	0,15	0,11
OG	53	47	9,5	3,9	2,1	0,19	0,23

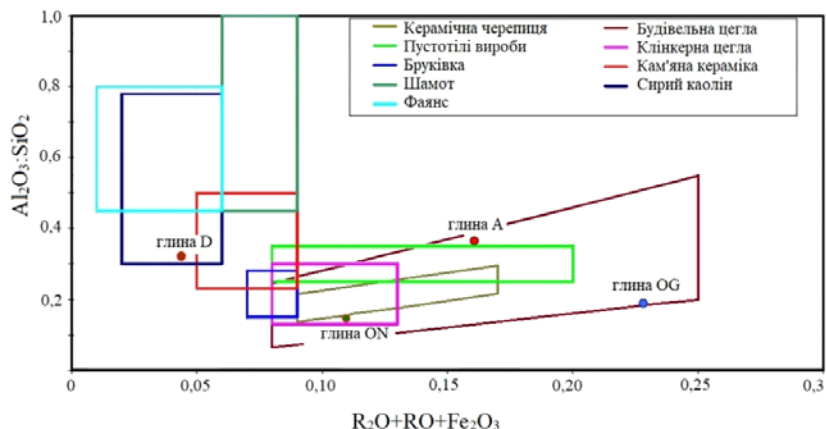


Рис. 1. Застосування дослідних глин в залежності від співвідношення оксидів

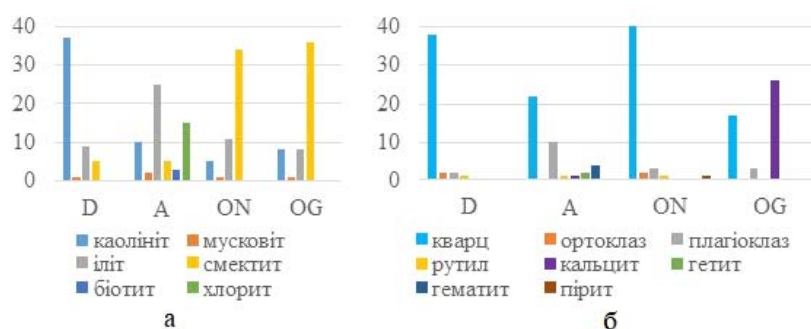


Рис. 2. Вміст глинистих (а) і опіснюючих (б) мінералів в дослідній сировині

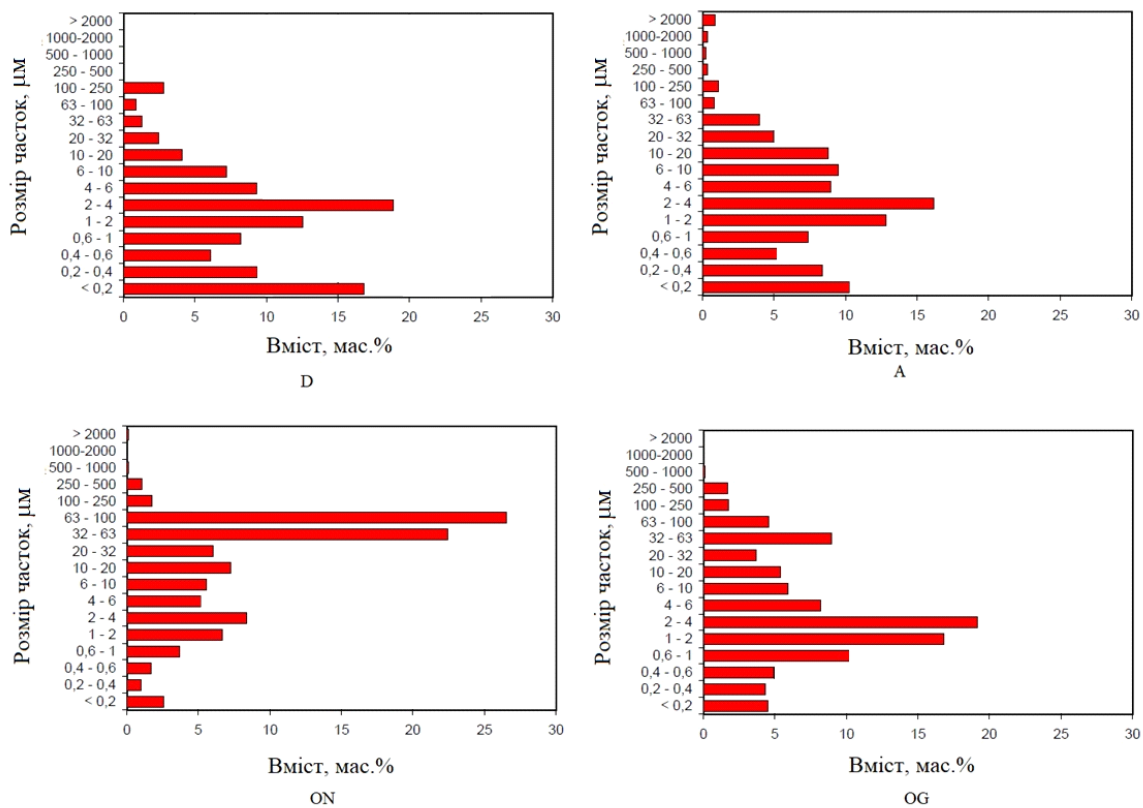


Рис. 3. Гістограми розподілу у дослідних глинах зерен по розмірам

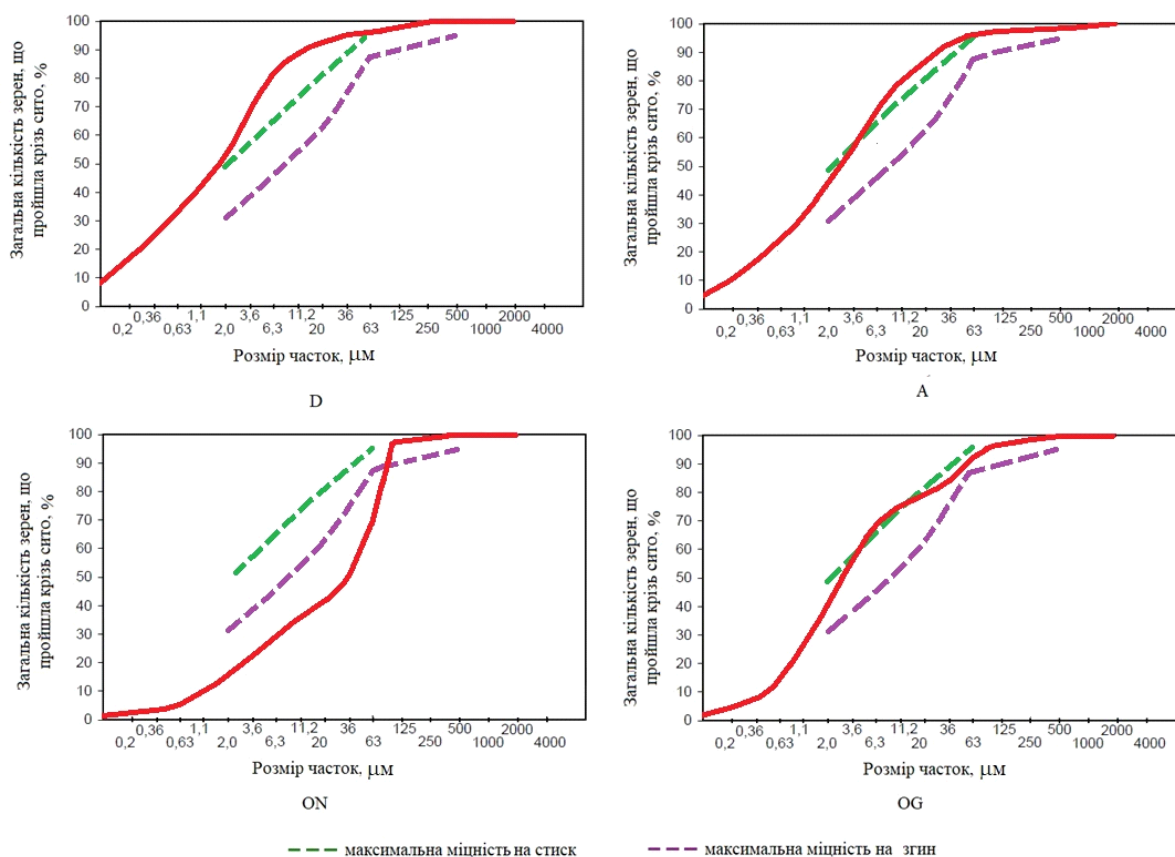


Рис. 4. Інтегральні криві седиментаційного аналізу дослідних глин

Дослідні глини є полімінеральними (рис. 2), при цьому домінують мінерали: у глини D – каолінит (37 мас.%), у глини А – гідрослюди іліт та хлорит (відповідно 25 і 16 мас.%), у глини ON і OG – смектит (монтморилоніт) 33 і 36%. Із домішок переважає кварц, а у глини OG, окрім кварцу, є кальцит.

На рис. 3 наведені гістограми гранулометричного складу глин. До середньодисперсних (60–85 мас.% фракції менше 10 мкм і 40–60 мас.% фракції менше 1 мкм) відносяться глини D і А, глина OG – низькодисперсна (30–60 мас.% фракції менше 10 мкм і 15–40 мас.% менше 1 мкм), глина ON – грубодисперсна (до 30 мас.% фракції менше 10 мкм і до 15 мас.% менше 1 мкм). Найбільше тонкодисперсної фракції (менше 0,2 мкм) містить глина D (17 мас.%).

Якщо побудувати криві проходження зерен крізь сито з оглядом на криві максимальної міцності на стиск і на згин зразків, виготовлених з глинистих матеріалів (відповідно пунктир зелений та бузковий на рис. 4), то можна побачити, що найбільш близькими за розподілом часток (щільністю упаковки) є глини OG та А. Розподіл дослідних глини D та ON більш віддалений від

оптимальних параметрів.

Термограми дослідних глини наведено на рис. 5. Глина D має типову для каолініту термічну криву: ендоефект при 50–150°C свідчить про видалення фізично зв'язаної води з каолініту; ендоефект при 420–650°C – про видалення хімічно зв'язаної води із каолініту та його перехід у метакаолінит, а екзоефект при 970–990°C відображає перехід метакаолініту у первинний муліт. Невеликий ендоефект при 150–200°C свідчить про наявність у сировині гідрослюди та монтморилоніту, для яких даний ефект є характерним і також пов'язаний із видаленням фізично пов'язаної води з мінералів. Також простежується ендоефект при 573°C, який свідчить про модифікаційні перетворення $\beta \rightarrow \alpha$ кварцу, якого в глині 37 мас.%.

Глина А містить більше глинистих мінералів у порівнянні з глиною D. Окрім каолініту, в глині присутні в значній кількості іліт, смектит і хлорит. Наявність смектиту (переважно монтморилоніту) та іліту призводить до збільшення площі першого ендоефекту в інтервалі температур 50–200°C, а також його роздвоєння. Ледве помітний ендоефект при 280–320°C свідчить про початок

руйнування структури іліту. Ендоефект, пов'язаний з інтенсивним руйнуванням структури глинистих мінералів, зсувається у бік більших температур 460–700°C, і даний процес закінчується при 880–910°C остаточним руйнуванням структури монтморилоніту. Оскільки глина містить вуглецеві домішки в значній кількості, спостерігається сильний екзотермічний процес при 530–650°C, пов'язаний з протіканням реакції горіння вугілля $C+O_2=CO_2$.

Глина ON, яка містить ще більше смектидової складової у порівнянні з глинами А і D, має великий ендоефект в області температур 50–250°C, хоча роздвоєння ефекту не спостерігається. Екзо-ефекти при 250–350°C і 400–440°C пов'язані з вигоранням органічних домішок, які присутні у сировині в невеликій кількості. Екзо-ефект при

440–460°C пов'язаний із термічним перетворенням піриту, якого у цій глині найбільше. Межі ендоефекту, пов'язаного з дегідратацією глинистих мінералів, встановити складно внаслідок збігу його з попередніми екзо-ефектами, але такий ефект спостерігається з максимумом при 510°C. Наступний ендоефект при 573°C свідчить про модифікаційні перетворення $\beta \rightarrow \alpha$ кварц, якого в дослідній сировині 40 мас.% (найбільше з усіх розглянутих глин). Невеликий ендоефект при 850–900°C свідчить про остаточне розкладання монтморилоніту та гідрослюнистих мінералів, а екзо-ефект при 910–930°C – про формування невеликої кількості первинного муліту. Зниження температури утворення первинного муліту може свідчити про низький ступінь кристалічності каолінітової складової.

Глина OG має різноманітні ендо- та екзо-ефекти внаслідок своєї полімінеральності. Наявність смектидової та ілітової складової обумовлює ендоефект при 50–250°C великої площі, що пов'язане із видаленням міжпакетної води у два етапи. Далі спостерігаються два екзо-ефекти, пов'язані із вигоранням органічної складової при 250–350°C та 400–440°C, причому за площею екзо-ефектів очевидно, що в цій глині органічних домішок більше, ніж у глині ON. Далі йдуть ефекти, пов'язані із дегідратацією глинистих мінералів, окисленням піриту та модифікаційним перетворенням кварцу (аналогічно, як і у глини ON). Але великою відмінністю глини OG є наявність 27 мас.% карбонатних включень, декарбонізація яких відбивається у ендоефекті при 650–700°C та 720–840°C. Далі при 895°C та 950°C відбувається утворення нових кристалічних фаз, серед них кристобаліту та муліту, що свідчить про остаточне перетворення глинистих мінералів у міцний каменеподібний керамічний матеріал.

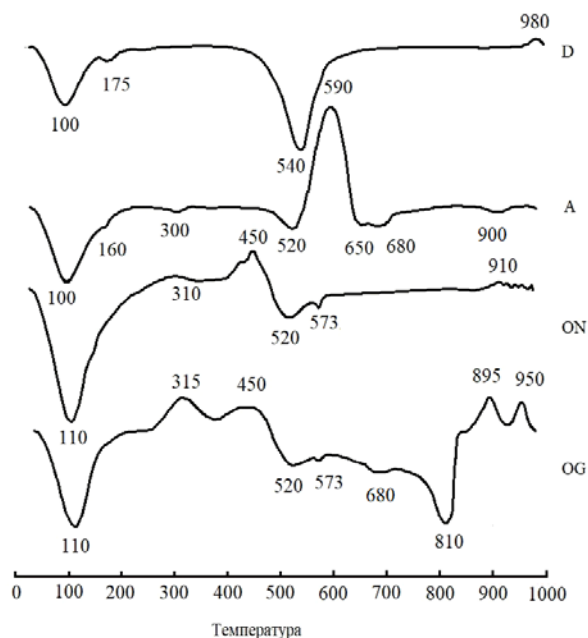


Рис. 5. Термограми дослідних глин

Таблиця 2

Властивості дослідних глин

Найменування показників властивостей	Значення			
	D	A	ON	OG
Схильність до висолів	середня	висока	висока	висока
Адсорбційна волога, %	2,8	2,5	4,5	3,8
Усадка при сушінні (при 110°C), %	5,1	4,1	4,3	6,0
Міцність напівфабрикату на згин після сушіння, МПа:	при 20°C	2,1	2,1	3,0
	при 110°C	8,1	6,4	6,7
Вогнева усадка, %	2,3–3,1	3,1–4,6	2,5	4,1
Міцність на згин випалених зразків, МПа	27,2–34,0	24,0–31,2	8,2	16,0
Водопоглинання, %	7,3–2,9	7,0–3,0	18,3	16,3
Колір після випалу	світло кремовий	цегельно червоний	цегельно червоний	світло кремовий

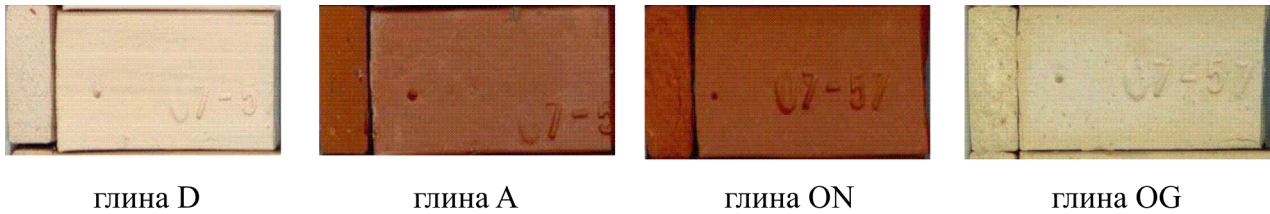


Рис. 6. Колірні характеристики глин після випалу при 1000°C

Властивості дослідних глинистих матеріалів наведені у табл. 2, колірні характеристики після випалу при 1000°C – на рис. 6.

На основі отриманих даних приготовлено керамічні маси (табл. 3), а з них – зразки цегли, які випалювали при наступних температурах: серії А – від 1020 до 1080°C, серії D – від 1050 до 1150°C. У керамічні маси серії А додавали 10 мас.% тонкомеленого шамоту каолінового поверх 100 мас.%.

Таблиця 3

Склади дослідних керамічних мас, мас.%

Найменування глини	На основі глини D			На основі глини А		
	D-1	D-2	D-3	A-1	A-2	A-3
Глина D	90	75	60	–	–	–
Глина А	–	–	–	90	75	60
Глина ON	10	25	40	–	–	–
Глина OG	–	–	–	10	25	40

Дослідження було сплановано за двофакторним експериментом, який включав аналіз одночасного впливу кількості глинистого компоненту та температури випалу на властивості зразків керамічної цегли, зокрема водопоглинання та механічну міцність на згин спечених зразків (рис. 7, 8).

В результаті розрахунків було отримано рівняння регресії виду:

$$f(x_1, x_2) = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_1 x_2 + b_4 x_1^2 + b_5 x_2^2, \quad (1)$$

де x_1 – температура випалу зразків, °C; x_2 – вміст добавки глини ON або OG, мас.%; b_n – відповідний коефіцієнт рівняння регресії.

Залежність водопоглинання (B , %) від температури випалу (x_1) і вмісту глини OG (x_2) виражається рівнянням регресії (2), а механічної міцності на згин ($\delta_{зг}$, МПа) – рівнянням (3):

$$B(x_1, x_2) = 3379 - 6,464x_1 + 2,136x_2 - 1,944 \cdot 10^{-3} x_1 x_2 + 3,093 \cdot 10^{-3} x_1^2 - 1,185 \cdot 10^{-3} x_2^2, \quad (2)$$

$$\delta_{зг}(x_1, x_2) = -5151 + 10,059x_1 - 7,063x_2 + 6,611 \cdot 10^{-3} x_1 x_2 - 4,889 \cdot 10^{-3} x_1^2 + 5,556 \cdot 10^{-3} x_2^2. \quad (3)$$

Для відображення залежності водопоглинання (B , %) від температури випалу (x_1) і вмісту глини ON (x_2) було отримано рівняння регресії (4), а для механічної міцності на згин ($\delta_{зг}$, МПа) – рівняння (5):

$$B(x_1, x_2) = 456,739 - 0,782x_1 + 0,412x_2 - 3,667 \cdot 10^{-4} x_1 x_2 + 3,4 \cdot 10^{-4} x_1^2 - 1,778 \cdot 10^{-3} x_2^2, \quad (4)$$

$$\delta_{зг}(x_1, x_2) = 36,224 - 0,045x_1 - 0,483x_2 + 9 \cdot 10^{-4} x_1 x_2 + 2,667 \cdot 10^{-5} x_1^2 - 5,926 \cdot 10^{-3} x_2^2. \quad (5)$$

Значимість коефіцієнтів регресії та адекватність рівняння перевіряли відповідно за критеріями Стьюдента та Фішера, отримані коефіцієнти виявилися значимими [13].

За комплексом отриманих властивостей встановлено, що найбільш близькими за показниками до клінкерної кераміки виявились керамічні зразки серії D, при цьому оптимальне співвідношення глина D:глина ON становить (65–70):(35–30), а температура випалу має бути у межах 1100–1120°C.

Обговорення результатів

Оцінювання придатності глинистої сировини до конкретної керамічної технології здійснюється тільки співставленням комплексу одержаних властивостей [1,3,11].

Глина D містить 57% глинистих мінералів, що є достатньо високим показником для клінкерної сировини, причому 37% становить вогнетривкий каолініт. Зазначене підтверджується й підвищеним вмістом алюмінію оксиду (21,4%). За співвідношенням $Al_2O_3:SiO_2$ глина D має незначні відхилення від межі, відтвореної на діаграмі глин – 0,32 (має бути 0,13–0,30 відповідно до діаграми А.І. Августініка). За співвідношенням $R_2O+RO+Fe_2O_3$ (R =лужні/лужноземельні метали) відхилення показника в менший бік – 0,04 (0,09–0,13 відповідно до діаграми). Для корегування цього параметру в керамічну шихту на основі даної глини можливе додавання легкоплавких глин з підвищеним вмістом оксидів лужних та лужноземельних металів, а також залізо(III) оксиду [3].

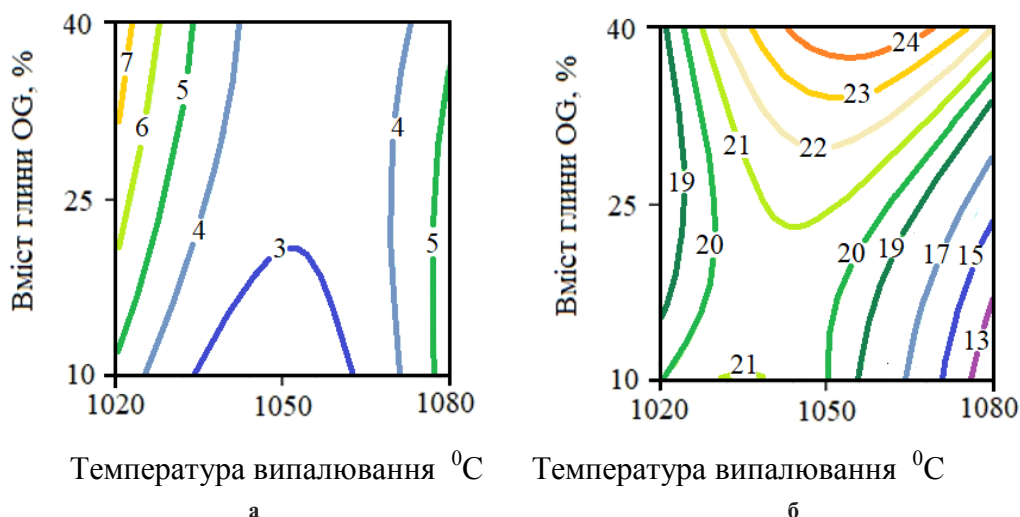


Рис. 7. Залежність водопоглинання (а) та механічної міцності на згин (б) керамічних зразків на основі глини А від температури випалювання і вмісту глини OG

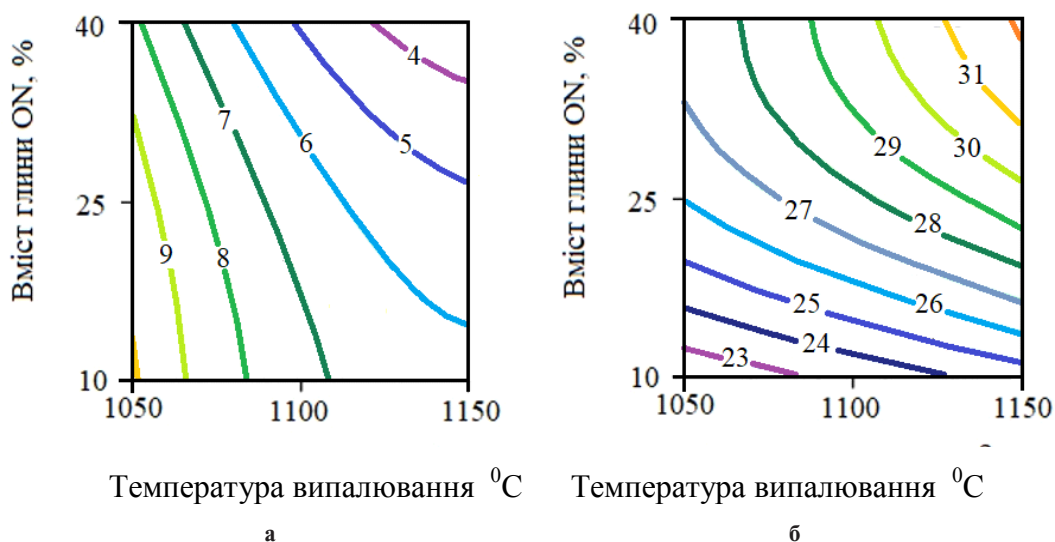


Рис. 8. Залежність водопоглинання (а) та механічної міцності на згин (б) керамічних зразків на основі глини D від температури випалювання і вмісту глини ON

Необхідно відзначити досить високий вміст тонкої фракції $< 2 \text{ мкм}$ – 53% і надтонкої $< 0,4 \text{ мкм}$ – 26,2%, що може перешкоджати дегазації черепка під час випалювання і обумовлювати виникнення «чорних зерен» та «дутиків» [9]. За зернистістю сумарна крива глини знаходиться вище кривої оптимальної міцності при згині. Груба фракція з зернами $> 250 \text{ мкм}$ складається, головним чином, з кварцу, деякої кількості польового шпату та конкрецій глинистих мінералів і кальциту, тому для запобігання виникнення «дутиків» керамічна шихта на основі такої глини перед формуванням цегли має бути ретельно подрібнена [11]. Зменшення розміру карбонатних включень знижує ймовірність локального руйнування випаленої

цегли внаслідок «гасіння» окремих зерен кальцій оксиду вологою повітря і сприяє інтенсифікації рідкофазного спікання керамічного тіла [14].

Глина має достатню пластичність, але є схильною до утворення текстур. Після сушіння при 110°C отримано достатньо високий показник міцності на згин – 8,1 МПа, що дозволяє прогнозувати добру технологічність при садці виробів на вагонетки. Наявність смектиту, невисока адсорбційна волога, частка тонкої фракції, міцність на згин після сушіння та усадка при сушінні вказують на середню чутливість глини D до сушіння.

Глина D має досить високу чутливість до нагріву та охолодження під час випалу внаслідок підвищеного вмісту кварцу до 37%. Сіркові вклю-

чення відсутні, тому проблеми корозії теплових агрегатів не очікується, вміст органічних домішок та карбонатів невисокий, тому додаткових позицій витримки під час спікання глина не потребує. Вогнева усадка 2,3–3,1% порівняно низька, схильність до деформації виробів при випалюванні мінімальна. Міцність на згин 27,2–34,0 МПа (після випалу в інтервалі температур 1040–1090°C) є достатньо високою як для застосування глини як основи для клінкерної кераміки [1].

Глина А містить до 60% глинистих мінералів, що є достатньо високим показником для клінкерних глин, але, на відміну від глини D, палітра глинистих мінералів є більш різноманітною. Вміст вогнетривкого мінералу каолініту становить лише 10%, сировину можна віднести до легкоплавкої [7], що підтверджується також високим вмістом залізо(III) оксиду – 8,2%. На діаграмі А.І. Августініка за співвідношенням $Al_2O_3:SiO_2$ глина А має незначні відхилення від межі – 0,36, а $R_2O+RO+Fe_2O_3$ – 0,16, проте знаходиться у межах глин для будівельних виробів.

Необхідно відмітити високий вміст у глині А тонкої фракції <2 мкм – 43,9% і надтонкої <0,4 мкм – 18,6%, що може перешкоджати дегазації черепка під час випалу. За зернистістю сумарна крива глини знаходиться близько до сумарної кривої оптимальної міцності на згин. Груба фракція із зернами >250 мкм присутня у малій кількості – 1,9%.

Задля одержання високих формувальних властивостей, незважаючи на низький вміст грубої фракції, через наявність конкрецій глинистих мінералів та невеликої кількості кварцу, польових шпатів та карбонатів, глина має бути ретельно перероблена. Схильність до утворення текстур – висока.

Після сушіння при 110°C глина А має достатній показник міцності на згин – 6,7 МПа, але за комплексом властивостей прогнозовано її високу чутливість до сушіння (підвищена кількість смектиту, наявність усадки тощо).

До нагрівання та охолодження під час випалювання глина А має низьку чутливість внаслідок невисокого вмісту кварцу (до 20%). Сіркові включення відсутні, карбонатні домішки мінімальні, проте вміст органічних вигоряючих домішок достатньо високий, що може викликати небезпеку утворення «чорних зерен». Зазначеного можна уникнути опісненням даної глини кварцовим піском, шамотом, боєм та іншими добавками [3]. Опіснення шихти підвищує пористість керамічного тіла, полегшувати доступ кисню для інтенсифікації вигоряння органічних сполук та при-

скорює газовидалення продуктів горіння [15]. Вогнева усадка відносно невисока (3,1–4,6%), але така зміна відбувається у вузькому інтервалі температур (990–1020°C), що вказує на схильність даної глини до «перевипалу» і у складі шихти для керамічної цегли обов'язково потребує корегування більш тугоплавким компонентом [8]. Міцність на згин 24,0–31,2 МПа є достатньо високою для застосування у виробництві клінкерної кераміки.

Глина ON містить 51% глинистих мінералів, що є достатньо високим показником для клінкерних глин, але з них лише 5% складає каолініт. Вміст алюмінію оксиду низький – 10,2% при вмісті залізо(III) оксиду 4,36%, сировина є легкоплавкою та дає забарвлений червоний черепок після випалу. На діаграмі А.І. Августініка сировина знаходиться у межах глин для клінкерної кераміки.

Вміст у глині ON тонкої фракції <2 мкм – 15,6% і надтонкої <0,4 мкм – 3,6%, що вказує на безперешкодне протікання процесу дегазації під час випалювання. За зернистістю сумарна крива глини знаходиться нижче сумарної кривої оптимальної міцності при згині. Груба фракція з зернами >250 мкм присутня у малій кількості – 1,3%. Схильність до утворення текстур при формовці у глини ON низька.

Після сушіння при 110°C глина ON має достатній показник міцності на згин – 6,7 МПа, але прогнозовано її високу чутливість до сушіння та до нагрівання під час випалювання. Через порівняно високий вміст піриту 1,0% виникає небезпека корозії сталевих конструкцій у печі, а також схильність до утворення «чорних зерен». Вміст органічних вигоряючих домішок – середній, тому необхідно забезпечити вільний вихід газів з виробу під час випалювання. Міцність на згин спеченого черепка при оптимальній для даної глини температурі 1020°C становить 8,2 МПа, що є низькою величиною для клінкерної кераміки.

Вміст глинистих мінералів в глині OG також високий – 53%, з них лише 8% складає каолініт. Вміст алюмінію оксиду низький – 9,5% при вмісті залізо(III) оксиду 3,93%, сировина є легкоплавкою та дає забарвлений жовтий з червоним відтінком черепок після випалу. На діаграмі А.І. Августініка сировина виходить за межі глин для клінкерної кераміки.

Вміст у глині OG тонкої фракції <2 мкм – 40,6% високий, що буде потребувати корегування шихти задля забезпечення процесу дегазації під час випалювання. За зернистістю сумарна крива глини знаходиться близько до сумарної кривої оптимальної міцності при згині. Груба фракція з зернами >250 мкм присутня у малій кількості –

1,8%. В сировині присутні карбонати, що обумовлює необхідність ретельного перероблення глини перед формуванням.

Після сушіння при 110°C глина ОГ має високий показник міцності на згин – 13,4 МПа, але, високу повітряну усадку 6,0%, що в комплексі з іншими показниками дозволяє прогнозувати її високу чутливість до сушіння.

Чутливість до нагріву глини ОГ при випалі є низькою. Через наявність піриту 0,5% виникає небезпека корозії. Присутні органічні вигоряючі домішки, тому необхідно забезпечити вільний вихід газів з виробу під час випалювання. Внаслідок високого вмісту кальциту для дегазації черепка при температурах у межах 900°C буде необхідне додаткове витримування. Міцність на згин після випалювання при оптимальній для даної глини температурі 1010°C становить 16,0 МПа, що є достатнім для клінкерної кераміки, проте водопоглинання 16,3% є надто високим.

Водопоглинання зразків цегли на основі легкоплавкої глини А (табл. 3) досягає значень, необхідних для клінкерної кераміки (4–5%) вже при температурах 1020–1025°C, але, як впливає з рис. 7, інтервал спікання таких мас, незважаючи на наявність шамоту і більш пісної глини ОГ у складі шихти, є досить вузьким: при температурах близько 1050°C водопоглинання різко знижується, а при подальшому нагріванні зразки проявляють ознаки спучування зі збільшенням водопоглинання і зниженням міцності.

Більш технологічними виявились керамічні маси на основі глини D (рис. 8). Вони мають ширший інтервал спікання і більш прогнозовані властивості спеченого черепка в залежності від обох факторів – температури випалювання і вмісту добавки глини ON у масі. Оптимальне співвідношення глина D:глина ON становить (65–70):(35–30), а температура випалювання має бути у межах 1100–1120°C. За цих параметрів можливо отримати показники водопоглинання та механічної міцності цегли, що регламентуються ДСТУ БВ.2.7-245–2010 «Будівельні матеріали. Вироби керамічні клінкерні».

Висновки

Виконано комплексний аналіз полімінеральної глинистої сировини, встановлено її технологічні характеристики та можливість застосування у виробництві керамічної клінкерної цегли.

Встановлено хіміко-мінералогічний і гранулометричний склад глини, які відносяться до кислотої та напівкислотої сировини і знаходяться, окрім глини D за діаграмою А.І. Августініка, у межах глинистих композицій для будівельної кераміки, а гли-

на ON, зокрема, для клінкерних виробів. Глини є полімінеральними та можуть доповнювати одна одну у складах мас для виготовлення керамічної цегли. Зокрема, досліджено властивості композиції глини D та ON для одержання керамічної клінкерної цегли світлих кольорів з випалом при температурах до 1150°C та композиції глини А та ОГ для цегли насичених червоних відтінків з більш низькими температурами випалу.

Встановлено, що дослідні глини мають необхідні формувальні властивості глини, невисоку усадку при сушінні, достатню міцність сухого напівфабрикату, але в більшості є досить чутливими до сушіння внаслідок підвищеного вмісту смектиту, тонкодисперсної фракції, адсорбційної вологості та інших показників. Глини D і ON внаслідок підвищеного вмісту кварцу потребують більш уповільненого нагріву в області температури модифікаційних перетворень (573°C), а глина ОГ – додаткової витримки на ділянці температур розкладання кальцій карбонату (850°C). Більш детальні параметри режиму випалу мають бути додатково досліджені у зв'язі до конкретного виробництва і характеристик теплового агрегату.

Встановлено оптимальне співвідношення глини для отримання клінкерної кераміки – глина D: глина ON становить (65–70):(35–30), температура випалу має становити у межах 1100–1120°C. За таких умов можливе отримати показники клінкерної цегли – водопоглинання 5%, механічна міцність на згин 30 МПа.

Отримані результати можуть бути застосовані не тільки у виробництві клінкерної цегли, а знайти широке застосування у технологіях будівельної кераміки – лицьової та рядової цегли, керамічних блоків і каменів, черепиці тощо.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Клінкерні керамічні матеріали на основі природної і техногенної сировини України: монографія / Федоренко О.Ю., Шукіна Л.П., Рищенко М.І., Присяжна Л.В. – Харків: ТОВ «Планета Прінт», 2018. – 185 с.*
2. *Wesolowska M., Kaczmarek A. Dependence of capillary properties of contemporary clinker bricks on their microstructure // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. – 2017. – Vol.245. – No. 2. – Art. No. 022045.*
3. *Technological particularities of clinker brick production / Koleda V.V., Mikhailyuta E.S., Alekseev E.V., Tsybul'ko E.S. // Glass Ceram. – 2009. – Vol.66. – No. 3-4. P.132-135.*
4. *Levitskii I.A., Khoruzhik O.N. Relationship of properties, phase composition, and microstructure of clinker brick // Glass Ceram. – 2021. – Vol.78. – No. 4. – P.193-199.*

5. Kruglitsky N.N., Datsenko B.M., Moroz B.I. The influence of raw materials composition on the properties of fired clay products // *Ceram. Int.* – 1984. – Vol.10. – No. 2. – P.78-80.

6. Effect of high-alumina nanotechnogenic petrochemical wastes on the heat resistance of clinker brick / Kairakbaev A.K., Kairakbaev A.K., Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z. // *Glass Ceram.* – 2016. – Vol.72. – No. 9-10. – P.335-340.

7. Studying the physicochemical regularities in the color- and phase formation processes of clinker ceramic materials / Fedorenko O., Prysiazna L., Petrov S., et al. // *East. Eur. J. Enterprise Technol.* – 2018. – No. 6(6 (96)). – P.58-65.

8. Analysis of the interaction between properties and microstructure of construction ceramics / Khomenko O., Sribniak N., Dushyn V., Shushkevych V. // *East. Eur. J. Enterprise Technol.* – 2018. – No. 4/6 (94). – P.16-25.

9. Development of a complex burnable additive for manufacture of porous building ceramics with high strength / Khomenko O.S., Sribniak N.M., Hretsai S.O., Teliushchenko I.F., Ivchenko V.D., Dushyn V.V. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2019. – No. 3. – P.166-175.

10. Ordieres R., Cultrone G. Technical quality of solid bricks made using clayey earth with added coffee grounds and fly ash // *Constr. Build. Mater.* – 2022. – Vol.341. – Art. No. 127757.

11. Characterization, thermal behaviour and firing properties of clay materials from Cap Bon Basin, north-east Tunisia, for ceramic applications / Chalouati Y., Bennour A., Mannai F., Srasra E. // *Clay Minerals.* – 2020. – Vol.55. – No. 4. – P.351-365.

12. Integrative Analyse der Loss- und Losslehmvorkommen im osterreichischen Alpenvorland und im Wiener Becken – ein Beitrag zum Interaktiven Rohstoff-Informationssystem IRIS-Online / Rabeder J., Reitner H., Wimmer-Frey I., et al. // *Berg. Huettenmaenn Monatsh.* – 2021. – Vol.166. – P.206-211.

13. Dahish H.A., Almutairi A.D. Effect of elevated temperatures on the compressive strength of nano-silica and nano-clay modified concretes using response surface methodology // *Case Stud. Constr. Mater.* – 2023. – Vol.18. – Art. No. e02032.

14. Influence of firing temperature on the ceramic properties of illite-chlorite-calcitic clays / Martinez-Martinez S., Perez-Villarejo L., Garzon E., Sanchez-Soto P.J. // *Ceram. Int.* – 2022. – Vol.49. – P.24541-24557.

15. Experimental study effect of bottom ash and temperature of firing on the properties, microstructure and pore size distribution of clay bricks: a Lithuania point of view / Pitak I., Baltusnikas A., Kalpokaite-Dickuviene R., Kriukiene R., Denafas G. // *Case Stud. Constr. Mater.* – 2022. – Vol.17. – Art. No. e01230.

Надійшла до редакції 14.03.2023

RESEARCH ON CLAY RAW MATERIALS FOR MANUFACTURING OF CLINKER BRICKS

O. Khomenko ^{a, *}, B. Datsenko ^b, G. Fomenko ^a

^a Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

^b Kyiv National University of Construction and Architecture, Kyiv, Ukraine

* e-mail: elenahths@ukr.net

We developed a basic approach for determining the possibility of using clay raw materials for the manufacturing of ceramic clinker bricks. A complex of properties is given that allow establishing rational technological parameters of forming, drying and firing of ceramic products. Composite charges were prepared based on clays of different mineralogical types from the Druzhkiv, Siver and Ozeryan deposits (Ukraine). It was established that on the basis of experimental materials by means of plastic forming and firing at temperatures of 1100–11200C it is possible to obtain ceramic clinker bricks with a water absorption of 4–5% and a mechanical strength of 29.8–30.0 MPa, which meets the requirements for clinker bricks. The obtained characteristics of previously unexplored clay raw materials open the possibility of their wide application in the construction industry.

Keywords: clay; ceramic clinker brick; composite mixture; plasticity; sintering; shrinkage; water absorption; mechanical strength.

REFERENCES

1. Fedorenko OYu, Shchukina LP, Ryshchenko MI, Prysiazna LV. *Klinkerni keramichni materialy na osnovi pryrodnoyi i tekhnohennoyi syrovyny Ukrainy* [Clinker ceramic materials based on natural and man-made raw materials of Ukraine]. Kharkiv: Planeta Print LLC; 2018. 185 p. (*in Ukrainian*).
2. Wesolowska M, Kaczmarek A. Dependence of capillary properties of contemporary clinker bricks on their microstructure. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 2017; 245: 022045. doi: 10.1088/1757-899X/245/2/022045.
3. Koleda VV, Mikhailyuta ES, Alekseev EV, Tsybul'ko ES. Technological particularities of clinker brick production. *Glass Ceram.* 2009; 66: 132-135. doi: 10.1007/s10717-009-9129-3.
4. Levitskii IA, Khoruzhik ON. Relationship of properties, phase composition, and microstructure of clinker brick. *Glass Ceram.* 2021; 78: 193-199. doi: 10.1007/s10717-021-00377-x.
5. Kruglitsky NN, Datsenko BM, Moroz BI. The influence of raw materials composition on the properties of fired clay products. *Ceram Int.* 1984; 10: 78-80. doi: 10.1016/0272-8842(84)90030-0.
6. Kairakbaev AK, Abdrakhimova ES, Abdrakhimov VZ. Effect of high-alumina nanotechnogenic petrochemical wastes on the heat resistance of clinker brick. *Glass Ceram.* 2016; 72: 335-340. doi: 10.1007/s10717-016-9786-y.
7. Fedorenko O, Prysiazna L, Petrov S. Studying the physicochemical regularities in the color- and phase formation processes of clinker ceramic materials. *East Eur J Enterprise Technol.* 2018; 6(6(96)): 58-65. doi: 10.15587/1729-4061.2018.150659.

8. Khomenko O, Sribniak N, Dushyn V, Shushkevych V. Analysis of the interaction between properties and microstructure of construction ceramics. *East Eur J Enterprise Technol.* 2018; 4/6(94): 16-25. doi: 10.15587/1729-4061.2018.140571.
9. Khomenko OS, Sribniak NM, Hretsai SO, Teliushchenko IF, Ivchenko VD, Dushyn VV. Development of a complex burnable additive for manufacture of porous building ceramics with high strength. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2019; (3): 166-175. doi: 10.32434/0321-4095-2019-124-3-166-175.
10. Ordieres R, Cultrone G. Technical quality of solid bricks made using clayey earth with added coffee grounds and fly ash. *Constr Build Mater.* 2022; 341: 127757. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127757.
11. Chalouati Y, Bennour A, Mannai F, Srasra E. Characterization, thermal behaviour and firing properties of clay materials from Cap Bon Basin, north-east Tunisia, for ceramic applications. *Clay Minerals.* 2020; 55(4): 351-365. doi: 10.1180/clm.2021.4.
12. Rabeder J, Reitner H, Wimmer-Frey I, Filzmoser P, Mert MC, Heinrich M, et al. Integrative Analyse der Loss- und Losslehmvorkommen im osterreichischen Alpenvorland und im Wiener Becken – ein Beitrag zum Interaktiven Rohstoff-Informationssystem IRIS-Online. *Berg Huettenmaenn Monatsh.* 2021; 166: 206-211. (in German). doi: 10.1007/s00501-021-01096-0.
13. Dahish HA, Almutairi AD. Effect of elevated temperatures on the compressive strength of nano-silica and nano-clay modified concretes using response surface methodology. *Case Stud Constr Mater.* 2023; 18: e02032. doi: 10.1016/j.cscm.2023.e02032.
14. Martinez-Martinez S, Perez-Villarejo L, Garzon E, Sanchez-Soto PJ. Influence of firing temperature on the ceramic properties of illite-chlorite-calcitic clays. *Ceram Int.* 2022; 49: 24541-24557. doi: 10.1016/j.ceramint.2022.11.077.
15. Pitak I, Baltusnikas A, Kalpokaite-Dickuviene R, Kriukiene R, Denafas G. Experimental study effect of bottom ash and temperature of firing on the properties, microstructure and pore size distribution of clay bricks: a Lithuania point of view. *Case Stud Constr Mater.* 2022; 17: e01230. doi: 10.1016/j.cscm.2022.e01230.