

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

На правах рукописи



Дубинецкий Виктор Валерьевич

**КЕРАМИЧЕСКИЙ КИРПИЧ ПОЛУСУХОГО ПРЕССОВАНИЯ  
С ПРИМЕНЕНИЕМ МИНЕРАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ  
ОТХОДОВ БУРЕНИЯ**

Специальность 2.1.5. Строительные материалы и изделия (технические науки)

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, доцент  
Гурьева Виктория Александровна

Оренбург - 2024

## Оглавление

СОКРАЩЕНИЯ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1 ТЕКУЩАЯ СИТУАЦИЯ И ПРОГНОЗ РАЗВИТИЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ.....	14
1.1 Характеристика отрасли отечественной строительной керамики.....	14
1.2 Пути повышения качества изделий строительной керамики.....	19
1.3 Технология образования промышленных отходов бурения нефтегазовой промышленности.....	29
1.4 Опыт применения кальцийсодержащих материалов в производстве изделий строительной керамики.....	32
1.5 Выводы по главе.....	44
ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	46
2.1 Методы оценки свойств исходных материалов, структуры и свойств керамики.....	46
2.2 Исследование структурно-минералогических и технологических особенностей исходного сырья .....	50
2.2.1 Пластичное сырье .....	50
2.2.2 Минеральные продукты отхода бурения.....	61
2.3 Выводы по главе.....	69
ГЛАВА 3 КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СТЕНОВОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СУГЛИНКА И КАРБОНАТСОДЕРЖАЩЕГО МИНЕРАЛЬНОГО ПРОДУКТА ОТХОДА БУРЕНИЯ.....	71
3.1 Разработка опытных составов для керамического кирпича на основе легкоплавкого суглинка и карбонатсодержащего минерального продукта отхода бурения.....	72
3.2 Исследование влияния тонкости помола исходного сырья на физико-	

механические показатели керамического кирпича.....	78
3.3 Моделирование технологических параметров формования, сушки и обжига изделий опытных составов .....	91
3.3.1 Разработка режимов производства изделий на основе суглинка Бугурусланского месторождения и КМПОБ.....	93
3.3.2 Разработка режимов производства изделий на основе суглинка Бузулукского месторождения и КМПОБ.....	103
3.4 Исследование влияния химической активации КМПОБ на режим обжига и структурные свойства керамических изделий на основе легкоплавких суглинков.....	111
3.5 Исследование морозостойкости керамического кирпича на основе суглинка и АКМПОБ.....	118
3.6 Научно-методологические основы выбора состава для химической активации КМПОБ.....	121
3.7 Выводы по главе.....	125
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА.....	127
4.1 Термодинамический расчет вероятности образования кальцийсодержащих кристаллических фаз.....	127
4.2 Физико-химические процессы, происходящие при пирогенном синтезе керамического кирпича на основе суглинков и минерального продукта отхода бурения.....	131
4.3 Структура порового пространства керамического кирпича.....	145
4.4 Выводы по главе.....	149
ГЛАВА 5 АПРОБАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА С ПРИМЕНЕНИЕМ МИНЕРАЛЬНОГО ПРОДУКТА ОТХОДА БУРЕНИЯ.....	152
5.1 Результаты заводских испытаний.....	152
5.2 Расчет себестоимости кирпича опытного состава .....	159

5.2.1	Определение исходных компонентов для производства керамического кирпича.....	159
5.2.2	Стоимость необходимых машин и оборудования с учетом амортизации и фонда заработной платы.....	161
5.2.3	Расчет себестоимости керамического кирпича опытного состава на основе АКМПОБ.....	165
5.3	Экономическая эффективность производства керамического кирпича с учетом диверсификации природоохранных мероприятий.....	169
5.4	Выводы по главе.....	173
	ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.....	174
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	177
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	178
	Приложение А. Технологический регламент на производство керамического кирпича полусухого прессования с применением, активированных минеральных продуктов отходов бурения.....	199
	Приложение Б. Акт о внедрении результатов научно-исследовательской работы.....	207
	Приложение В. Протокол испытания.....	208

## СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей диссертационной работе приняты следующие сокращения:

**МПОБ** – минеральный продукт отхода бурения

**КМПОБ** – карбонатсодержащий минеральный продукт отхода бурения

**АКМПОБ** – активированный карбонатсодержащий минеральный продукт отхода бурения

**ПАВ** – поверхностно активные вещества

**РФА** – рентгенофлуоресцентный анализ

**ДТА** – дифференциальный термический анализ

**РЭМ** – растровая электронная микроскопия

**п.п.п** – потери при прокаливании

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Особый интерес в группе строительных материалов благодаря комплексу физико-механических показателей, экологичности и архитектурной выразительности представляют керамические изделия, среди которых большое значение уделяется стеновым изделиям. На протяжении многих веков керамический кирпич являлся основным строительным материалом при возведении жилых и общественных зданий, сохраняя лидирующие позиции в строительной индустрии до настоящего времени. Однако, развиваясь достаточно высокими темпами, предприятия керамической отрасли не полностью удовлетворяют запросам современного строительства. Действующие заводы выпускают продукцию в недостаточном объеме, а нередко и невысокого качества. По уровню технического оснащения и качеству продукции отечественные керамические предприятия, преимущественно регионального уровня, отстают от передовых производств других стран.

Однако, только закупка импортного оборудования не в состоянии компенсировать отсутствие разработок и внедрение технологий, ориентированных на использование местного сырья с учетом его особенностей. До настоящего времени основным сырьем для производства изделий строительной керамики остаются глины, которые представляют собой сложные полиминеральные структуры. Стабильность технологии производства и получение конечной продукции с заданными свойствами определяют повышенную потребность в качественном сырье. Однако ограниченность разрабатываемых месторождений кондиционных глин на территории РФ, существенные расходы на его добычу и транспортировку вынуждают предприятия использовать в производстве местные глины: суглинки, супеси, опоки и др., как правило, характеризующиеся низкой пластичностью, присутствием в их составе различных примесей, в том числе кальцийсодержащих. В связи с этим разработка технологий с учетом специфики происхождения и

состава глин требует применение научного подхода, придавая особую важность и актуальность исследованиям.

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

Таким образом, разработка технологии керамического кирпича с использованием местного широко распространенного легкоплавкого глинистого сырья - суглинков и отходов бурения скважин при добыче нефти базируется на современных научных концепциях ресурсосбережения и приобретает особую актуальность для решения региональных проблем, имеющих важное хозяйственное значение в области производства строительных материалов.

Диссертационная работа выполнена на кафедре «Технология строительного производства» ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет» в соответствии с договором на выполнение НИР № 266/13 от «15» мая 2013 г. «Разработка технологии и исследование структуры строительных материалов, модифицированных техногенными продуктами минерального и органического происхождения», программой «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники», подпрограммой «Архитектура и строительство».

**Степень разработанности темы исследования.** Исследования отечественных и зарубежных ученых: А.И. Августиника, П.И. Боженова, А.А. Байкова, П.П. Будникова, В.И. Верещагина, В.Д. Котляра, Б.К. Кара-Сала, Л.Л. Масленниковой, О.П. Мчедлов-Петросяна, Р.З. Рахимова, В.И. Столбоушкина, Н.Г. Чумаченко, Н.Д. Яценко, R. Socolar, S. Gerli др. направлены на расширение сырьевой базы и разработку технологии керамических материалов. Однако вышеперечисленными авторами не рассматривалась возможность разработки технологии керамического кирпича на основе композиции широко

распространенных глинистых пород – суглинков, супесей, характеризующихся нестабильностью составов и свойств, и минеральных продуктов отходов бурения (далее МПОБ). Поэтому вопросы влияния химического и минералогического составов МПОБ на процессы формирования структуры, технологические параметры производства и свойства кирпича данного состава, требуют дополнительных исследований, теоретических осмыслений и практической реализации. В связи с этим рассматриваемая тема актуальна.

**Объект исследования** – керамический кирпич на основе суглинистого сырья и минерального продукта отхода бурения.

**Предмет исследования** – технология производства, обеспечивающая направленное формирование кристаллической-жидкой-газовой фаз, соотношение которых определяет постоянство структуры и свойств композиционного керамического кирпича в процессе эксплуатации.

**Цель диссертационной работы** – разработать научно обоснованные технологические решения, обеспечивающие получение керамического кирпича с применением карбонатсодержащего минерального продукта отхода бурения и умеренно-пластичной глины-суглинка в соответствии с ГОСТ 530-2012.

Для достижения поставленной цели предусматривалось решение следующих задач:

- исследование пригодности минерального продукта многотоннажных отходов бурения с повышенным содержанием карбонатных пород в качестве сырья в композиции с суглинком для производства керамического кирпича;
- исследование и разработка способов активации карбонатсодержащего минерального продукта отхода бурения с целью повышения его реакционной способности в условиях пирогенного синтеза кирпича;
- разработка рационально-технологических принципов производства керамического кирпича на основе суглинка и карбонатсодержащего минерального продукта отхода бурения, обеспечивающих при обжиге процессы направленного

фазо- и структурообразования керамического кирпича, физико-механические характеристики которого удовлетворяют условиям ГОСТ 530-2012;

– оценка технико-экономической эффективности разработанных способов получения керамического кирпича, их опытно-промышленная апробация и внедрение полученных результатов исследований.

### **Научная новизна работы.**

1. Установлено, что обработка карбонатсодержащего минерального продукта отхода бурения на амбаровых площадках 6 % раствором HCl влияет на поверхностные и молекулярно-капиллярные связи в поровом пространстве карбонатных пород, обеспечивая до обжига дестабилизацию кристаллической решетки и химическое разрушение структуры арагонита, доломита, безопасное выделение CO<sub>2</sub> и воды, образование CaCl<sub>2</sub> в твердом виде с плотностью 2,51 г/см<sup>3</sup> и раствора CaCl<sub>2</sub>[OH<sub>2</sub>]. Этот прием обеспечивает появление жидкой фазы при температуре обжига кирпича 550-600 °С, в интервале  $t = 772 - 782$  °С плавление CaCl<sub>2</sub>, что увеличивает ее количество на 3 – 4 % и определяет понижение температуры диссоциации карбонатных соединений суглинка (кальцита) с 870 до 820 °С, интенсификацию набора прочности кирпича в среднем на 25 %. Обжиг изделий сопровождается выгоранием органических веществ в образце, увеличением содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 4%, благоприятствует восстановительному процессу Fe<sup>3+</sup> в Fe<sup>2+</sup> и активирует протекание реакций образования в структуре синтезированного керамического композита кристаллических фаз анортита, геденбергита, твердых растворов сложного состава с волластонитовой структурой.

2. Выявлено, что легкоплавкая суглинистая оболочка частиц химически активированного карбонатсодержащего минерального продукта отхода бурения оплавляется фрагментально, определяя точечный механизм спекания частиц пресс- порошка, и их последующую агрегацию расплавом.

3. Установлено, что диссоциация кальцита суглинка при обжиге обуславливает укрупнение диаметра пор в среднем на 15 % и формирование

переходной, безопасной и опасной пористости в соотношении 1:7,9:8,9, что обеспечивает паропроницаемость и работу кирпича в естественных условиях.

**Теоретическая значимость работы заключается в том, что:**

– результаты, полученные при разработке керамического кирпича из композиции умеренно-пластичного суглинка и карбонатсодержащего минерального продукта отхода бурения, дополняют и не противоречат теории термического синтеза и структурообразования низкообжиговых изделий и теории композиционных материалов;

– установлены количественные зависимости дозировки карбонатсодержащего минерального продукта отхода бурения от способов его активации и условий направленного формирования в керамическом черепке кальцийсодержащих кристаллических новообразований: анортит  $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_8]$ , геденбергит  $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , твердые растворы сложного состава с волластонитовой структурой  $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,41}\text{Fe}_{0,59})\cdot[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , которые обеспечивают физико-механические характеристики кирпича в соответствии с требованиями ГОСТ 530-2012.

**Практическая значимость диссертационного исследования.**

1. Выявлены особенности химического и минералогического составов, термические свойства минерального продукта отхода бурения, являющегося многотоннажным отходом нефтедобычи, и оценка его активности в процессах фазо- и структурообразования в условиях пирогенного синтеза керамического черепка.

2. Разработана и внедрена в ходе опытно-промышленных испытаний в условиях производства методика активации карбонатсодержащего МПОБ 6 % раствором  $\text{HCl}$ , исключая разрыхление структуры и снижение плотности готового кирпича в результате газовой выделения вследствие разрушения при обжиге карбонатных пород, и обеспечивающая прочность керамического кирпича ( $K_n$  менее 0,6), его стойкость к попеременному замораживанию и оттаиванию без

внешних изменений поверхности и потери массы и марку по морозостойкости кирпича F75. Технология защищена патентом на изобретение РФ № 2750796.

3. Разработана технология керамического кирпича на основе умеренно - пластичного суглинка при содержании АКМПОБ (активированного карбонатсодержащего минерального продукта отхода бурения) в количестве 40 %, обеспечивающая получение изделия методом полусухого прессования, свойства которого отвечают требованиям ГОСТ 530-2012. Технология защищена патентом на изобретение РФ № 2646292.

4. Апробирована на предприятиях: ООО «Керамик» (г. Бугуруслан), ООО ТД «Бузулукский кирпичный завод» (г. Бузулук) разработанная ресурсосберегающая технология производства керамического кирпича на основе композиции суглинистого сырья и 40 % АКМПОБ методом полусухого прессования, обеспечивающая: сохранение целостности и однородности структуры сырца в течении всего технологического цикла, снижение температуры сушки и обжига в условиях восстановительной среды печи до 50 °С, плотность кирпича 1,875 г/см<sup>3</sup>, марку М150 и F75, общую пористость менее 30 %.

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

**Положения, выносимые на защиту:**

– приемы активации КМПОБ и установленные математические и физические зависимости результирующих технических параметров синтезированного кирпича, закономерности формирования микроструктуры композита;

– установленные особенности композиционных составов умеренно–пластичных суглинков и КМПОб, и влияние технологических режимов переделов подготовки, формования, сушки и обжига на физико-механические характеристики изделия;

– результаты комплексных экспериментальных исследований влияния АКМПОб на фазовые и структурные превращения, происходящие при термической обработке, и свойства кирпича;

– результаты опытно–промышленной апробации, позволяющие оценить технологическую эффективность разработанных рецептов масс и принципы ресурсосберегающей технологии производства керамического кирпича на основе суглинка и АКМПОб по критериям соответствия требованиям ГОСТ 530–2012 и экономической эффективности.

**Достоверность результатов исследований**, основных научных положений, сформулированных выводов и разработанных рекомендаций, представленных в работе, обоснована применением основ теории дисперсных систем, фундаментальных основ и закономерностей материаловедения, научных положений и технологий, разработанных ведущими учеными данной области: А.И. Августиником, П.И. Боженковым, П.П. Будниковым, А.А. Байковым, О.П. Мчедлов-Петросяном и др., а также современных методик проведения научных исследований, сходимостью полученных автором результатов теоретических и экспериментальных исследований в пределах относительной погрешности с доверительной вероятностью 0,95 и получением прогнозируемых результатов в практической реализации.

**Апробация диссертационной работы.** Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на региональных, всероссийских и международных научно–технических конференциях: «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры» (г. Оренбург, 2013–2019 гг.), «Актуальные проблемы интеграции науки и образования в регионе» (г. Бузулук, 2013), МНПК «Строительство» (г.

Ростов–на–Дону, 2015 г.), «Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации» (г. Оренбург, 2015 г.), «Развитие керамической промышленности России» КЕРАМТЕКС (г. Казань 2015 г, г. Тула 2018 г., г. Уфа 2019 г.); «Актуальные вопросы современного строительства промышленных регионов России» (г. Новокузнецк, 2016 г.); I международный молодежный образовательный форум «Евразия» (г. Оренбург, 2016 г.), «Engineering and Technologies for Production and Processing» (г. Нальчик, 2018 г.), «Sludge of the Fuel-Energy and Oil-Producing Complex in the Production of Wall Ceramic Products» (г. Владивосток, 2018 г.), «Традиции и инновации в строительстве и архитектуре» (г. Самара, 2019 г., 2021 г.). Работа удостоена премии лауреатов Губернатора Оренбургской области в сфере науки и техники 2020 г.

**Публикации.** Основные результаты исследования опубликованы в 21 научной статье, в том числе **9 статей** в российских рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень рекомендованных ВАК, **4 статьи** в изданиях, входящих в международную реферативную базу данных и систем цитирования Scopus. Получены 2 патента на изобретение: № 2646292 РФ, № 2750796 РФ.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 183 наименований и 3-х приложений. Диссертация изложена на 208 страницах, содержит 58 рисунков и 32 таблицы.

# ГЛАВА 1 ТЕКУЩАЯ СИТУАЦИЯ И ПРОГНОЗ РАЗВИТИЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

## 1.1 Характеристика отрасли отечественной строительной керамики

Тенденция повышения объемов роста и инвестиций в объекты капитального строительства и жилищного фонда, ставит задачи по росту производства экологически чистых и долговечных строительных материалов, в которых приоритетная позиция отводится керамическим материалам различного конструктивного назначения: стеновых, кровельных, теплоизоляционных, отделочных.

Анализ изменений темпов роста потребления основных видов мелкоштучного стенового материала, к которым можно отнести керамический и силикатный кирпич, а также широкий сектор блоков, выполненных из различного материала, позволил установить, что на долю керамических стеновых материалов в целом по РФ приходится более 50 % от всего перечня стеновых материалов (рисунок 1.1) [1]. Однако предприятия, специализирующиеся на выпуске керамического кирпича, распределены по федеральным округам РФ неравномерно согласно [2] (рисунок 1.2). Наибольшие производственные мощности сосредоточены в Центральном и Приволжском округах, где на их долю приходится 52 % от общегосударственного количества керамических предприятий. Наименьшими производственными мощностями обеспечены Дальневосточный федеральный округ. Такая неравномерность распределения заводов по территории РФ определяется следующими факторами: состояние сырьевой базы; транспортная инфраструктура регионов; востребованность продукции; потребительская способность строительных компаний и индивидуального застройщика.

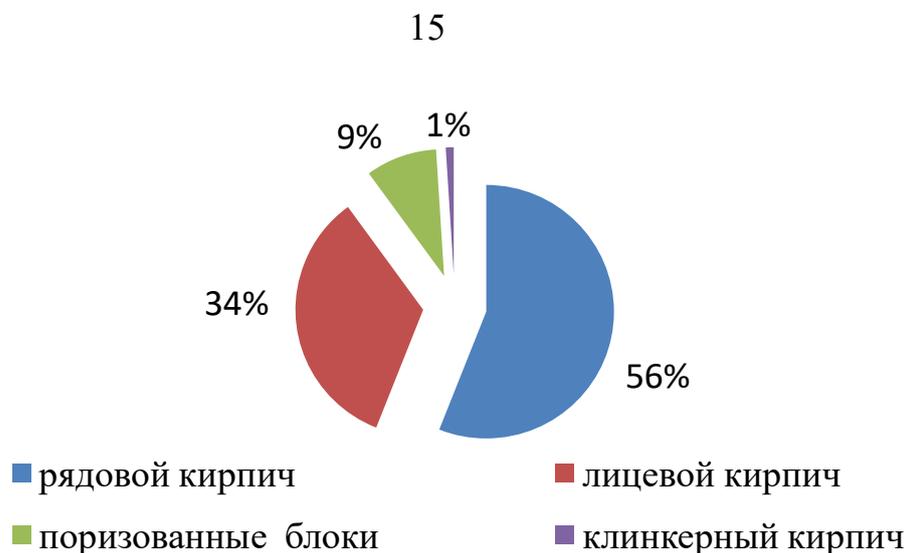


Рисунок 1.1 – Прогноз развития рынка в 2021-2022 гг

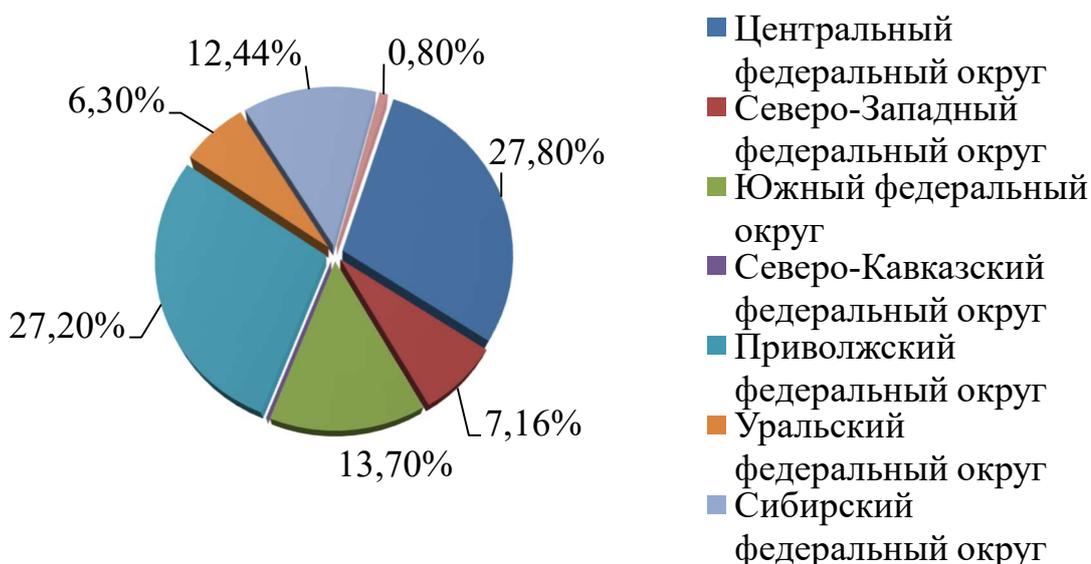


Рисунок 1.2 – Производство керамического кирпича по округам РФ за 2021 год

Доля ввозимого керамического кирпича в РФ (импорт) составляет незначительную часть от объема потребляемого кирпича. В 2018 г., по данным Росстата, импорт керамического кирпича в Россию составил всего 680 млн. усл. кирпича. Основным импортером керамического кирпича в РФ является Беларусь. Однако и экспорт керамического кирпича из России тоже не большой и, в

основном, приходится на экспорт кирпича в Казахстан и страны СНГ [3–9]. Таким образом, спрос на керамический кирпич в России удовлетворяется в полном объеме, в основном, за счет внутреннего производства.

Ассортимент выпускаемой керамической продукции основными производителями, как правило, представлен следующими группами товаров: кирпич рядовой (одинарный и утолщенный, полнотелый и пустотелый), кирпич лицевой (одинарный и утолщенный, полнотелый и пустотелый), камни стеновые (2 НФ), крупноформатные керамические блоки, прочие виды продукции (керамический кирпич нестандартных размеров) и др. Это связано с тем, что модернизация технологического процесса происходит в основном на крупных предприятиях, а заводы средней и малой мощности продолжают выпускать продукцию низкого или среднего уровня качества. Сортамент продукции крупных заводов имеет большим разнообразных видов кирпича, фактуры и цветовой гаммы. Основные производители керамического кирпича своевременно реагируют на запросы потребителя формированием потребительских свойств: выпускаемая продукция имеет высокие прочностные показатели (марка по прочности от М150 до М200, а для клинкерного кирпича более М300) и марка по морозостойкости F75–F100.

Очередной виток динамично развивающейся отрасли по производству керамического кирпича в стране отмечался в середине 90–х годов прошлого столетия, где темпы роста были продиктованы потребностями рынка в более качественной выпускаемой продукции (производство керамического кирпича марок М 150 – 300 пришло на смену обиходным М 50 и 75) и внедрения передовых западных технологических решений на реконструируемых и вновь строящихся заводах [3].

Опираясь на вышесказанное, необходимо указать на появившийся дисбаланс между показателями процентного роста объемов спроса на керамические материалы и производительностью заводов, вызванный рядом показателей [2]:

- неимением единой государственной технической политики в области выпуска строительных материалов;
- присутствие большого количества морально и физически устаревшего технологического оборудования на предприятиях;
- снижением количества и запасов разрабатываемых месторождений высококачественных кирпичных глин;
- сокращением разведанных запасов пластичного сырья.

По мнению ряда ученых [7, 8, 9], решение данной задачи связано с необходимостью технического переоборудования заводов, разработкой, и внедрением ресурсо- и энергосберегающих технологий керамического производства.

Анализ потенциала, перспектив и траектории развития производства керамического кирпича в России, в том числе в Приволжском федеральном округе, выявил потребность в строительстве новых предприятий и реконструкции действующих заводов с увеличением их производственной мощности до 30–60 млн. шт. усл. кирпича. На сегодняшний момент керамическое производство в РФ основано на применении современных технологий и оборудования ведущих зарубежных компаний (Германии, Испании, Италии и др.) [10]. Однако техническая модернизация производства, с целью получения высококачественной продукции возможна только при создании сырьевой базы, которая сможет соответствовать технологическим требованиям импортного оборудования. Необходимо отметить, что зачастую непостоянный химико-минералогический составов и технологические свойства глинистого сырья с учетом горизонта залегания или места расположения карьера оказывает значительное влияние на физико-механические параметры готовой продукции [11, 12].

На данный момент глина остается основным компонентом масс для выпуска строительной керамики [13]. При этом подавляющее количество местных месторождений глин на территории РФ зачастую представлено умеренно- и малопластичными, тощими, средне- и неспекающимися суглинками, супесями,

опоками. Данные сырьевые материалы на данный момент не находят достаточно широкого применения в керамическом производстве.

Проведенный анализ литературы [9–17] отечественных и зарубежных исследований установил, что на данный момент первостепенной задачей в производстве строительной керамики является выпуск продукции с заданными физико-механическими показателями на базе малоперспективного местного сырья из композиции «умеренно-пластичная глина + техногенное сырье», разновидностью которого является побочный продукт бурения получаемый в процессе добычи углеводородов.

Оренбуржье занимает девятое место в России по количеству образующихся в результате деятельности нефтегазовой промышленности отходов, складываемых в шламохранилищах и шламовых амбарах. Это приводит к изъятию из землепользования территорий, в том числе Национального парка «Бузулукский бор», и существенному ухудшению экологической ситуации в регионе. Вместе с тем исследованиями ряда ученых (П.И. Боженков, С.Ф. Коренькова, Л. Я. Крамар, А.И. Кудяков, В.В. Прокофьева, Н.Г. Чумаченко и др.) показана возможность использования техногенных продуктов – шламов в производстве строительных материалов: вяжущие вещества, материалы для дорожного строительства и др. В то же время, в результате анализа научных работ установлено, что в производстве строительной керамики отходы нефтепереработки – минеральная составляющая отходов бурения ранее не применялись. Это указывает на перспективность исследуемой темы и позволило сформулировать рабочую гипотезу, заключающуюся в том, что комплексная переработка композиции минеральной составляющей отходов бурения и умеренно-пластичной глины на этапах подготовки, формования, сушки обеспечит в условиях низкотемпературного обжига в системе  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O--RO--Fe}_2\text{O}_3$ , направленное фазо- и структурообразование керамических изделий, что определяет соответствие физико-механических свойств кирпича требованиям ГОСТ 530–2012 и их сохранение в процессе длительной эксплуатации.

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

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

## **1.2 Пути повышения качества изделий строительной керамики**

Существенное сокращение в регионах ранее разведанных и разрабатываемых месторождений отвечающих всем требованиям кирпичных глин и классических природных компонентов для выпуска керамических стеновых материалов предопределило необходимость использования местного низкосортного, малопластичного и трудноспекающегося глинистого сырья [18].

До настоящего времени преимущественное большинство региональных месторождений суглинков, супесей не находят применение по причине низкого технологического качества исходного сырья и не соответствия требованиям действующих нормативных документов продукции, получаемой на его основе. Вместе с тем по данным авторов [19, 20], объем добычи глинистого сырья заводами керамической промышленности ежегодно увеличивается и в 2020 году достиг 29,8 млнм<sup>3</sup>.

По мнению ряда ученых [7, 8] повышение качества продукции отечественных керамических предприятий связано с разработкой и внедрением ресурсо- и энергосберегающих технологий, базирующихся на широком вовлечении в технологию некондиционного местного глинистого сырья и увеличении применения в производстве промышленных многотонажных отходов, необходимостью технического перевооружения заводов.

В Томском политехническом университете [21] исследованы методы и способы получения качественной керамики: выпуск лицевого керамического кирпича с высокой прочностью и морозостойкостью с декоративной поверхностью; регулирование процессов сушки; введения в шихту добавки в виде цеолитовой породы, способствующей распределению свободной воды в керамической массе.

Выполненные экспериментальные разработки являются актуальными и позволяют регулировать процессами формирования структуры и заданных свойств керамического материала [20, 21]. Так же необходимо сделать акцент на то, что увеличение качества готовой продукции данного вида связано с введением упрочняющих добавок и вводом в состав шихты цеолитовых, волластонитсодержащих компонентов. Месторождения и добыча которых находится на территории ЗападноСибирского региона. В связи с этим, для получения керамической продукции высокого качества из некондиционного глинистого сырья в других регионах РФ требуется выработка новых эффективных подходов, структурированных на выпуске готовой продукции с заданными физико-механическими и декоративными параметрами.

При получении высококачественной стеновой керамики особое внимание должно уделяться технологическим процессам производства, особенно на ключевых стадиях таких как формование, сушки и обжига керамического материала. Авторы работы [22] указывают на распространенное положение о том, что «перед обжигом изделие-сырец высушивается до влажности 5–7 %», но на практике данное условие, как правило, не выполняется. Опытным путем ими

было установлено, что изделия, укладываемые для обжига в штабель, должны иметь влажность не ниже критической. Только соблюдение данных условий на начальных стадиях обжига позволяет избежать возникновения и развитие деформаций на стадии обжига.

По мнению автора, [23] изменение времени выдержки, при максимальной температуре обжига, существенно меняет прочностные характеристики изделия, что подтверждают результаты экспериментов, в которых длительность изотермической выдержки изделий во время обжига не менее 5 часов, а с учетом объемного фактора – 7–8 часов. В то же время выявлено, что фазовый состав изделия, полученного с использованием вышеописанного приема, не меняется.

Современные тенденции увеличения уровня эффективности технологических процессов в производстве различных видов керамических изделий в сложной экономической ситуации и высокой конкуренции на рынках сбыта определяют необходимость реализации программ ресурсо- и энергосбережения. Особенно актуальна данная проблема для производства строительной керамики, которая отличается высокой материалоемкостью и затратами на сырье [24]. Данные статьи затрат составляют наибольший удельный вес в себестоимости продукции. При этом необходимо отметить эффективность повторного вовлечения в производство строительных материалов, в том числе для получения керамических, отвечающих требованиям нормативных документов, техногенных продуктов. Такой прием целесообразен при использовании современных методов подготовки сырья на переделе тонкого и сверх тонкого измельчения и последующей термообработки изделия – сырца.

На современном этапе большая часть кирпичных заводов переходит на низкокачественное, малопластичное, трудноспекающееся природное и техногенное сырье. В связи с этим особое значение в организации и построении технологического процесса производства керамического кирпича приобретают задачи по выбору и разработки методов подготовки исходного сырья, а также формовки изделий. Например, фирма Roben Klinkerwerke (Германия), применяет

сухую массоподготовку с использованием маятниковой мельницы вместо традиционной полусухой технологии. Такой способ позволяет из низкосортного сырья – красных легкоплавких глин с большим процентным содержанием пиритов и базальтов - выпускать лицевой высококачественный кирпич [25].

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

Добиться повышения качества керамических изделий можно повышением внутренней энергии сырьевых материалов в результате химических и физических изменений. Практикуются разнообразные способы активации сырья [26–30]:

механическая активация твердых веществ обеспечивает не только количественное накопление дефектов, но и приводит к преобразованию структуры, обеспечивающее существенное изменение состава и химических свойств;

– химическая активация проводится на стадии первичной переработкам сырья и заключается в применении ПАВ, кислот разной концентрации, растворов щелочей с целью повышения подвижности шликеров, улучшения формуемости пресс-порошков, образования фрактальной структуры керамического черепка;

– физическая активация вылеживанием приводит к появлению трещин в структуре глин, обеспечивает улучшение свойств сырья, измельчение карбонатных включений;

– термическая активация заключается во вводе в шихту добавок-плавней с повышенным содержанием  $RO$  и  $R_2O$ , силикатного состава (стеклобой, нефелин-сиенит);

– механотермическая активация предусматривает сочетание ударно-волнового и термического воздействий. С целью устранения вредного влияния карбонатов на трещинообразование в структуре керамического черепка

рекомендуется механотермическая активация сырья в ИСУ. Разновидностью механической активации является обработка сырья ультразвуком.

Из рассмотренных способов активации на керамических заводах наиболее широко применяется механическая активация сырья.

В процессе становления и развития керамической промышленности были сформированы и разработаны научные и практические основы изготовления стеновых материалов [150, 158]. Традиционно кирпичные глины должны иметь хорошие формовочные качества, быть устойчивыми к образованию трещин на стадии сушки и обжига, иметь требуемые показатели по прочности, морозостойкости и водопоглощению. При этом качество сырьевой базы в большинстве регионов страны имеют в основном невысокое качество, что в ряде случаев привело их к списанию как непригодных в качестве кирпичных глин [31].

Указанная проблема, несомненно, имеет важное значение как при новом строительстве кирпичных заводов, так и при реконструкции и технической модернизации существующих мощностей, что приводит к истощению запасов высококачественных глин. Пути решения данного вопроса, по мнению многих исследователей [32, 33], могут лежать только на пути расширения сырьевой базы, путем внедрения в производство не классического глинистого сырья и многотонажных техногенных отходов, а также применения эффективных методов подготовки компонентов на всех этапах производства, что позволит получить качественную керамическую продукцию.

Применение низкокачественного глинистого сырья и промышленных малопластичных, неспекающихся отходов в производстве керамического кирпича с улучшенными физико-механическими показателями требует внедрения технологических приемов для более глубокой переработки сырья, включая тонкий помол и механоактивацию, которые в свою очередь влияют на энергетические затраты [34, 35]. Практика показала, что при использовании карбонатсодержащего глинистого сырья или техногенных отходов с большим содержанием карбонатных соединений, необходим помол до размера частиц

менее 0,3 мм, с целью исключения на поверхности изделий «дутиков». Хотя выполнение данного условия даже с учетом использования современного оборудования весьма затруднительно [36].

В работе [37] авторами в качестве основного компонента в условиях отсутствия кондиционных глин использован суглинок Бий-хемского месторождения. Минералогический состав суглинка характеризуется высоким содержанием монтмориллонита (20–22 %), кварца (41–44 %), ортоклаза (10–14%) и железистыми соединениями. Данное сырье по химическому и гранулометрическому составу непригодно для получения плотных керамических материалов. После формования и обжига изделий при температуре 1100 °С образуется керамический черепок с водопоглощением 9–10 %, что существенно превышает требования стандартов к изделиям данной группы изделий. Для улучшения физико-механических показателей керамического материала в шихту дополнительно вводилась измельченная цеолитсодержащая добавка с насыпной плотностью 1540 кг/м<sup>3</sup>. Данное решение позволило повысить прочностные показатели до 32 МПа. Результаты химического анализа показали высокое процентное содержание в шихте железистых соединений, щелочноземельных оксидов (СаО и MgO более 7 %), щелочных оксидов (K<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>O), что привело к образованию низкотемпературного расплава. Минералогический состав, полученных керамических образцов, представлен цеолитом (27–33 %), кварцем (23–27 %), полевым шпатом (36–41 %), гидроксидом железа (7–8 %). Разработанный состав относится к плавням I класса по механизму флюсующего действия – образование жидкой фазы происходит посредством собственного плавления. Установлено, что ввод в состав шихты цеолитсодержащей породы позволяет получить керамический материал с низким водопоглощением от 0,8 до 1,2 % в условиях обжига при температуре 1080 °С и указывает на интенсивный процесс спекания масс при температуре более 1050 °С. Необходимо отметить, что степень измельчения дополнительно вводимой цеолитсодержащей добавки способствовала улучшению формуемости пресс – порошка; повышению площади

контакта между пластичными и твердыми частицами в массе; снижению внутреннего трения в процессе прессования [38].

Разработки авторов [39, 40] о возможности использования глин и суглинков с высоким содержанием карбонатных включений имеют весомое научное и практическое значение. Представленные данные апробированы при возведении кирпичного завода под Казанью, с производственной мощностью 60 млн. шт. усл. кирпича в год.

Керамические заводы Брянской области имеют на балансе значительные запасы природного сырья. Однако, за счёт собственного производства потребность в стеновых керамических материалах покрывается не более чем на 60 – 70 % и в области сохраняется постоянный дефицит стеновых керамических материалов [41]. В совокупности суммарное число запасов, находящихся в реестре, насчитывает 24 месторождения глин и глинистого сырья с общим объемом в пределах 36 млн. м<sup>3</sup>, относящихся к категории А+В+С<sub>1</sub>, и более чем 2 млн. м<sup>3</sup>, относящихся к категории С<sub>2</sub>. Данные условия позволяют наладить выпуск керамического кирпича, что благоприятно скажется на экономической стабильности региона и позволит создать дополнительные рабочие места. В Выгоничском район области глинистое сырье представлено большими залежами трепельных и мергелистых пород. В связи с этим, институтом «НИИСМ» были проведены исследования, направленные на изучение соответствия данного сырья для производства кирпича методом пластического формования. По полученным результатам исследований выявлено, что глинистое сырье соответствует требованиям ГОСТ 9169–2021 «Сырьё глинистое для керамической промышленности. Классификация» (вводится в действие на территории Российской Федерации с 01.04.2022). Породы данных месторождений классифицируются как грубодисперсное трепельное и низкодисперсное мергелистое сырье. По показателю пластичности в обоих случаях сырье относится к группе умеренно- пластичного глинистого сырья. Исследованы дообжиговые и обжиговые параметры керамических образцов оптимального

состава. Разработанная технологическая линия, позволяет выпускать высококачественную стеновую керамику с широкой линейкой, которая соответствует, действующему межгосударственному стандарту.

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

На текущий момент разработано и повсеместно используется несколько методов достижения требуемого цветного исполнения лицевого кирпича, при этом наиболее востребованным является технология объемного окрашивания керамической массы введением хромофорных компонентов [42]. Также необходимо отметить, что указанный метод имеет ряд преимуществ по отношению к глазурованию или ангобированию: кирпич, полученный по данной технологии, имеет более высокую долговечность и технология производства не предусматривает введение нестандартных узлов и оборудования в общую технологическую схему. При этом объемное окрашивание керамического кирпича, в случае необходимости выпуска более насыщенных цветовых решений, требует увеличения процентного содержания красящих компонентов, что сказывается на конечной стоимости продукции. Уменьшение доли затрат на выпуск лицевого кирпича с учетом решения данного обстоятельства возможно за счет применения в составе шихты многотонажных техногенных продуктов, в составе которых имеется большое количество цветообразующих оксидов. Которые при должной подготовке могут придать лицевому керамическому кирпичу в процессе термической обработки требуемую цветовую гамму.

На базе лаборатории АОЗТ «Завод «Красный Октябрь» расположенного на территории Украины проводилось опытное изучение промышленного отхода, полученного от электросталеплавильного производства на метизно-металлургических заводах Белгородской и Харьковской областей. Цель исследования заключалась в возможности применения железосодержащей пыли в

керамическом производстве в качестве окрашивающего компонента для выпуска облицовочного кирпича темно-коричневого оттенка [43]. Железосодержащая пыль в тонкодисперсном состоянии, представлена следующим химическим составом, мас. %:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 31,5;  $\text{FeO}$  – 1,9;  $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$  – 3;  $\text{SiO}_2$  – 7,4;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0,8;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 15,4;  $\text{K}_2\text{O}$  – 3,8;  $\text{MgO}$  – 1,9;  $\text{CaO}$  – 5,7;  $\text{ZnO}$  – 26,8. Пигментальная составляющая компонента достигается наличием в нем оксидов железа и марганца, комбинация которых, предполагает использовать железосодержащий отход в качестве красящей добавки, с темными оттенками.

В процессе подбора опытного состава глинистого сырья необходимо провести исследования цель которых определить процентное содержание в нем оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$ , как основополагающих цветовой гаммы после обжига глины. Опираясь на существующие научные исследования, можно констатировать взаимосвязи химического состава опытных глин и получаемого цвета керамики [44]. В процессе обжига маложелезистой глины и закарбонированной супесью, продукт будет иметь темно-желтый или светлый тон. Получение светлого цвета объясняется наличием в сырье  $\text{CaO}$ , который способствует отбеливанию черепка, при соотношении  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO} = 0,65$  получается черепок красного цвета, снижение данного соотношения до 0,5 придает керамическому черепку желтую окраску. Данные экспериментальные исследования были подтверждены в процессе обжига опытных образцов в диапазоне температур 1000–1050 °С.

По результатам выполненных опытно-исследовательских разработок выявлена возможность применения тонкодисперсной железосодержащей металлургической пыли в качестве пигментирующей добавки для получения высокомарочного лицевого кирпича с темной цветовой гаммой при температуре обжига 1050 °С. Установлено оптимальное соотношения  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO} > 1$ , при котором керамический кирпич приобретает темную окраску. Внедрение в производство в качестве добавки металлургической пыли, обеспечит уменьшение себестоимости выпускаемой продукции и позволит решить экологический аспект

металлургического производства и снизить негативную нагрузку на окружающую среду.

Широкое развитие промышленного производства в стране привело к накоплению значительного количества техногенных отходов, занимающих большую территорию под их складирование и ухудшающих экологию региона. Установлено, что горнодобывающими и обогащающими отраслями промышленности Российской Федерации ежегодно попутно производится более 13 млн тонн техногенных продуктов, основная масса которых хранится в шламовых отвалах. В настоящее время во многих регионах используются карбонатные, сернистые и другие суглинки, ухудшающие свойства керамического кирпича. Для минимизации данного влияния и улучшения качества стеновых керамических изделий из низкокачественных глин, применяют различные технологические приёмы, используют разнообразные добавки, корректирующие химический состав природного сырья [46]. Максимально эффективным является введение добавок, в которых содержится значительное процентное содержание оксидов алюминия и железа, которые способствуют ускорению процессов муллитизации керамического черепка при температуре обжига равной 950 °С [47]. Ввод с состав шихты на основе суглинков корректирующих добавок в том числе в виде шламов, позволяет улучшить качество формовочных масс и готовых изделий, значительно расширить сырьевую базу регионов, утилизировать многотоннажные техногенные отходы [48]. При этом необходимо подчеркнуть, что использование корректирующих добавок необходимо выполнять в соответствии с требованиями ГОСТ 21216–2014, который предписывает процентное содержание каждого отдельно взятого оксида в составе шихты для производства стеновой керамики. Во многих примерах данные показатели существенно превышают рекомендации это относится к  $Fe_2O_3$ , присутствие которого достигает 7–8 %. Не смотря на выше сказанное, выпуск керамического кирпича на основе карбонатных опок с введением корректирующих добавок остается актуальным, что подтверждают исследования [49].

Авторы исследований [50] применили ультразвуковой метод обработки исходного сырья как один из видов механической активации реакционной способности керамических масс. Установлено, что в процессе действия ультразвука в течении 3–4 минут на опытное сырье суглинков месторождений Республики Татарстан, средний размер их частиц равен 15 мкм, а при распределении частиц по размерам выделено 3 максимума: 10 мкм, 40 мкм и 300 мкм. При этом процентное содержание частиц размером менее 10 мкм существенно увеличивается с 10 до 40 %. Анализ результатов проведенных экспериментов по изменению гранулометрического состава суглинков показал, что при температуре обжига 950 °С формируется прочный черепок, отличающийся большой плотностью.

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

### **1.3 Технология образования промышленных отходов бурения нефтегазовой промышленности**

В широком спектре промышленных отходов нефтегазовой промышленности отход бурения – это многотонажный техногенный продукт. Только за период с 2016–2020 годы на территории Оренбургской области накоплено более 6 млн тонн отходов бурения и шлама нефтеочистки [101–104], что приводит к изъятию из землепользования территорий, в том числе Национального парка «Бузулукский бор», и существенному ухудшению экологической ситуации в регионе. Технология утилизации отходов бурения экономически не выгодна в связи с тем,

что отходы бурения складироваются непосредственно на территории кустовой скважины (рисунок 1.3).

При этом необходимо отметить, что в процессе бурения происходит разрушение выбуренной породы шарошечным долотом. Это обеспечивает при использовании продукта бурения в качестве сырья для керамического производства уменьшить затраты на помол и облегчает массоподготовку.



Рисунок 1.3 – Шламовые амбары отходов бурения

Модель геологического разреза представлена на рисунке 1.4. Схема бурения скважины представлена на рисунке 1.5.



Рисунок 1.4 – Модель геологического разреза представлена

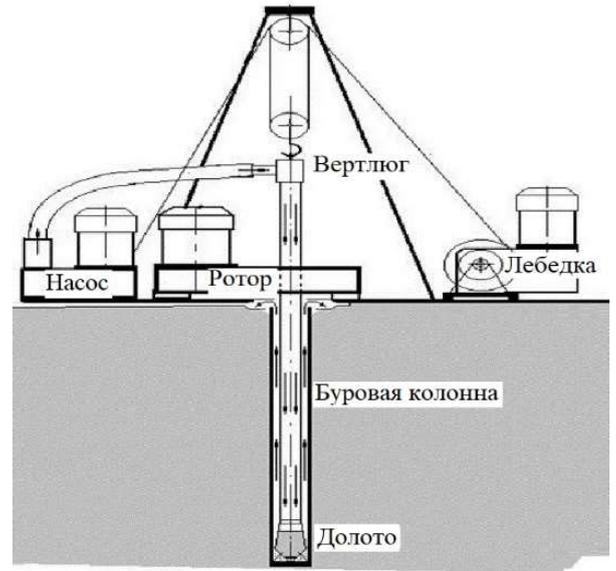


Рисунок 1.5 – Схема бурения скважины

Для кустового бурения скважин Западного Оренбуржья используется установка БУ–3000 ЭУК–1М с эшелонным расположением оборудования представленная на рисунке 1.6.

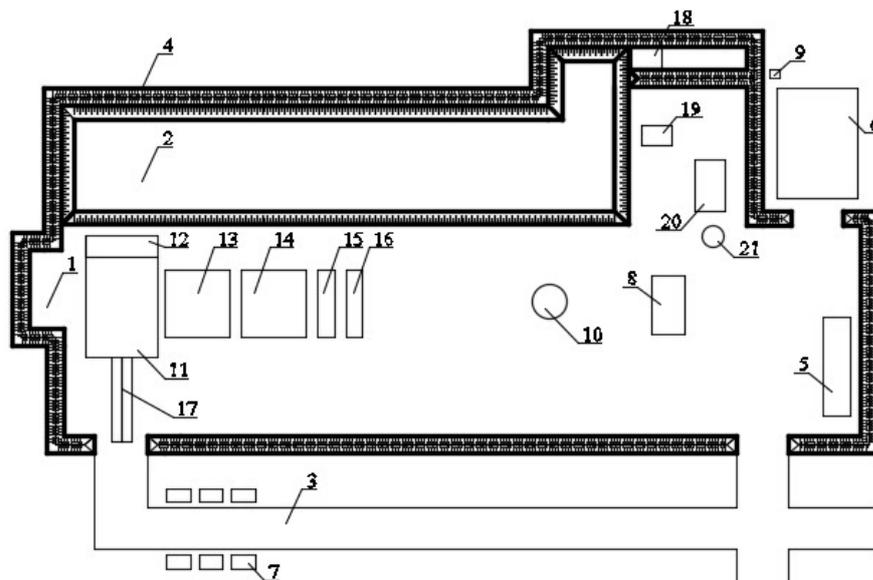


Рисунок 1.6 – Схема расположения элементов на кустовом основании  
1 – кустовая скважина; 2 – площадка под складирование шлама; 3 – въезд № 2;

4 – периметральная обваловка; 5 – место укладки сыпучих материалов; 6 – жилгородок; 7 – стеллаж со штангами; 8 – амбар для возведения водозаборной скважины; 9 – котлован-отстойник для бытовых стоков; 10 – водозаборная скважина; 11 – блочно-вышечная лебедка; 12 – оборудование для очистки бурового раствора; 13 – площадка емкостей; 14 – площадка насосный; 15 – площадка компрессорной; 16 – распределительное устройство КРНБ; 17 – мост приемный; 18 – резервуар нефтяной; 19 – установка котельная; 20 – емкость водяная; 21 – высоковольтное распределительное устройство (РВУ)

Вместе с тем исследованиями ряда ученых (П.И. Боженков, С.Ф. Коренькова, Л. Я. Крамар, А.И. Кудяков, В.В. Прокофьева, Н.Г. Чумаченко и др.) показана возможность использования техногенных продуктов – шламов в производстве строительных материалов: вяжущие вещества, материалы для дорожного строительства и др. В то же время, в результате анализа научных работ установлено, что в производстве строительной керамики отходы нефтепереработки в виде минеральной составляющей отходов бурения ранее не применялись. По мнению автора, причиной является то, что отходы бурения с различных месторождений согласно [127, 128] характеризуются достаточно высоким содержанием  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ , что указывает на наличие в них карбонатсодержащих пород. Согласно [42, 121] физико-химические процессы, происходящие в процессе обжига, оказывают отрицательное воздействие на структуру керамического изделий и их физико-механические свойства.

#### **1.4 Опыт применения кальцийсодержащих материалов в производстве изделий строительной керамики**

Свойства строительной керамики напрямую зависит от керамических свойств сырьевых материалов. С целью получения изделий с соответствующими физико-механическими показателями, в состав шихты дополнительно вводятся

добавки различного назначения, среди которых особое место занимают плавни [51, 52]. Наибольший практический интерес имеют плавни первой группы, имеющие низкую температуру плавления и инициирующие образование легкоплавких эвтектик при температурах обжига 1050 °С и выше [53]. В результате повышается огневая усадка изделий, их плотность и прочность, что является традиционным в процессах жидкофазового спекания. Представителями этой группы плавней относятся карбонатные соединения кальция и магния: мел, доломит, мрамор, известняки др. [54, 55].

Процессы, протекающие при декарбонизации данных материалов подробно рассмотрены [56]. Так, диссоциация  $\text{CaCO}_3$  протекает достаточно плавно при 900 °С, а разрушение структуры доломита –  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  характеризуется на термограмме двумя эндотермическими эффектами: при 630 °С вследствие диссоциации  $\text{MgCO}_3$ , и в интервале от 810 до 855 °С – кальцита  $\text{CaCO}_3$ . Дальнейшее повышение температуры обжига масс, изначально с высоким содержанием карбонатных соединений, приводит к образованию эвтектик, что увеличивает содержание расплава, который напрямую влияет на условия протекания процессов спекания. Так, в присутствии  $\text{CaO}$  интервал спекания масс сужается, а совместное влияние образованных  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  оказывают сильное плавящее действие.

В европейских странах глины с высоким содержанием карбонатных материалов имеют широкое применение в производстве изделий строительной керамики, что обусловлено качественной глиноподготовкой [57–60].

В работах И.А. Альперовича с применением карбонатного сырья в виде мела доказывается возможность получения лицевого кирпича широкого цветового ассортимента с повышенной прочностью по отношению к рядовому кирпичу.

Учеными Татарстана изучена возможность использования карбонатсодержащего сырья – глинистого мергеля в качестве модифицирующей добавки к красножгущим глинам в производстве различных изделий

строительной керамики [61]. Содержание кальцита, по данным химического анализа, достигает 44 %, что позволяет отнести его к высококальциевым. Исходя из результатов электронно – микроскопического анализа, ими определено, что в используемом глинистом мергеле кальцит имеет органогенную природу и является дисперсным образованием, сопоставимым с размерами глинистых частиц. Установлено, что температурный максимум эндоэффекта диссоциации кальцита в данной модификации составляет 760–780 °С, тогда как анализ литературных источников [61, 62] указывает на то, что термическая диссоциация кальцита, связанная с его разрушением до оксида кальция и углекислого газа, протекает при температуре более 800 °С (максимум эндоэффекта 850–950 °С). Исследователи выявили высокую эффективность ввода мергеля (до 30 %). Добавка к полиминеральной глине глинистого мергеля, позволила улучшить реологические свойства глиномассы, а также обеспечила снижение образования трещин при сушке. Модификация керамического черепка мергелем позволила изменять его цветовую гамму (от розового до светло-желтого) и увеличить прочностные характеристики керамики [63–65].

Использование горелых пород, как продукта низкотемпературного обжига, при самовозгорании породы в терриконах в окислительной среде, в качестве отошителя [66], позволило получить керамический кирпич методом полусухого прессования марочной прочности М175. Процессу спекания при относительно невысокой температуре 1000–1050 °С способствовало присутствие СаО, содержание которого по данным химического анализа составляет 19,5 %. Спекание происходит с участием жидкой фазы, от свойств которой зависит формирование структуры керамического материала.

Влияние карбонатов кальция и магния в процессах спекания керамического черепка при температуре обжига выше 1050–1100 °С исследовалась многими учеными.

Особенно большой объем работ по исследованию роли карбонатов кальция и магния в процессах спекания при температуре обжига выше 1050–1100 °С с

обоснованием их влияния на интенсификацию спекания керамики при заданных температурах, выполнен В.Ф. Павловым [67]. Как утверждает автор, соотношение щелочных и щелочеземельных оксидов зависит от химико-минералогического состава глин, и для масс на основе малощелочных – каолинитовых глин должно находиться в пределах от 0,25 до 1,0; каолинито-гидрослюдистых от 0,5 до 1,7; каолинито-монтмориллонитовых от 0,25 до 2,7. Результаты проведенных экспериментов подтвердили высокие эксплуатационные характеристики изделий за счет образования жидкой фазы путем ввода щелочных компонентов, а так же образования легкоплавких эвтектик с щелочеземельными оксидами при высоких температурах. Однако эти соотношения указаны для масс с применением щелочесиликатных стёкол заданного химического и фазового состава. Они позволяют регулировать процессы жидкофазового спекания в результате ввода определённого количества того или иного щелочного компонента. При этом автор отмечает, что большое количество расплава негативно сказывается на показателях деформативности материала в виду скоростного обжига керамической облицовочной плитки [68–72]. Однако в производстве кирпича, размеры и объем которого существенно превышает аналогичные параметры плитки, скоростной обжиг отсутствует.

По данным работы [73], присутствие в глинистом сырье карбонатов при отработанных режимах обжига позволяет получить строительную керамику широкого цветового спектра с высокими прочностными и теплоизоляционными параметрами. Результаты рентгенофазового анализа образцов, прошедших обжиг при температуре 1100 °С из глины Салмановского месторождения, указывают на то, что отсутствие аморфного гало подтверждает процессы твердофазного спекания. Данные электронной микроскопии выявили слоистую структуру без признаков оплавления, что также подтверждает твердофазный процесс спекания. Добавка к глине Салмановского месторождения аморфного кремнезема, привела к изменению микроструктуры образцов, что объясняется авторами изменением атомного соотношения оксидов CaO – SiO<sub>2</sub>. При этом содержание CaO и SiO<sub>2</sub> (на

микроскопической площадке в  $5 \text{ мм}^2$ ) соответственно составило 7,3 % и 19,2 %. Ввиду различного процентного соотношения атомов химических элементов данных оксидов, при обжиге происходит образование разнообразных силикатов кальция.

В Южно-Российском государственном политехническом университете им. М. И. Платова проведены исследования по использованию отхода бурения в качестве заменителя волластонита [74]. Изучен процесс синтеза волластонита в системе  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  в структуре облицовочных керамических материалов. Выявлен оптимальный зерновой состав отхода бурения и проведена оптимизация зернового состава с целью изменения плотности упаковки керамических масс на различных стадиях (подготовка, формование, обжиг). Приведенные экспериментальные исследования позволили определить наименьшее водопоглощение в соответствии с требованиями стандарта (менее 12 %) и наибольшую удельную плотность составов при минимальном соотношении  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ . Полученный состав обеспечивает достаточно высокий выход волластонита и высокий предел прочности образцов при изгибе (18–22,5 МПа).

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

сказываются на протекающие процессы структурообразования керамического материала из глинистых пород и шламов углеобогащения, повышая их прочность. Необходимо отметить, что при отсутствии глинистых минералов дополнительное введение волластонита в состав шихты из шламовых железорудных отходов снижает физико-механические характеристики керамических образцов [75, 76].

Керамика на основе силикатов кальция также была получена на глинах Салмановского месторождения Республики Татарстан с содержанием CaO 20 % и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14,5 % [77]. В состав глин входит 33 % монтмориллонита, 28 % кальцита, 11 % каолинита и хлорита, 10 % гидрослюда, а также незначительное содержание арагонита, гипса и полевого шпата. По мнению авторов, [78] количественное соотношение щелочеземельных и щелочных оксидов влияет на формирование структуры и свойств материалов. Если соотношение данных оксидов находится в пределах от 1,5 до 2,5, то керамические образцы плитки имели небольшую усадку – от 1,0 до 1,3 % и водопоглощение – не более 16 %. При этом подчёркивается, что только при наличии большого количества CaO устанавливается оптимальное сочетание между структурными составляющими системы. При этом часть CaO расходуется на образование анортита, формируя кристаллическую основу, а другая – способствует образованию легкоплавких эвтектик.

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

месторождения и до 10 % CaO определяют образование при обжиге силиката кальция.

Месторождение трепела Ново-Айбесиновское в Республики Чувашия [79], имеющее повышенное количество карбонатов кальция в своем составе, был введен как модификатор в глины Ключищиского месторождения Республики Татарстан. Полученные результаты на основе электронно-микроскопического анализа трепела позволили установить высокую дисперсность карбонатов, диссоциация которых протекает при обжиге, вступая в реакцию с аморфным кремнеземом и образуя силикаты кальция. В процессе эксперимента используя вакуумный экструдер были отформованы опытные образцы с размерами 128x29x18 мм.

Обжиг образцов выполнен в муфельной печи с подъемом скорости температуры в пределах 2 °С/мин. Изотермическая выдержка на максимальной температуре в течение 1, 3 и 6 ч. По результатам были получены образцы керамики с высокими эксплуатационными показателями.

Процесс диссоциации карбонатов, присутствующих в составе глин Ключищинского месторождения с трепелом Ново-Айбесиновского месторождения протекает при низкотемпературном обжиге в интервале 950 °С. Данные процессы происходят в результате взаимодействия с аморфным кремнеземом и образованием силикатов кальция.

Полученные экспериментальные данные указывают на снижение температуры обжига по отношению к общепринятой на 100 °С и получение стеновой строительной керамики с повышенным содержанием  $\text{CaSiO}_3$ . Заводские испытания готовой продукции, выполненные на кирпичном заводе ОАО «Алексеевская керамика» подтвердили, что полученный керамический кирпич с повышенным содержанием силиката кальция, имеет высокие эксплуатационные показатели. Данные характеристики схожи с керамическими материалами, имеющими кристаллические новообразования в виде муллита [80, 81–83].

Влияние добавки СаО на технические характеристики керамического материала на основе глины Хлыстовского месторождения исследованы авторами [84]. В качестве добавок были использованы оксиды кремния и кальция, т.к. они являются составными частями основных промышленных технологических добавок в количестве, %: 2,5 и 10. Проведенные эксперименты установили, что равномерное распределение минерала по образцу достигается при 4% концентрации СаО. С увеличением концентрации СаО цвет становится более ярким и насыщенным и достигает своего пика при 8 % добавки. Увеличение концентрации оксида кальция в образцах приводит при температуре обжига в пределах 1100–1130 °С к образованию оплавлений и деформаций. Образцы с содержанием СаО в количестве 5 % имели прочность не менее 45 МПа, при максимальном значении 94 МПа, а для образцов с содержанием 8 % СаО прочность составила около 87 МПа. По показаниям плотности, водопоглощения и прочности, композиция глины Хлыстовского месторождения и оксида кальция может быть использована в качестве сырья для производства клинкерного кирпича.

Исследования Яценко Н.Д. [85] подтверждают процессы жидкофазового спекания с формированием алюмосиликатов кальция, одним из которых является анортит. При твердофазовом спекании преобладают новообразования алюмосиликатов кальция, в частности, геленита, что наряду с высокими прочностными свойствами снижает усадку изделий. При этом практический интерес проведенных исследований заключается в использовании в качестве карбонатосодержащих материалов и минерализующих добавок техногенных продуктов с повышенной реакционной способностью.

В работе [86] рассмотрена проблема переработки и утилизации твердых шламовых отходов железосодержащего концентрата с содержанием СаО в своем составе 16,68 %. Использование шламового концентрата позволяет изменить цветовую гамму образцов (от красно-коричневого до черно-коричневого), что указывает на высокое процентное содержание соединений железа в сырьевой

шихте. При обжиге изделий из масс с содержанием шлама в пределах 3 % в интервале 950–1000 °С происходят реакции дегидратации и разложения основных глинистых минералов сырья – монтмориллонита и каолинита. По итогам эксперимента установлено образование устойчивой модификации анортита по схеме  $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 = \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , что способствует улучшению физико–механических показателей изделия.

В ходе исследований с целью повышения морозостойкости керамического кирпича из глинистого сырья завода ООО «Фили’Н-КСМ» (г. Шахты) вводом минеральной добавки «Сатен» [87], в химическом составе которой содержится 45,77 % CaO, получен опытный кирпич с морозостойкостью 52 цикла при оптимальном содержании добавки до 4 %. Проведенные полузаводские испытания подтвердили исследуемые экспериментальные данные и принципиальную возможность получения облицовочного морозостойкого керамического кирпича, модифицированного кальцийсодержащей минеральной добавкой. Научно–исследовательским отделом института «ЮжНИИстром» были проведены исследования в области совершенствования технологии производства с целью получения полнотелого лицевого кирпича [88, 89].

Авторы [90, 91], применяя современные методы исследования, провели комплексную оценку состава, структуры и свойств глинистого сырья с целью углубленной его оценки. Установлено, что глинистый материал исследуемого месторождения обусловлен пелитовой структурой, минеральный состав которой, представлен в виде тонкодисперсного кварца, кальцита, гидроксида железа. Глинистая составляющая исследуемого месторождения относится к типу гидрослюдистой, с небольшим процентным содержанием монтмориллонита. Песчано-алевритовая фракция выражена кварцем, гидроксидами железа, известняком, доломитом и полевым шпатом. В сырье присутствует большое количество средне- и малоактивных карбонатных частиц размером до 1,5 мм.

В ходе исследований установлено, что исследуемое глинистое сырье, обожженное при температуре в пределах 950–1000 °С, содержит высокий процент

свободного оксида кальция. При помоле карбонатных включений крупностью менее 250 мкм при условии увеличения температуры обжига до 1050 °С в образцах наблюдаются признаки пережога.

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

Авторами [92, 93] исследовано влияние различных поверхностно активных добавок на повышение связующей способности формовочной массы с целью повышения прочностных характеристик изделий. Экспериментально установлено, что для тощего лессовидного глинистого сырья увеличение формовочной влажности напрямую влияет на улучшение сушильных свойств. Данный процесс протекает за счет увеличения сцепления частиц при низком процентном содержании глинообразующего материала методом увеличения вода для затворения образцов до 20 % и продолжительности вылёживания готовой шихты. Данное решение обеспечило увеличение прочностных характеристик высушенных образцов на изгиб. Необходимо отметить, что отформованные опытные образцы не имели дефектов после обжига в температурном интервале 950–1100 °С и характеризовались водопоглощением от 19,5 % до 12,9 %. При этом они выдержали более пятидесяти циклов объемного замораживания и оттаивания без потери массы и образования видимых дефектов. Полученные результаты указывают на оптимальную поровую структуру, образованную при

обжиге лессовидного глинистого сырья с высоким содержанием карбонатов. Опытным путем, был установлен тот факт, что повышение температуры обжига до 1080 °С способствует увеличению прочностных показателей образцов и влияет на более полное связывание водорастворимых солей, что экспериментально доказано при испытании образцов на капиллярный подсос и определении содержания водорастворимых солей в обожженном черепке.

Проведенные экспериментальные исследования авторами [94] позволили изучить методы негативного воздействия сульфата-ионов на качество полученного керамического изделия. Разработана методика, которая позволяет исключить появление выцветов на поверхности в результате добавления в состав керамической шихты витерита-карбоната, прошедшего предварительный помол, месторождения которого находятся в Сибири. В результате исследования выявлено, что проходящая обменная реакция  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCO}_3 = \text{BaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ , где ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  остаются в глинистом материале связанным, а растворимый карбонат натрия вступает в реакцию с глинистыми минералами. В результате чего образование на поверхности белесоватых пятен не установлено. На основании полученных экспериментальных данных авторами даны рекомендации по дополнительному введению корректирующей добавки. Данная добавка позволяет выполнить быстрый подъем температуры в печи до 600 °С. Данный прием позволяет исключить образование сульфатов из сернистого газа в диапазоне температуры 400–500 °С. Дополнительного положительного эффекта на разрушение сульфатов можно добиться обжигом в восстановительной среде в интервале температур 700 – 800 °С. Данный технологический прием решается дополнительным введением в состав керамической шихты углистого компонента.

Научные исследования, направленные на получение высококачественного кирпича на основе суглинков с повышенным содержанием оксида кальция, изложены в работе [95]. В качестве сырья использован суглинок Дорожного месторождения, представленный тремя пластами общей мощностью 15–20 м. Усредненный химический состав суглинков Дорожного месторождения включает,

мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 67,38;  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$  – 13,37;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 3,78;  $\text{CaO}$  – 5,6;  $\text{MgO}$  – 1,57;  $\text{SO}_3$  – 0,1; п.п.п. – 8,2. В ходе эксперимента особое внимание уделено тщательной подготовке сырьевых компонентов: тонкое измельчение суглинка в шаровой мельнице, роспуск в пропеллерной мешалке и последующее вылеживание глиняной массы в течение 5 суток во влажном состоянии. Образцы изготавливались методом полусухого прессования при влажности пресс порошка 8 % и давлении прессования 30 МПа. После обжига при 950 °С полученные образцы имеют высокие физико–механические характеристики: предел прочности при сжатии до 37–51 МПа и морозостойкость до 50 циклов. Данный результат показывает, что при повышении температуры обжига в продуктах термической обработки значительно увеличивается содержание анортита, который образуется за счет взаимодействия  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$ , а также гематита, образовавшегося в ходе разложения нонтронита, что способствует процессу спекания и улучшению физико-механических свойств образцов. После обжига образцы не имеют трещин и посечек. Частичное снижение механической прочности образцов после обжига при температурах 1000–1050 °С, может быть связано с частичным восстановлением гематита [96].

Таким образом, анализ результатов исследований позволяет утверждать, что применение кальцийсодержащего природного и техногенного сырья в производстве керамических изделий при температуре обжига от 900 до 1100 °С позволяет повысить физико-механические характеристики изделий и расширить номенклатуру выпускаемой продукции на уже действующих кирпичных заводах с использованием местного, в том числе низкокачественного сырья, существенно расширить цветовую гамму керамических материалов [97, 98–104].

Это указывает на перспективность исследуемой темы и позволило сформулировать рабочую гипотезу, заключающуюся в том, что комплексная переработка композиции минерального продукта отходов бурения (далее КМПОБ) и умеренно–пластичной глины на этапах подготовки, формования, сушки обеспечит в условиях низкотемпературного обжига в системе  $\text{SiO}_2$ –

$Al_2O_3-R_2O-RO-Fe_2O_3$ , направленное фазо- и структурообразование керамических изделий, что определяет соответствие физико-механических свойств кирпича требованиям ГОСТ 530–2012 и их сохранение в процессе длительной эксплуатации.

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

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

### **1.5 Выводы по главе**

1. В связи с ограниченностью запасов высококачественных керамических глин, целесообразностью сокращения транспортных расходов на доставку сырья актуальным является разработка ресурсосберегающих технологий, направленных на вовлечение в производство местного сырья: легкоплавких малопластичных глин – суглинков и техногенных продуктов различного состава.

2. Анализ литературы позволил установить, что перспективным направлением, обеспечивающим управление формированием фазового состава,

структуры и свойств изделий строительной керамики в процессе низкотемпературного обжига, является ввод в состав шихты кальцийсодержащих добавок различного происхождения. В связи с этим в технологии керамического кирпича перспективным является использование минерального продукта отхода бурения.

3. С целью повышения качества керамического кирпича, в структуре которого в процессе эксплуатации под воздействием внешних и внутренних факторов происходят необратимые изменения, определяющие снижение физико-механических свойств и эксплуатационную надежность кирпича, выявлена необходимость моделирования технологических параметров, определяющих направленное формирование в процессе производства структуры кирпича, обеспечивающей длительность его эксплуатации и сохранение технических параметров в естественных условиях.

## **ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

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

При выборе объектов исследований исходили из следующих требований:

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

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

### **2.1 Методы оценки свойств исходных материалов, структуры и свойств керамики**

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

При проведении исследований в качестве основного компонента использовалось глинистое сырье с Бузулукского и Бугурусланского месторождений, расположенных на северо-западе Оренбургской области. Отбор проб по каждому карьере производился в теплое время года с разных горизонтов и усреднялся.

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

Для физико-механических исследований отбор средней пробы производился методом квартования, что определяет точность оценки качества сырья [105]. Операция квартования повторялась несколько раз до получения усредненной пробы сырья в количестве, требуемом для исследований (250–350 г). При этом оставшийся материал также считается усредненным.

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

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

Рентгенофазовый анализ использовался для определения минералогического состава сырья, а также при исследовании процессов фазообразования при синтезе керамического материала. Анализ выполнялся с использованием дифрактометра ДРОН–3М, снабженного рентгеновской трубкой БСВ–24 с  $\text{CuK}\alpha$  – излучением и  $\text{CoK}\alpha$  – излучением ( $2\theta=10\text{--}90$  град.) и никелевым

фильтром. Скорость съемки составляла 2–4 град/мин, напряжение анод-катод 30–40 кВ, анодный ток 15–25 тА. Расшифровка дифрактограмм проводилась по таблицам Я.Л. Гиллера, по американской рентгенометрической картотеке ASTM и по справочным данным [106, 107].

Комплексный дифференциально-термический анализ применялся для исследования природы исходных компонентов, фазовых превращений, наличия химических реакций, протекающих в керамических массах при нагревании [108]. В данной работе применялся дериватограф системы Paulik– Paulik–Erdey марки Q–1500 D и дифференциально-сканирующий калориметр.

Нагрев проводился в интервале температур 20–1400 °С со скоростью нагрева исследуемых образцов 10 °С/мин.

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

Метод ртутной порометрии базируется на принципе, что жидкость, не смачивающая твердое тело, проникает в его внутренние поры только под внешним давлением. Объем жидкости, заполняющей поры, является функцией внешнего давления, что и позволяет получить информацию о распределении пор по размерам. Для определения характеристик мезо- и макропор с максимальным

диапазон измерения диаметров пор от 0.003 до 500 мкм использовался автоматизированных ртутных порозиметр AutoPore V [109].

Отбор и подготовка проб исследуемого сырья, определение основных технологических свойств исходных материалов, физико–механических свойств опытных изделий проводились в соответствии с методиками, изложенными в следующих стандартах: методы отбора и подготовки проб по ГОСТ 21216–2014; общие требования к методам анализа по ГОСТ 2642.0–2014; определение содержания  $Al_2O_3$  – ГОСТ 2642.4–2016; гранулометрический состав глин – ГОСТ 12536–2014; пластичность глин, связующая способность глин – ГОСТ 3594.6–93; чувствительность глины к сушке – по методу Носовой; спекаемость – ГОСТ 21216–2014; определение огнеупорности – ГОСТ 4069–2020; определение водопоглощения, средней плотности, открытой пористости, морозостойкости кирпича – ГОСТ 7025–91; предел прочности при изгибе и сжатии – ГОСТ Р 58527–2019, водопоглощение, предел прочности при изгибе и сжатии, морозостойкость керамического кирпича – ГОСТ 7025-91.

Подготовка сырьевых материалов проводилась в соответствии с действующими методиками [109] и с учетом особенностей производства керамических изделий [110].

В каждой серии опытов для определения физико-механических свойств изготавливалось по 5 образцов стандартной формы (цилиндры), полученные результаты в дальнейшем усреднялись.

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

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

Отформованные изделия подвергались сушке для удаления из них воды с целью придания им прочности, достаточной для сохранения формы при садке в печь. Сушка образцов осуществлялась при температуре 90 °С в течение 4 часов в

лабораторном сушильном шкафу до постоянной массы с влажностью 3 % [111].

Обжиг образцов производился в лабораторной муфельной печи в несколько этапов. На первом этапе подъем температуры до 200 °С выполнялся со скоростью подъема температуры не более 2 °С в минуту независимо от минералогического типа сырья, так как данный период является наиболее опасным. На втором этапе подъем температуры от 200 до 800 °С осуществлялся со скоростью, равной 5 °С в минуту, и в промежутке от 800 °С до максимальной температуры скорость подъема составляла не более 1,5 °С в минуту [111]. Выдержка при конечной температуре осуществлялась в течение 3 часов. Конечная температура обжига определялась экспериментально и соответствовала оптимальному интервалу 950 – 1200 °С. За оптимальный режим обжига принималась температура, при которой образцы обладали наибольшим пределом прочности при сжатии. Охлаждение образцов производилось в течение 18 часов.

Оптимальными параметрами для оценки структурных изменений изделий приняты: водопоглощение ( $W$ , %), плотность ( $\rho$ , г/см<sup>3</sup>), открытая пористость ( $P_0$ , %), усадка (%), предел прочности при сжатии и изгибе ( $R_{сж}$ ,  $R_{изг}$ , МПа). В ходе исследований за оптимальный вариант принимался состав, на основе которого получено изделие, характеризующееся пределом прочности при сжатии не ниже 15 – 20 МПа, водопоглощением 12–14 %, средней плотностью 1,60–1,90 г/см<sup>3</sup>.

## **2.2 Исследование структурно-минералогических и технологических особенностей исходного сырья**

### **2.2.1 Пластичное сырье.**

В работе определялись химический, минералогический, гранулометрический составы, а также исследованы сушильные и термические свойства пластичного сырья - глин Бугурусланского и Бузулукского месторождений.

Исследования глинистого сырья проводилось в соответствии с ГОСТ 21216–2014 «Сырье глинистое. Методы испытаний». В лаборатории ФГБОУ ВО «Сибирского государственного индустриального университета» был определен химический состав исходных глин (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Химический состав глин

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

Анализ представленных данных показывает, что глины опытных месторождений по содержанию глинозема (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в пересчете на прокаленное вещество относятся к группе кислого глинистого сырья; по содержанию оксидов железа (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 3 %) – соответствуют высокому содержанию количества красящих оксидов. Содержание в глине Бугурусланского месторождения CaO и MgO позволяет косвенно судить о присутствии незначительного количества карбонатных примесей, которые не будут оказывать отрицательное воздействие на процессы структурообразования. По содержанию щелочных оксидов о наличии полевошпатных включений.

Анализируя химический состав Бузулукского месторождения, можно предположить ее минералогический состав. Низкое содержание глинозёма (12,18 %) свидетельствует о незначительном содержании каолинита и монтмориллонита. Высокая доля в химическом составе оксидов CaO (18,17 %), MgO (3,57 %) указывает на присутствие в глине карбонатных соединений: кальцит, магнезит и др., которые после диссоциации способны в процессе обжига керамики снизить температуру начала образования жидкой фазы, взаимодействовать в дальнейшем с продуктами разрушения исходных минералов, образуя новые кристаллические образования и оказывать поризующее действие [112]. Содержание щелочных

оксидов в совокупности с  $Al_2O_3$  указывают на легкоплавкость глины. Высокое содержание потерь при прокаливании (12,26 %) свидетельствует о наличие органических примесей и гидрослюдистых пород.

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

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

Таблица 2.2 – Минералогический состав глин

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

Полученные результаты позволяют квалифицировать глину Бузулукского месторождения, как карбонатсодержащую гидрослюдистую глину с включениями кварца, а глину Бугурусланского месторождения как гидрослюдистую с невысоким содержанием кварца и полевых шпатов. Наличие полевых шпатов (альбита и микроклина) в сумме соответственно 28,3 % и 23,2 % свидетельствует о пластинчатом характере текстуры опытных глин и их низкой температуре спекания [77, 113].

Таким образом, вероятно, что формовочная способность опытных глин, их спекаемость обеспечивается гидрослюдистыми разновидностями глинистых минералов (мусковитом и хлоритом).

Можно предположить, что присутствующие в глинах полевые шпаты в процессе спекания керамического черепка согласно [86, 113] будут выполнять роль плавней.

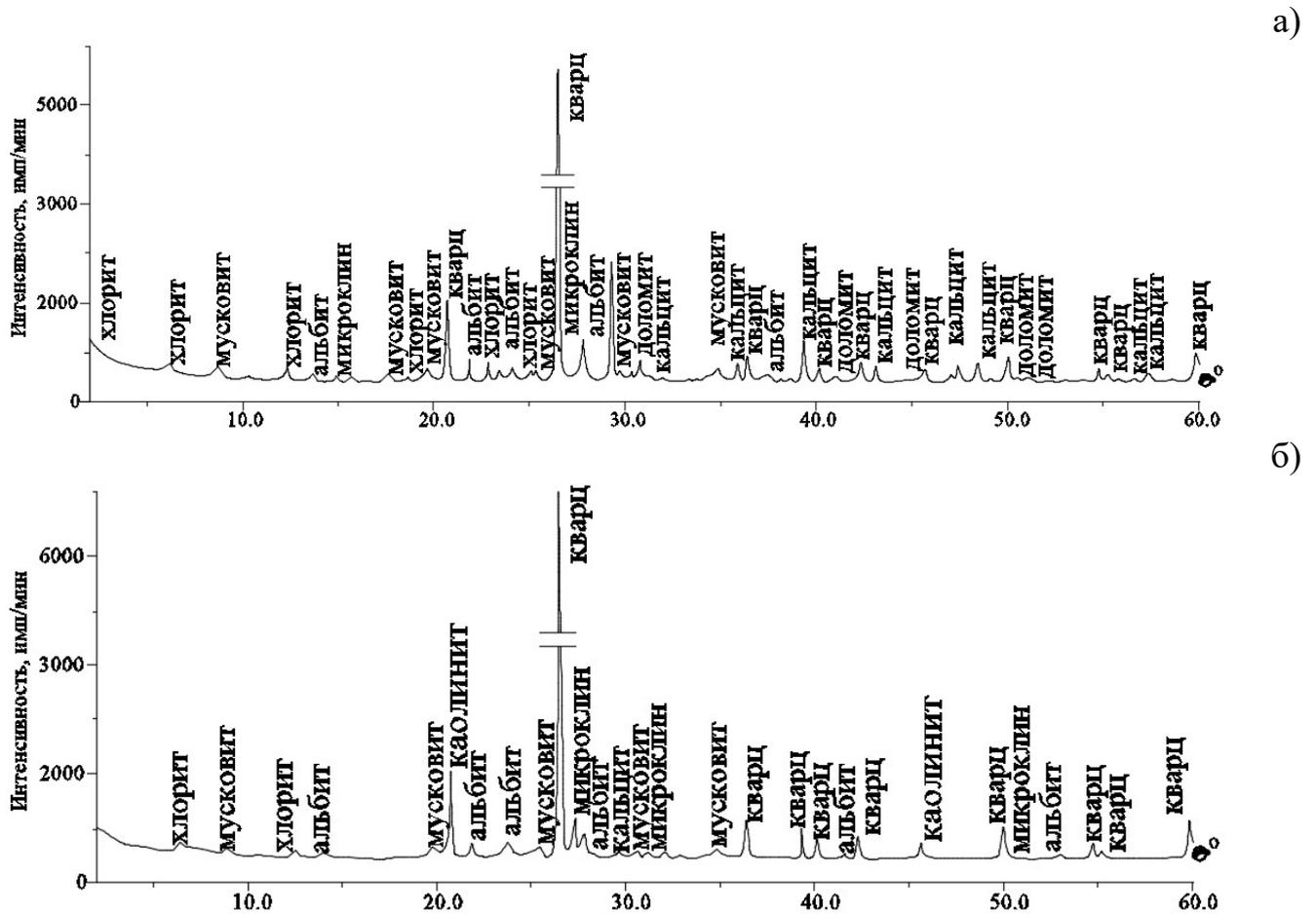


Рисунок 2.1 – Рентгенограммы образцов глин месторождений  
а – Бузулукское; б – Бугурусланское

Повышенное содержание карбонатов в глине Бузулукского месторождения, не участвующих в процессах кристаллических новообразований, возможно, приведет к увеличению пористости системы, и затруднит спекаемость глины. Свободный кварц, совместно с минералами, образующимися в процессе спекания, окажет влияние на формирование кристаллический новообразований, упрочняющих каркас будущего черепка [22, 113].

В результате определения гранулометрического состава исследуемого глинистого сырья согласно ГОСТ 12536–2014 установлено содержание частиц основных фракций:

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

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

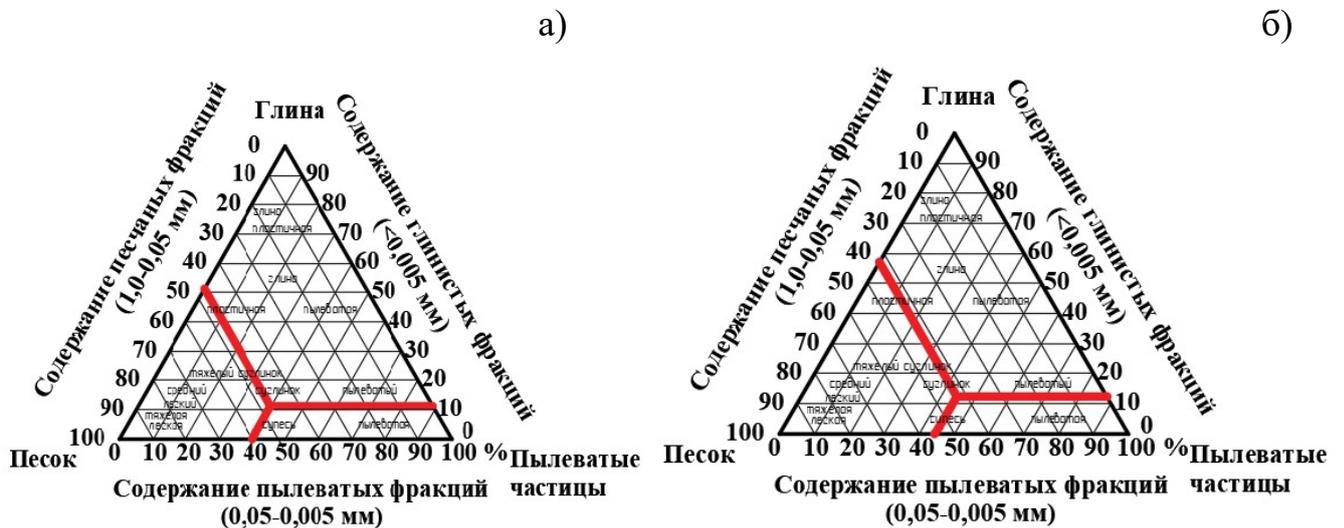


Рисунок 2.2 – Результаты определения типа опытных глин по Охотину В.В.

а – Бузулукское месторождение; б – Бугурусланское месторождение

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

Для исследования структурно-фазовых превращений, протекающих в опытном глинистом сырье при обжиге, проведен дифференциально-термический

анализ. Нагрев проводился непосредственно в дериватографе до заданной температуры. Дериватограмма суглинка Бузулукского месторождения представлена на рисунке 2.3.

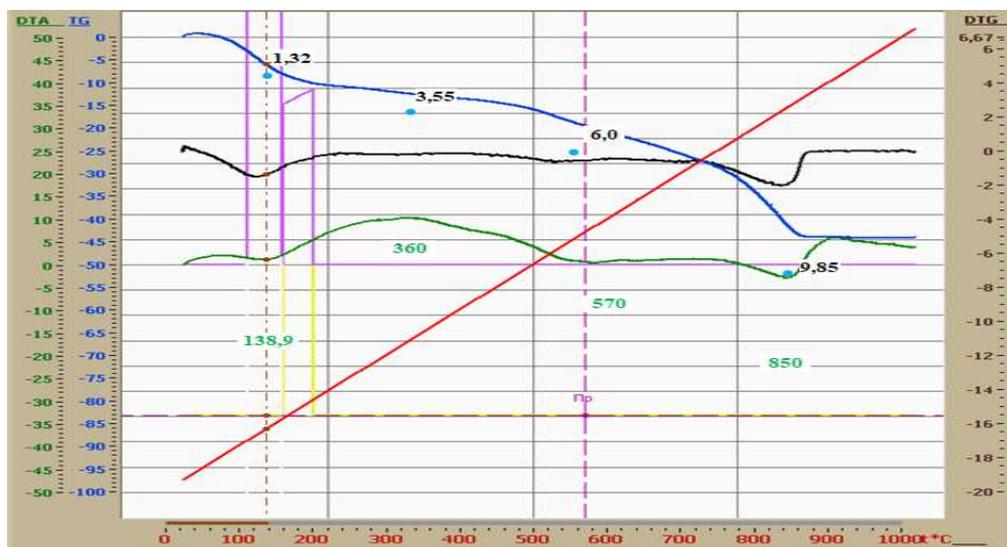


Рисунок 2.3 – Дериватограмма суглинка Бузулукского месторождения

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

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

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

2. Экзоэффект (+) в интервале температур 200–400 °C, согласно [107], связан с переходом  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ .

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

4. Эндозффект при  $t = 850 \text{ }^\circ\text{C}$  соответствует диссоциации карбонатных соединений, в которых преимущественное содержание кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ).

5. Температурный интервал в диапазоне  $860\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$  характеризуется постоянством массы, что свидетельствует о завершении процессов разрушения исходных минералов суглинка.

В процессе обжига суглинка Бугурусланского месторождения (рисунок 2.4) можно выделить аналогичные этапы структурных изменений с отличием в интервале температур  $800\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$ .

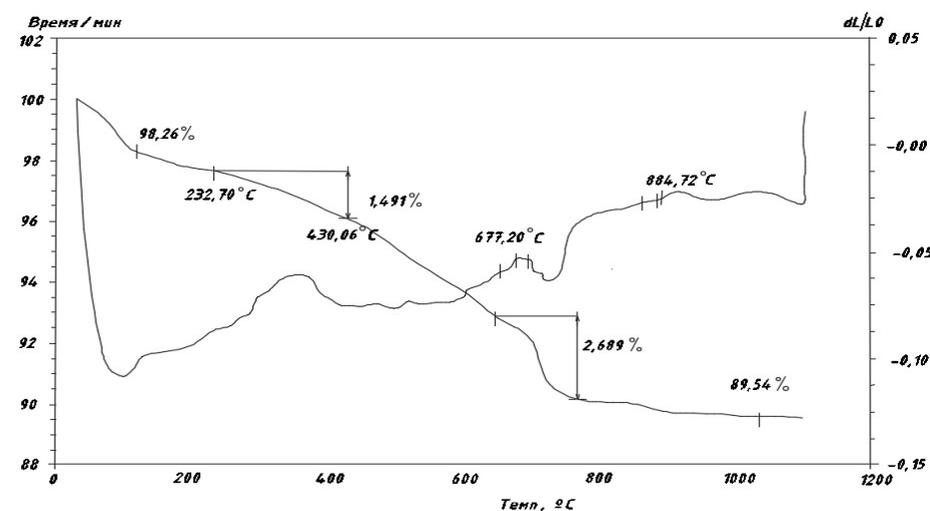


Рисунок 2.4 – Дериватограмма суглинка Бугурусланского месторождения

1. Первый эндозффект (–) в интервале температур  $150\text{--}160 \text{ }^\circ\text{C}$  соответствует выделению воды гидрослюдистых минералов.

2. Экзоэффект (+) в интервале температур  $300\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$ , связан с переходом  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ .

3. Эндозффект в интервале температур  $520\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$  согласно [107] связан с разрывом связей с ОН и выделением структурной воды гидрослюдистых минералов и каолинита, началом аморфизации остатков разрушения структуры минералов.

4. В результате дегидратации каолинита происходит образование метакаолинита –  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  (экзоэффект с пиком  $667, 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ), который в интервале

700 – 800 °С распадается на первичные оксиды с образованием  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и кремнезема [95].

5. В интервале температур 850–1000 °С  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  переходит в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и начинается образование аморфного муллита –  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$

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

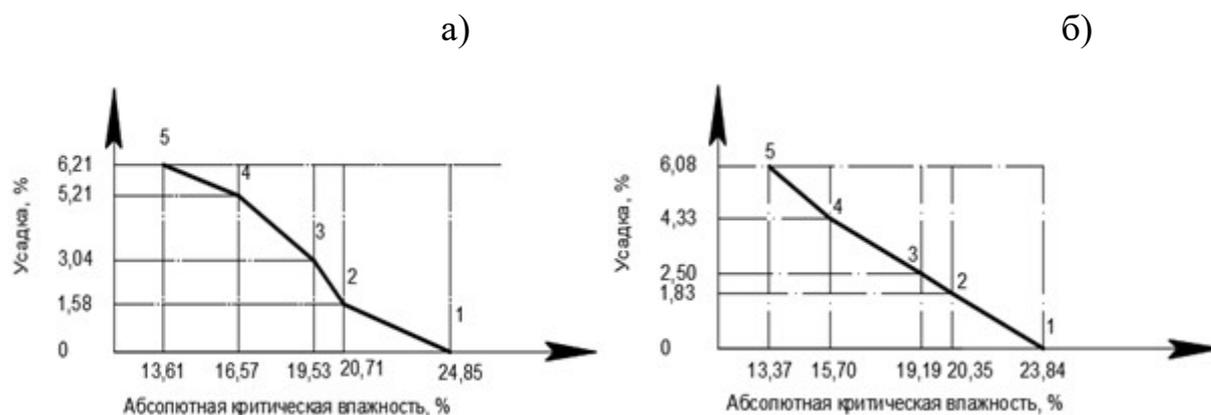
Необходимо отметить, что за этим сглаживающим эндоэффектом обнаруживаются, предположительно, экзотермические эффекты образования новых кристаллических фаз типа: шпинели ( $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ), муллита и кристобалита сглаживание эффекта можно отнести к развитию стеклофазы.

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

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

Таблица 2.3 – Результаты определения предела пластичности суглинков

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

Рисунок 2.5 – Определение  $K_{\text{ч}}$  суглинков

а – Бузулукский; б – Бугурусланский

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

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

Таблица 2.4 – Линейная усадка суглинистого сырья

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

Таблица 2.5 – Объемная воздушная усадка

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

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

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

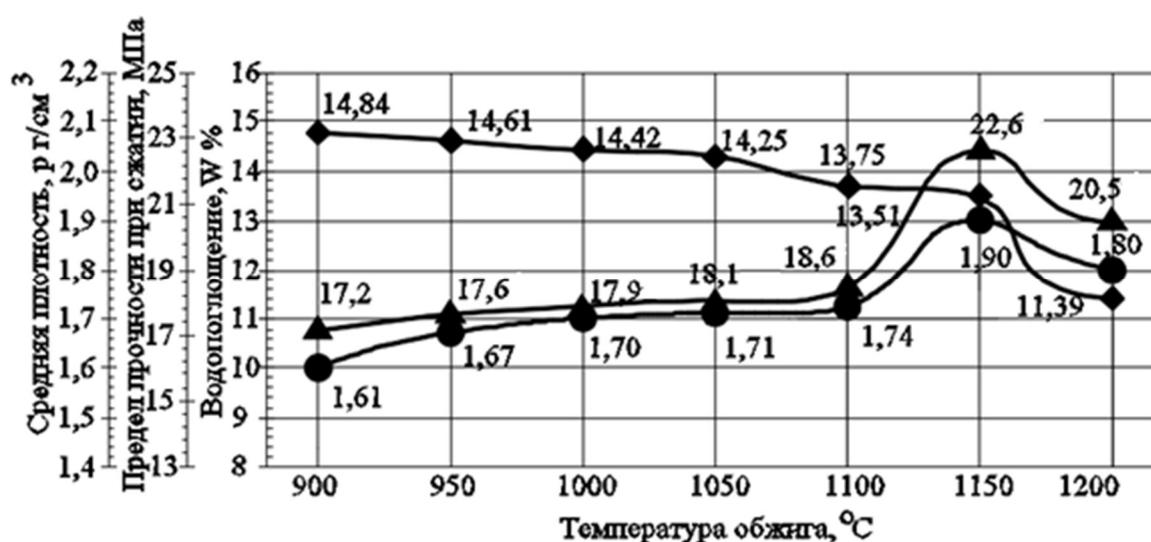


Рисунок 2.6 – Обжиговые свойства суглинка Бузулукского месторождения

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

Обжиговые свойства в диапазоне рабочих температур 1000–1100 °С опытных месторождений суглинков: Бузулукского месторождения (рисунок 2.6) – водопоглощение 14,84–11,39 %, средняя плотность 1,7–1,74 г/см³, предел прочности при сжатии 17,92–18,64 МПа, для суглинка Бугурусланского месторождения (рисунок 2.7) – водопоглощение 13,6–12,68 %, средняя плотность 1,81–1,85 г/см³, предел прочности при сжатии 20,17–20,67 МПа позволяют

предположить возможность их применения в производстве керамического кирпича. Однако исследуемое суглинистое сырье характеризуется узким интервалом спекания (25–35 °С), что согласно [22] может привести к оплавлению поверхности изделий при производстве кирпича и вызвать образование брака.

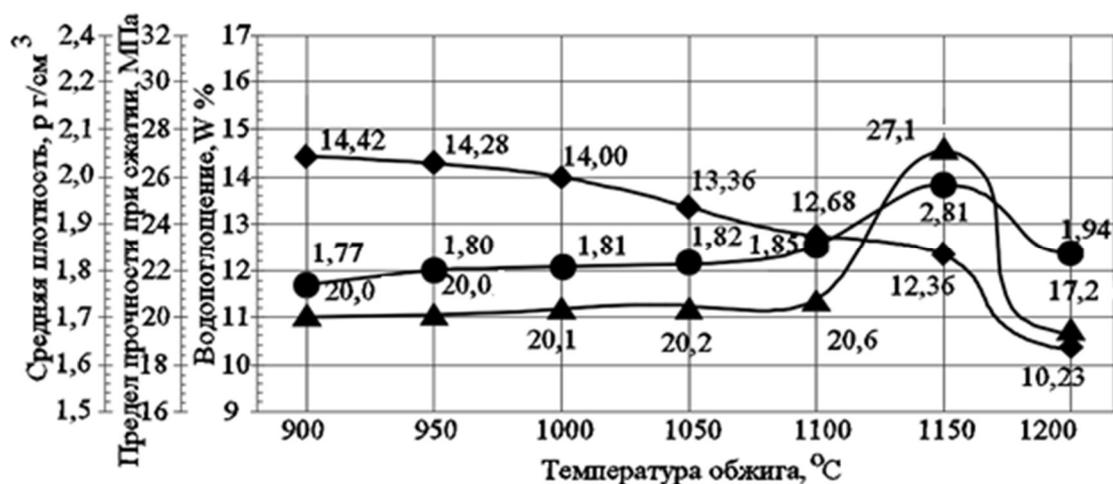


Рисунок 2.7 – Обжиговые свойства суглинка Бугурусланского месторождения

◆ – водопоглощение, %; ● – средняя плотность г/см<sup>3</sup>

▲ – предел прочности при сжатии, МПа

Малый интервал спекания определяет практически отсутствие интервала спекшегося состояния [100]. В связи с этим, по степени спекания оба суглинка относятся к неспекающемуся сырью – при обжиге формируют черепок с водопоглощением более 5 %. По огнеупорности 1170–1190 °С суглинки относятся к группе легкоплавкого сырья.

Таким образом, применение суглинков опытных месторождений для производства кирпича целесообразно в композиции с регулируемыми добавками, к числу которых относятся и промышленные отходы [48, 49].

### 2.2.2 Минеральные продукты отхода бурения.

В исследованиях В.Г. Микульского, Н.А. Сканави, В.П. Князева, Д.В. Орешкина, В.Н. Сокова, Д.Ю. Землянушнова и др. [114–119] отмечается, что рециклинг техногенных отходов, в том числе в производство строительных

материалов, существенно снижает их негативное влияние на окружающую среду. Одним из видов техногенных продуктов, образующихся в результате добычи нефти, являются многотонажные отходы бурения скважин. Они представляют собой сложные органоминеральные суспензии, которые после разделения и нейтрализации поступают в шламохранилище. В процессе хранения отходов бурения наблюдается их расслоение по плотности. В результате улетучивания растворимой части компонентов происходит уплотнение минеральной составляющей суспензии, что позволяет извлечь минеральные продукты ОБ из хранилища для дальнейшей переработки.

Для проведения исследований пробы минеральных продуктов отхода бурения (далее МПОБ), образующиеся на предприятиях АО «Оренбургнефть», отбирались по стандартным методикам из шламохранилищ, расположенных на территории Оренбургской области в Бузулукском районе. При визуальном осмотре проба МПОБ, предварительно высушенная при температуре 100 °С до влажности 3 %, представляет собой мелкодисперсную массу, аналогичную песку. Исходные свойства МПОБ приведены в таблица 2.6.

Таблица 2.6 – Свойства минерального продукта отхода бурения

№ образца	Плотность минеральной части ОБ в сухом состоянии, г/см <sup>3</sup>		
	средняя	истинная	насыпная
1	1,241	2,501	0,701
2	1,211	2,456	0,679
3	1,056	2,560	0,835
4	1,064	2,510	0,841
5	1,067	2,561	0,845

Гранулометрический состав высушенных проб МПОБ определен рассевом на стандартных ситах в соответствии с ГОСТ 8735–88 и ГОСТ 8736–2014 и представлен в таблица 2.7.

Таблица 2.7 – Гранулометрический состав проб МПОБ

Показатели, размерность	Размер отверстий сит, мм						Проход через сито 0,16
	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	
Частные, грамм	556	254	62	41	33	37	17
Частные, %	55,6	25,4	6,2	4,1	3,3	3,7	1,7
Полные $A_i$ , %	55,6	81	87,2	91,3	94,6	98,3	100

Модуль крупности частиц определялся по формуле 2.1:

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

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

$$M_k = (81+87,2+91,3+94,6+98,3) / 100 = 5,08$$

Частицы зёрен горных пород размером 5 мм и менее относятся к группе песков. По лабораторным испытаниям опытный материал МПОБ относится к пескам. Согласно классификации песков (ГОСТ 8736–2014) МПОБ по модулю крупности (свыше 3,5) и остатку на сите № 0,63 (более 75 %) относится очень крупному к зерновому материалу.

Для проведения исследований в работе выполнены химический, петрографический анализы, ДТА и РФА МПОБ и проведен анализ полученных результатов.

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

Таблица 2.8 – Химический состав проб МПОБ

Проба сырья месторождения	Содержание оксидов, масс. %										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	SO <sub>3</sub>	SrO	TiO <sub>2</sub>
Бобровское	24,25	6,34	39,5	6,96	4,56	1,08	5,50	0,07	10,81	0,31	0,56
Тананыкское	18,60	7,68	42,6	7,78	3,67	1,11	6,01	0,05	11,73	0,42	0,35
Родниковское	25,76	6,35	42,1	5,67	3,01	1,23	4,56	0,08	10,45	0,34	0,45
Волостновское	27,56	4,45	35,16	6,62	4,98	1,35	6,90	0,07	12,35	0,21	0,35
Родинское	31,45	3,32	45,32	4,45	3,45	1,98	3,96	0,06	5,23	0,23	0,45

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

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

Таблица 2.9 – Химический состав МПОБ

Содержание оксидов, масс. %										
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	SO <sub>3</sub>	SrO	TiO <sub>2</sub>
28,45–26,14	4,06–5,32	43,6–41,98	4,96–5,01	3,56–4,96	0,68–0,88	4,50–4,48	0,05–0,07	9,22–10,02	0,28–0,36	0,64–0,78

Усредненная проба МПОБ содержит высокое суммарное количество оксидов кальция и магния до 48,92–46,99 мас. % и по ГОСТ 9169–2021 его можно классифицировать как высококальциевый материал.

Для определения минерального состава, усреднённой пробы МПОБ выполнен петрографический и рентгенофазовый анализы. Перед исследованием пробы высушивались до постоянной массы.

По данным петрографического анализа первичный минералогический состав МПОБ включает, %: кварц – 21,13, карбонатные соединения – 41,05 (кальцит, доломит), полевоы шпат – 16,25, слюда и гидрослюда – 7,32, глинистый минерал (каолинит) – 14,25. Для подтверждения полученных результатов выполнен РФА МПОБ. Расшифровка рентгенограмм проведена по таблицам определителей минералов [94, 95]. Результаты исследований РФА представлены на рисунке 2.9.

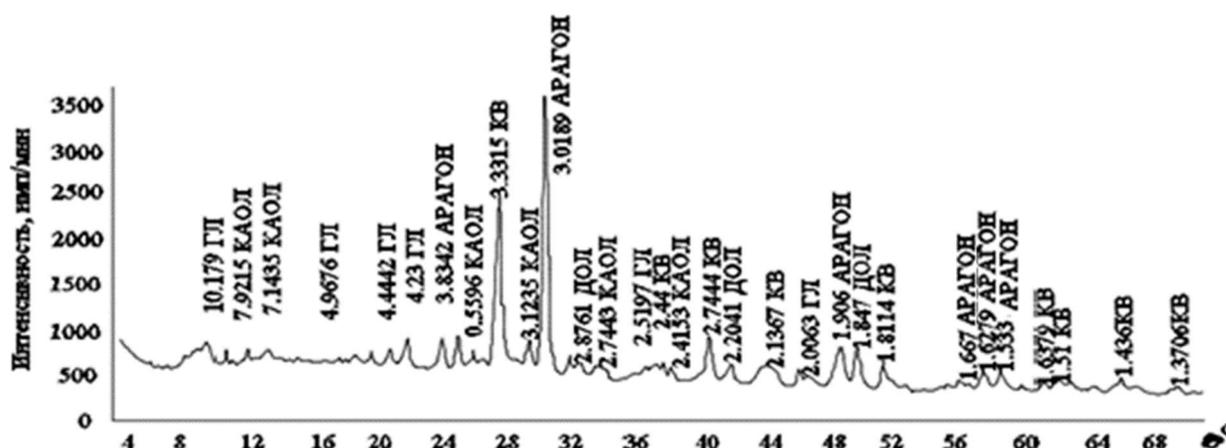


Рисунок 2.9 – Рентгенограмма МПОБ

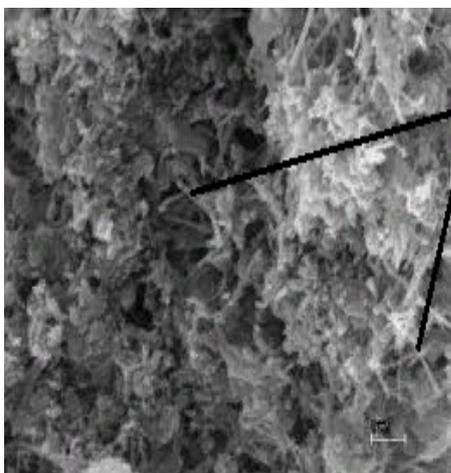
КВ – кварц; КАОЛ – каолинит; АРАГОН – арагонит; ДОЛ – доломит;

ГЛ – гидрослюды

По интенсивности и количеству дифракционных максимумов на рентгенограмме выявлено присутствие частиц кварца,  $\text{SiO}_2$ ,  $d$ : 1,43; 2,44; 2,74; 2,13; 1,37; 1,81; 1,63; 1,53; Å, пики небольшой интенсивности, указывающие на содержание карбонатов в виде доломита  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $d$ : 2,88; 2,2; 1,84 Å. Однако,

при работе с рентгенограммой установлено, что кальцит представлен его полиморфной разновидностью – арагонитом  $\text{CaCO}_3$ ,  $d$ : 3,83; 3,02; 1,91; 1,62; 1,53 Å.

Арагонит характеризуется идентичным химическим составом с кальцитом,



игольчатые  
кристаллы  
арагонита

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

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

Незначительно присутствуют в составе МПОБ полевые шпаты, слюды

и гидрослюды,  $d$ : 10,17; 4,97; 4,44; 4,23; 2,52; 2,0 Å, а так же глинистый минерал – каолинит,  $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ ,  $d$ : 7,92; 3,12; 2,74. Исследование глинистых минералов осложняется их структурным подобием, многократными перекрытиями линий, из-за низкой симметрии; большими межплоскостными расстояниями на малых углах и малой интенсивностью на больших углах, что затрудняет определение фаз минералов обладающих подвижностью кристаллической решётки.

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

Для исследования структурно-фазовых превращений, протекающих в КМПОБ при нагревании, проведен дифференциально-термический анализ. Нагрев

проводился непосредственно в дериватографе до заданной температуры. Дериватограмма отходов бурения представлена на рисунке 2.11.

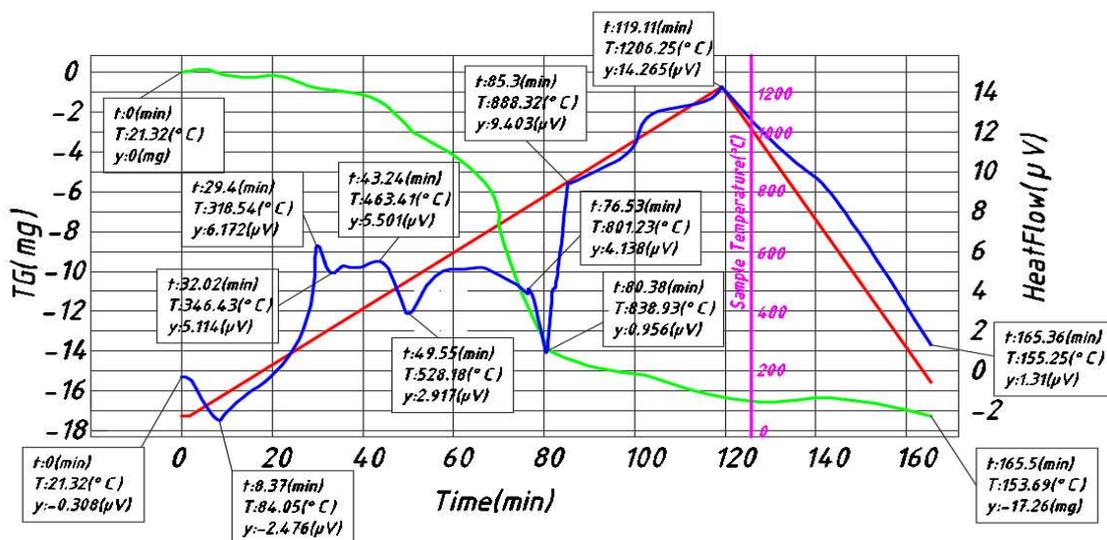


Рисунок 2.11 – Дериватограмма КМПОБ

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

Основываясь на данных [108] и анализируя кривые TG, DTG и DTA можно выделить следующие этапы:

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

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

3. Температурный интервал в диапазоне 500–540 °C сопровождается потерей 5,6 % массы. В нем присутствует еще один эндоэффект при 528,18 °C,

который характеризует выделение конституционной воды из каолинита, гидрослюд, воды, связанной с гидроксильными группами. Это приводит к образованию метакаолинита –  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , имеющего скрыто кристаллическое почти аморфное строение вещества. В этом температурном интервале происходят также модификационные превращения кристаллического кварца

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

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

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

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

Далее были изучены обжиговые свойства КОБ. Давление формования образцов принято 20 МПа, влажность пресс-порошка – 10 %. Изотермическая выдержка при максимальной температуре в течение 3 часов.

Динамика изменения обжиговых свойств в интервале температур 900–1200 °С (рисунок 2.12) позволяет предположить, что термическая обработка КМПОБ сопровождается процессами изменения его фазового состава и структуры.

Для определения огнеупорности КМПОБ были приготовлены массы, из которых после затворения их 10 % раствором крахмала [100], формовались образцы – пироскопы и обжигались в лабораторной печи.

По огнеупорности 1275 °С КМПОБ относится к группе легкоплавкого сырья.

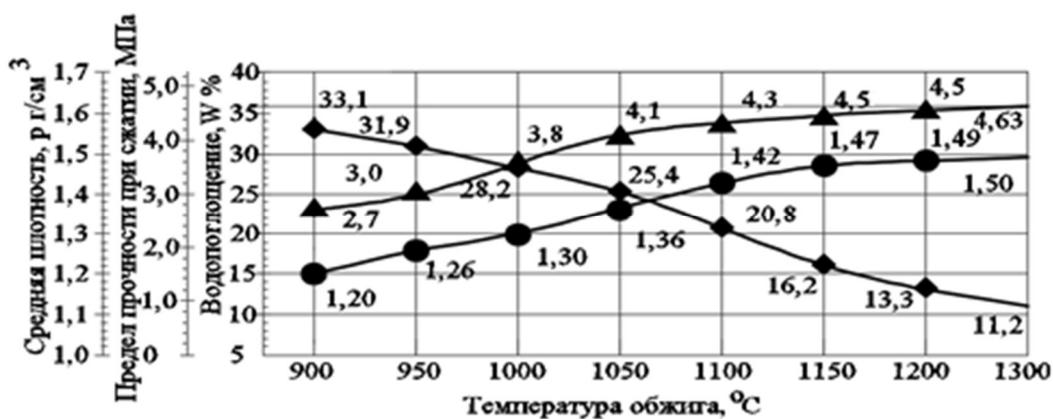


Рисунок 2.12 – Обжиговые свойства КМПОБ

- ◆ – водопоглощение, %; ● – средняя плотность г/см<sup>3</sup>  
 ▲ – предел прочности при сжатии, МПа

Таким образом, проведенные исследования позволяют отнести минеральный продукт отхода бурения к группе легкоплавкого сырья с расширенным интервалом спекания и свидетельствуют о возможности использования его в производстве изделий строительной керамики с целью регулирования технологических свойств суглинков и проведения при обжиге направленного фазообразования, определяющего формирование структуры керамики.

### 2.3 Выводы по главе

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

2. Установлено, что глина Бузулукского месторождения относится к группе легкого песчанистого суглинка, умереннопластичного; глина Бугурусланского

месторождения к группе – легкого пылеватого суглинка, среднепластичного. Суглинок Бузулукского месторождения характеризуется повышенным содержанием карбонатов (кальцита и доломита) – 26,3 %, которые после диссоциации способны взаимодействовать с минералами, образующимися в процессе обжига керамики. В минералогическом составе суглинка Бугурусланского месторождения присутствует каолинит, улучшающий его технологические свойства. Суглинки опытных месторождений малочувствительны к сушке, относятся к группе неспекающегося сырья, формируя при обжиге черепок с водопоглощением более 5 %, огнеупорность составляет 1170–1190 °С. Установлено, что суглинки характеризуются узким интервалом спекания – 25–35 °С, что существенно затрудняет их промышленное использование и может привести к потере формы изделий и оплавлению их поверхности при обжиге. Для получения на основе экспериментальных суглинков керамического кирпича, физико-механические свойства которого удовлетворяют требованиям ГОСТ 530–2012, необходимо использовать регулирующие добавки, к числу которых относятся минеральные продукты отходов бурения скважин месторождений нефти.

3. Анализ данных петрографии, РФА и ДТА минеральных продуктов отхода бурения позволяет охарактеризовать его как сырье с повышенным содержанием карбонатных пород ( $\text{CaO} = 43,6\text{--}41,98\%$ ) в виде полиморфной разновидности кальцита – арагонита – игольчатых кристаллов, собранных в тонкозернистые агрегаты твёрдостью по шкале Мооса 3,5–4,0, и доломита. Полученные результаты исследования структурно-фазовых превращений, протекающих при термической обработке минерального продукта отхода бурения, динамики изменения сушильных и обжиговых свойств в интервале температур 900–1200 °С позволяют утверждать возможность использования легкоплавкого (огнеупорность 1275 °С) КМПОБ, характеризующегося расширенным интервалом спекания до 150 °С, в качестве модифицирующей добавки в производстве керамического кирпича.

### **ГЛАВА 3 КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СТЕНОВОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СУГЛИНКА И КАРБОНАТСОДЕРЖАЩЕГО МИНЕРАЛЬНОГО ПРОДУКТА ОТХОДА БУРЕНИЯ**

В технологии керамики для масс на основе различных сырьевых материалов в процессе обжига характерны общие закономерности физико-механических превращений, позволяющие синтезировать конечный продукт с заданными структурой и свойствами. К наиболее важным из них относятся: разрушение структуры минералов исходных компонентов; процессы, протекающие в зоне контакта частиц компонентов шихты в условиях твердофазового и пирогенного синтеза, приводящие к растворению твердых частиц в жидкой фазе и формированию кристаллических новообразований [120, 121]. Совокупность данных превращений на основных технологических переделах: подготовка сырьевой шихты, формование, сушка, обжиг определяет изменение структуры исходных компонентов и развитие вследствие чего необходимых структурных и текстурных особенностей, определяющих длительность эксплуатации кирпича в естественных условиях. Однако особенностью керамических материалов является то, что их свойства не определяются однозначно схожестью химического и фазового составов сырья. Активность исходных компонентов в твердо- и жидкофазных реакциях спекания зависит не только от их химической и фазовой индивидуальности, но и от состояния кристаллической решетки, что обусловлено подготовкой исходного сырья и технологическими особенностями [122]. Поэтому комбинаторный метод последовательного моделирования оптимального вещественного состава шихты, технологических параметров производства позволяет создать путем скрининга наиболее эффективную модель керамического кирпича на основе композиции легкоплавкого суглинка и КМПОБ, структура которого определяет функциональные характеристики, удовлетворяющие

требованиям ГОСТ 530–2012, при оптимальных затратах и в соответствии с современным уровнем развития науки и техники.

### **3.1 Разработка опытных составов для керамического кирпича на основе легкоплавкого суглинка и карбонатсодержащего минерального продукта отхода бурения**

В настоящее время различают следующие методы формования керамических изделий: пластическое формование; полусухое прессование; литьевой метод [123–125]. На основании результатов проведенных исследований свойств и составов исходного сырья (глава 2) с учетом следующих факторов произведен выбор способа формования изделий:

– образцы, отформованные методом пластического формования из масс, содержащих КМПОБ, после термической обработки характеризовались высоким водопоглощением - 18,5%. На данные результаты существенно влияют показатель пластичности суглинков и количество в шихте КМПОБ, которые способствуют вовлечению в систему избыточного количества воды затворения, увеличению согласно [124] капиллярной пористости глинистой составляющей при сушке сырца. Это приводит к снижению прочности образцов;

– перспективным в технологии производства изделий строительной керамики считается шликерный метод подготовки масс [126]. Он облегчает усреднение и помол сырья в водной среде ( $W = 45\text{--}60\%$ ) и позволяет получить однородную многокомпонентную керамическую массу [126]. Однако для производства изделий простых геометрических форм (в том числе, кирпич) шликерный метод формования нецелесообразен из-за сложности формования, длительности сушки и обжига, высокой энергозатратности и себестоимости;

– для формования изделий из малокомпонентных масс (2–3 наименования) на основе умеренно– и среднепластичных глин типа опытных суглинков с добавкой техногенного КМПОБ по результатам предварительных экспериментов

[127–129] установлено, что наиболее целесообразно применение метода полусухого прессования изделий с формовочной влажностью 8–10 %.

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

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

Первоначально исследовано влияние на связующую способность суглинков добавки КМПОБ в количестве 5–40 %, которое контролировалось показателем – число пластичности формовочных масс. Исходя из полученных результатов (таблица 3.1), методом интерполяции согласно [129] установлено рациональное содержание в массах КМПОБ для опытных суглинков: Бузулукское – 22,3 %, Бугурусланское – 27,5 %, число пластичности которых не ниже 7.

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

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

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

двухступенчатому формованию на прессе при максимальном давлении 20 МПа с выдержкой в течение 30 сек. Высушенные в лабораторном сушильном шкафу при температуре 120 °С до постоянной влажности 3 % образцы обжигались при температуре 1100 °С. После обжига образцов в соответствии с ГОСТ 530–2012 определялись показатели керамического кирпича: водопоглощение, средняя плотность, которые тесно связанные с его структурой и являются маркерами прочностных показателей изделия, пористости, а также его теплоизоляционных свойств и позволяют оценить долговечность стенового изделия. Полученные результаты (рисунок 3.1, 3.2) сравнивались с показателями, принятыми в технологии завода: водопоглощение – 12–14 %, средняя плотность – 1,62–1,71 г/см<sup>3</sup>.

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

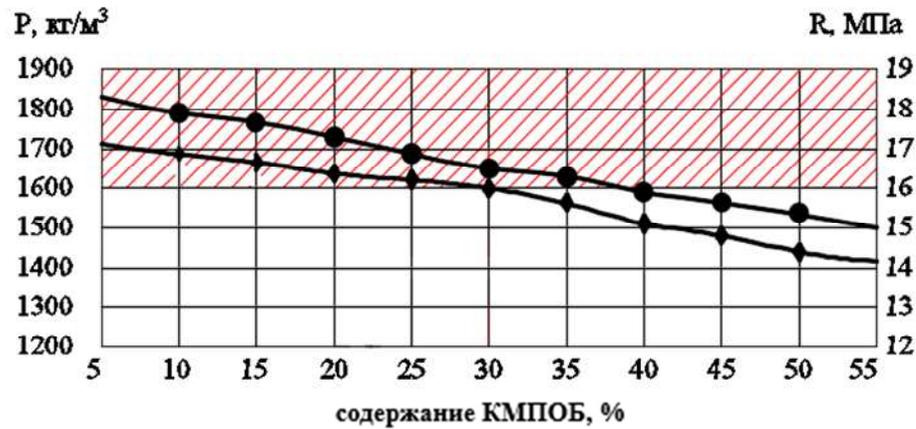
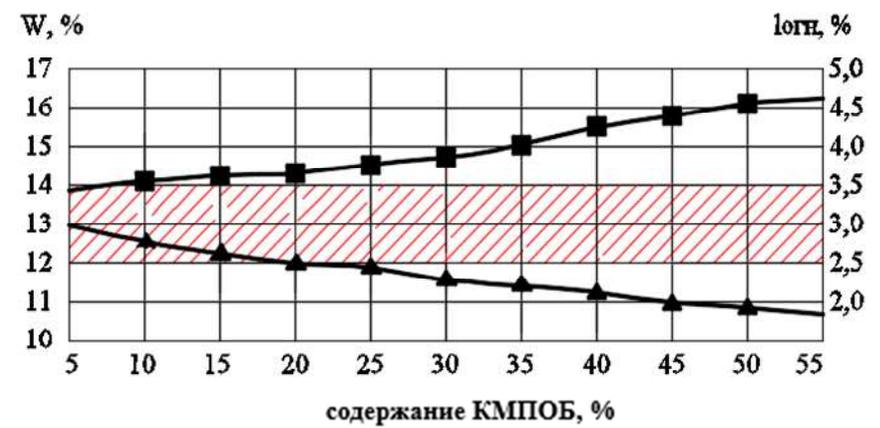
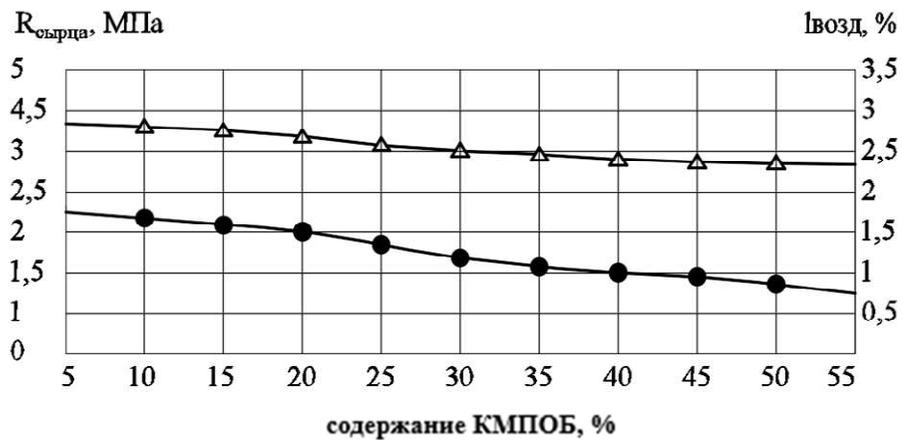


Рисунок 3.1– Динамика изменения сушильных и обжиговых свойств ( $t_{обж} = 1100$  °С) образцов в зависимости от состава:

суглинок Бузулукского месторождения + КМПОБ

- $\Delta$  – – воздушная усадка, %;
- $\blacksquare$  – – водопоглощение, %;
- $\blacktriangle$  – – огневая усадка, %;
- $\blacklozenge$  – – средняя плотность, кг/м<sup>3</sup>;
- $\bullet$  – – предел прочности при сжатии, МПа

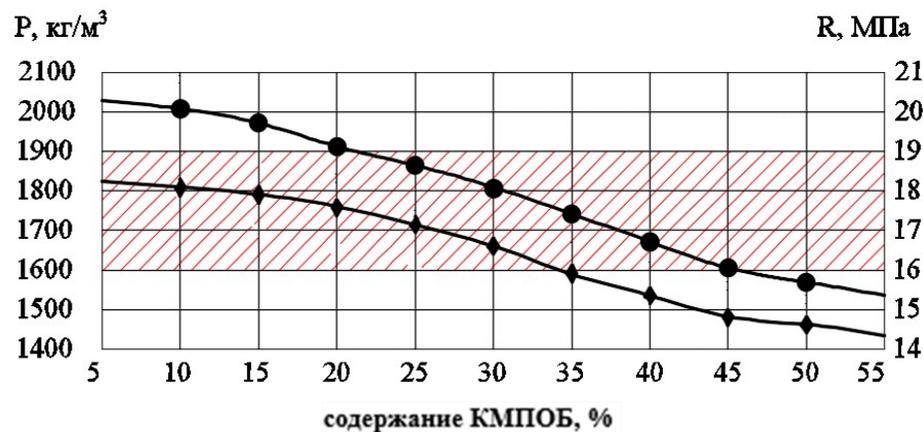
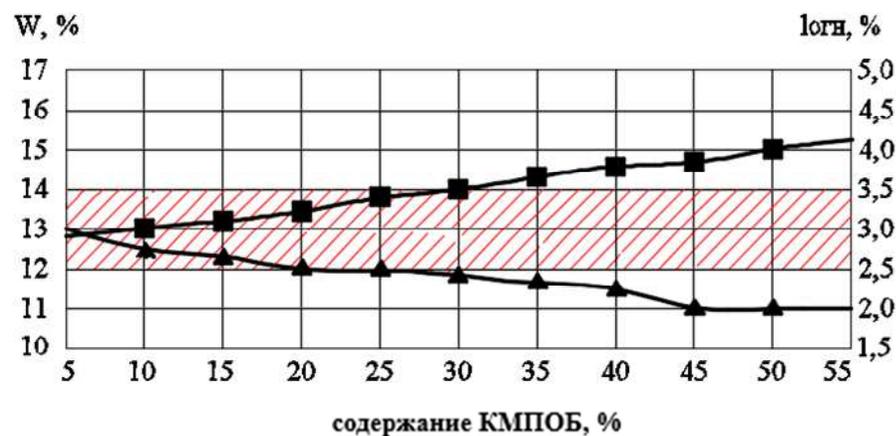
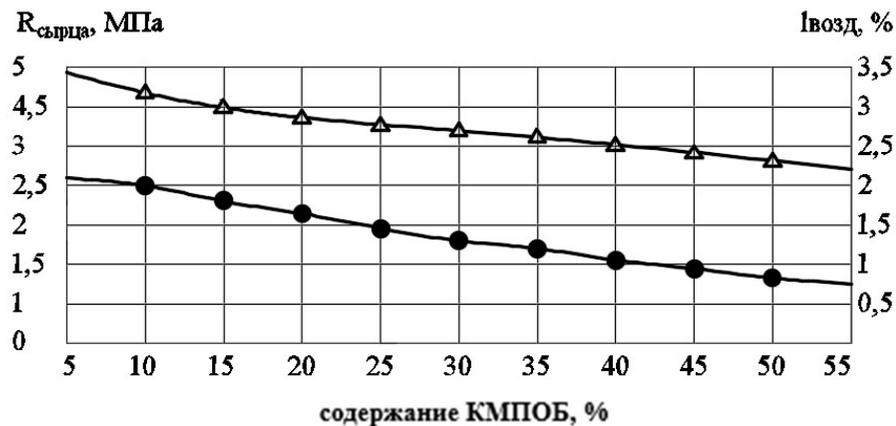


Рисунок 3.2 – Динамика изменения сушильных и обжиговых свойств ( $t_{обж} = 1100 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) свойств образцов в зависимости от состава:

суглинок Бугурусланского месторождения + КМПОБ

- $\Delta$  – – воздушная усадка, %;
- $\blacksquare$  – – водопоглощение, %;
- $\blacktriangle$  – – огневая усадка, %;
- $\blacklozenge$  – – средняя плотность,  $кг/м^3$ ;
- $\bullet$  – – предел прочности при сжатии, МПа

Анализ экспериментально полученных результатов позволил установить:

- непосредственное влияние содержания КМПОБ на процессы, протекающие на переделах сушки и обжига, которые определяют структурно-фазовые преобразования в синтезируемом керамическом материале и формирование физико-механических свойств образцов;
- рациональный базовый состав сырьевых компонентов шихты: суглинков Бузулукского/Бугурусланского месторождений 70 %: + КМПОБ 30 % [127, 129];
- керамические массы с добавкой карбонатсодержащих минеральных продуктов отходов бурения, подготовленные по заводской технологии и температурным режимам сушки и обжига, характеризуются низкой спекаемостью.

Для интенсификации процессов фазо- и структурообразования в условиях пирогенного синтеза формовочных масс - композиций легкоплавких средне- и умеренно-пластичных суглинков и КМПОБ, при производстве керамического кирпича, технические параметры которого отвечают требованиям ГОСТ 530–2012, определены способы активации исходного сырья на этапах подготовки и обжига (рисунок 3.3).

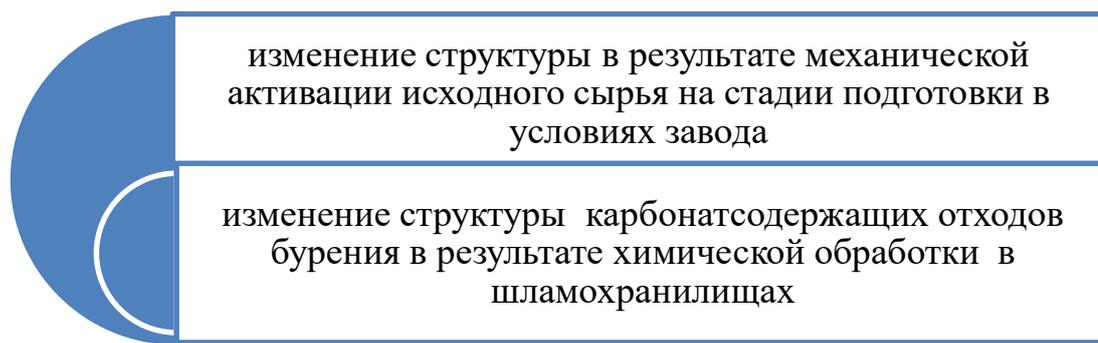


Рисунок 3.3 – Способы активации исходного сырья

На первом этапе исследовалось влияние параметров механической активации исходного сырья на стадии подготовки в условиях заводана динамику изменения технологических свойств формовочных масс и физико-механические свойства изделий.

На первом этапе исследовалось влияние параметров механической активации исходного сырья на стадии подготовки в условиях завода на динамику изменения технологических свойств формовочных масс и физико-механические свойства изделий.

### **3.2 Исследование влияния тонкости помола исходного сырья на физико-механические показатели керамического кирпича**

Европейские производители керамических изделий с целью повышения качества продукции выполняют тонкий помол сухим способом, что позволяет интенсифицировать процессы спекания, и снизить энергетические затраты на его обжиг [130, 131]. Помол компонентов шихты приводит к разрушению твердых агломератов, частичной аморфизации зерен с образованием дефектного состояния, энергия которого, в дальнейшем, приводит к образованию новых агрегированных частиц, что влияет на повышение технологических свойств сырья [132, 133]. Разрушение минералов в процессе помола вызывает структурно-химические преобразования – изменение длин и углов межатомных связей; электронной структуры и химического состава шихты. Образуются точечные дефекты, дислокации, деформации и искажения решетки, при этом происходит разрыв связей между фрагментами структуры и их распад, приводящий к переходу части вещества в рентгеноаморфное высокорекреационное состояние. Согласно результатам авторов [135–137] помол шихты приводит к уменьшению размера ее зерен, вызывает увеличение общей удельной поверхности частиц, одновременно увеличивается объем механической энергии в результате роста дефектов первичной структуры глинистых минералов и техногенной добавки, что повышает активность сырья в процессах термического синтеза.

По мнению автора, [138] повышенное содержание карбонатных включений в исходном сырье крупностью более 0,32 мм может привести к образованию песечек и дутиков в образцах. Одним из способов решения данной проблемы –

проведение помола сырья до размера частиц диаметром менее 0,32 мм. В процессе тонкого помола карбонатсодержащего материала его частицы, уменьшаясь в диаметре, активизируются, примесные оксиды железа переходят в закись. Данные изменения ускоряют начало реакции с кремнеземом и способствуют образованию силикатов, шпинелей сложного состава.

В работе [139] установлено, что увеличение реакционной способности пресс-порошков может быть достигнуто за счет уменьшения размера частиц и повышения дефектности кристаллической структуры минералов, входящих в состав керамической шихты. Необходимо отметить, что молекулярно-плотное агрегирование, наряду с деструкцией решётки, делает невозможным выявление прямой зависимости между дисперсностью и химической реакцией пресс-порошков [140].

Для тонкого помола минерального сырья, широко применяются в производстве вибрационные, планетарные и центробежные шаровые мельницы. Интенсификация механического диспергирования достигается только за счет увеличения работы мелющих тел, масса которых не должна изменяться в течение всего процесса. Данное условие обеспечивает высокую дисперсность, форму частиц, близкую к шарообразной, и необходимый для твердофазных взаимодействий плотный контакт между частицами.

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

При проведении эксперимента сухой помол сырьевых составляющих шихты производился в два этапа, в результате чего было определено влияние продолжительности помола на дисперсность исходного сырья. Первоначально в барабан шаровой мельницы загружался отдозированный суглинок. Время помола составляло 50 % от общей продолжительности. Затем в шаровую мельницу добавлялся после дозирования КМПОБ и осуществлялся совместный помол компонентов. Процентное содержание разных фракций после помола

определялось по методу Рутковского. Результаты исследований изменения соотношения частиц глинистой, песчаной, пылеватой фракций в зависимости от продолжительности помола представлены в таблице 3.2.

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

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

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

Механическая обработка исходных компонентов смесей на основе суглинка Бугурусланского месторождения и КМПОБ позволила увеличить содержание глинистых частиц на 63,7 %, пылеватых частиц на 28,25 %, снизилось содержание песчаных частиц на 58,7 %, увеличилась дисперсность для опытных суглинков по

отношению к исходному сырью, прошедшему помол в течение 30 мин. соответственно на 46,9 % и 44,12 %.

Однако увеличение количества глинистых и пылеватых частиц и уменьшение количества песчаных частиц отмечается при помоле компонентов в течение от 30 до 120 минут. С увеличением продолжительности помола опытных масс до 150 минут уменьшается количество глинистых частиц и увеличивается содержание пылеватых и песчаных частиц. Данные результаты обусловлены двумя причинами: во-первых, по правилу Ле-Шателье тело стремится снизить свою энергию за счет обратных процессов – конгломерации – вследствие слипания частиц под действием адгезионных сил, а во-вторых, полученный порошок практически не разрушается в результате высокой прочности монокристаллических частиц малых размеров [141]. Таким образом, вследствие укрупнения частиц сырья экспериментальных шихт уменьшается их суммарная удельная поверхность, что позволяет утверждать об увеличении пустотности пресс-порошков, вследствие чего могут появиться дефекты при прессовании.

Это положение подтверждается результатами изучения динамики изменения количественного содержания частиц в двухкомпонентной шихте на основе Бузулукского / Бугурусланского суглинка после помола продолжительностью 90, 120 и 150 минут на лазерном дифракционном анализаторе «Ласка-Т(Д)». Результаты, полученные для опытных сырьевых смесей в виде гистограмм, приведены на рисунке 3.4, 3.5.

Из гистограмм видно, что независимо от месторождения суглинка при помоле сырья длительностью 150 минут интенсивно развивается процесс конгломерации частиц под действием адгезионных сил. Это связано с увеличением первоначально количества частиц глинистой и пылевой фракций и накоплением их энергии вследствие повышения дефектности поверхности, что определяет в дальнейшем активацию агрегирования более тонких частиц, обладающих наибольшей поверхностной адгезионной энергией, соединяться между собой и прилипать к поверхности частиц с большей твердостью – зерна

кварца, полевого шпата. В результате поверхность этих частиц обволакивается тонкими пленками, способными к агрегации в более крупные частицы.

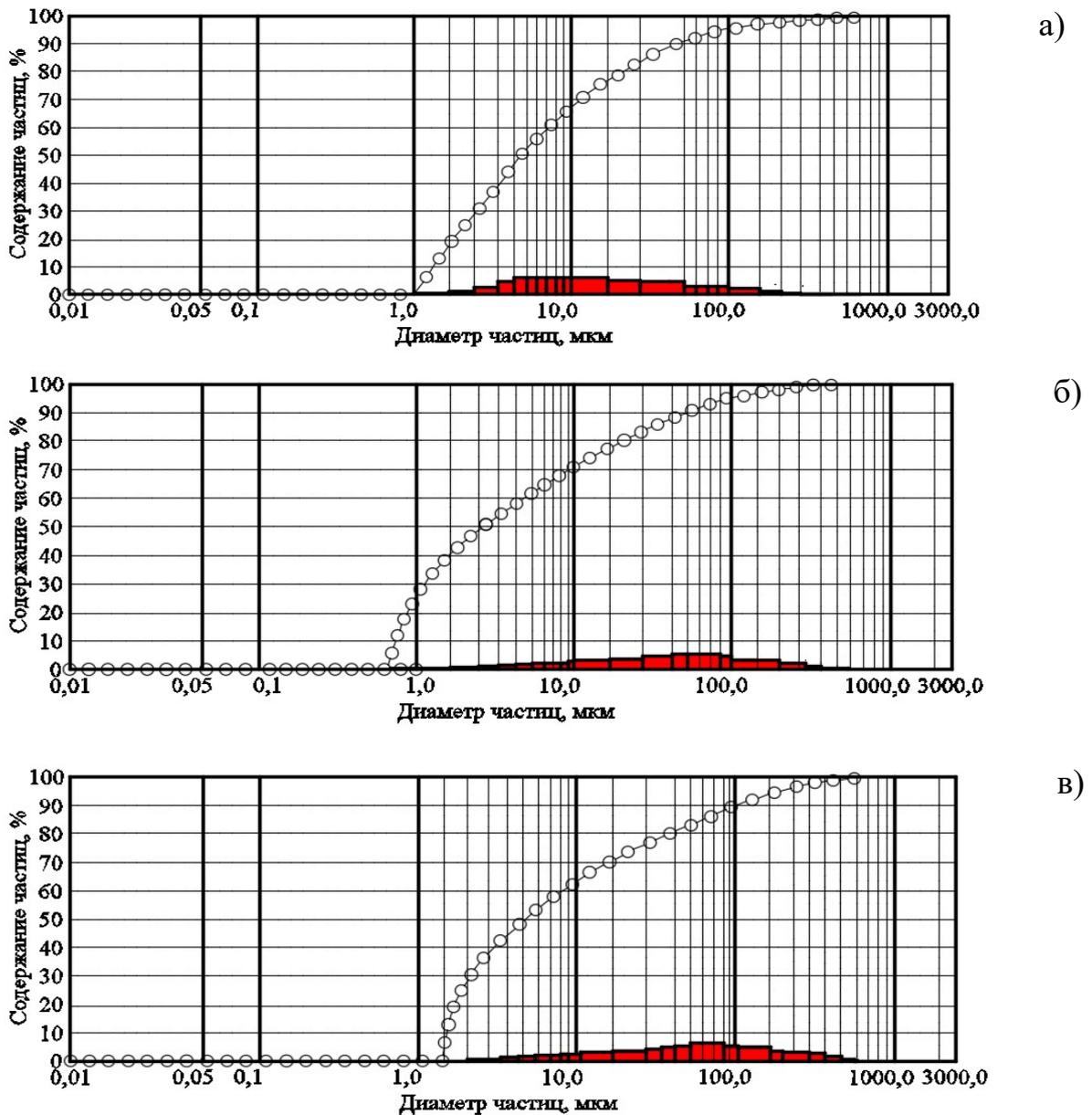


Рисунок 3.4 – Гистограмма количественного содержания частиц измельченной двухкомпонентной шихты состава: суглинок Бузулукского месторождения 70 % + КМПОБ 30 % в зависимости от продолжительности помола

а – 90 минут; б – 120 минут; в – 150 минут

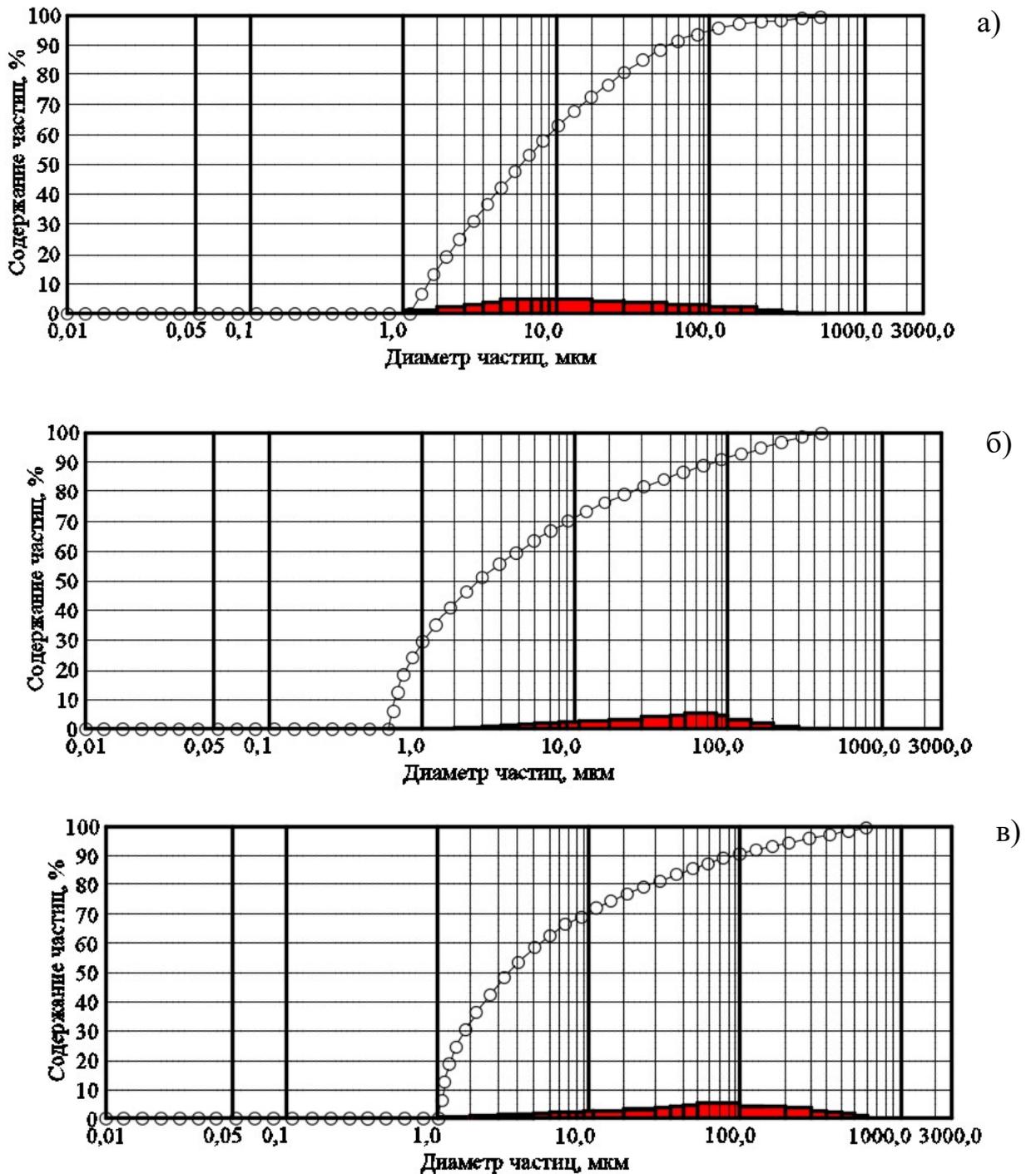


Рисунок 3.5 – Гистограмма количественного содержания частиц измельченной двухкомпонентной шихты состава: суглинок Бугурусланского месторождения 70 % + КМПОБ 30 % в зависимости от продолжительности помола

а – 90 минут; б – 120 минут; в – 150 минут

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

Полученные результаты согласуются с мнением авторов [142], что в ходе измельчения минерального сырья происходят процессы хрупкого разрушения твердого тела, приводящие, в частности, к изменению состояния самой поверхности частиц суглинка и КМПОБ и развитию необратимых пластических деформаций поверхностных слоев. По мере уменьшения размеров частиц происходит их упрочнение и последующее агрегирование; снижение энергии мелющих тел в связи с появлением у тонко измельченных веществ вязкости [140]. В результате изменения условий скорость разрушения становится равной скорости агрегирования и процесс диспергирования останавливается [141].

На рисунке 3.6 представлены микрофотографии шихты на основе суглинка Бугурусланского месторождения после помола.

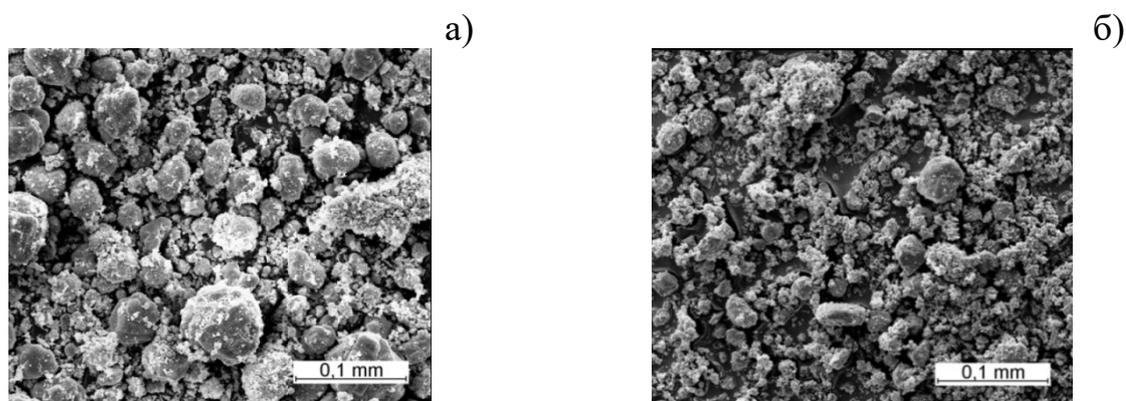


Рисунок 3.6 – РЭМ шихты на основе суглинка Бугурусланского месторождения с добавкой 30 % КМПОБ после помола в течение

а – 90 минут; б – 120 минут

Анализ результатов РЭМ структуры формовочных масс позволил установить:

– зерна сырьевых материалов после помола в шаровой мельнице характеризуются формой, близкой к сферической, что согласно [121] повышает качество изделий, полученных прессованием;

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

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

Таблица 3.3 – Технологические свойства изделия-сырца из механически активированных пресс-порошков

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

Полученные зависимости указывают на то, что структурные особенности активированных пресс-порошков, физические и технологические свойства пресс-порошков изделий непосредственно связаны между собой. В пресс-порошках присутствуют три фазы: твердая фаза - частицы пресс-порошок, жидкость (вода) и газовая фаза. Со всеми тремя фазами в процессе формования происходят разные процессы. При приложении давления частицы пресс-порошка сближаются в направлении действующего усилия, в результате чего возникает необратимая деформация частиц твердой фазы. Из результатов таблицы видно, что с увеличением продолжительности помола композиции КМПОБ и суглинков с включениями карбонатных пород с 30 до 120 минут наблюдается общая тенденция роста пластичности формовочных масс (на основе суглинков Бузулукского / Бугурусланского месторождений соответственно на 94,6 и 77,4 %), причем продолжительность помола более существенно сказывается на повышении пластичности масс изначально с более низкой данным показателем, и аналогично увеличивается механическая прочность изделия-сырца (на основе суглинков Бузулукского / Бугурусланского месторождений соответственно на 86,51 и 67.87 %).

При использовании пресс-порошков, полученных после помола сырья в течение 150 минут, согласно результатам проведенных экспериментов [138], прочность снижается на 1,58–4,07 %. Это объясняется тем, что увеличение процентного содержания пылеватых и песчаных частиц в сырье приводит к увеличению пустотности приготавливаемых пресс-порошков и только частичному заполнению пустот легкоплавкими глинистыми частицами. Оставшееся пространство заполнено воздухом, который согласно [112, 121] препятствует уплотнению структуры изделия-сырца и сцеплению частиц при относительно малой влажности формовочных масс. Это подтверждается тем, что в ходе эксперимента на отдельных образцах при формовании и сушке сырца выявлено образование трещин (рисунок 3.7).

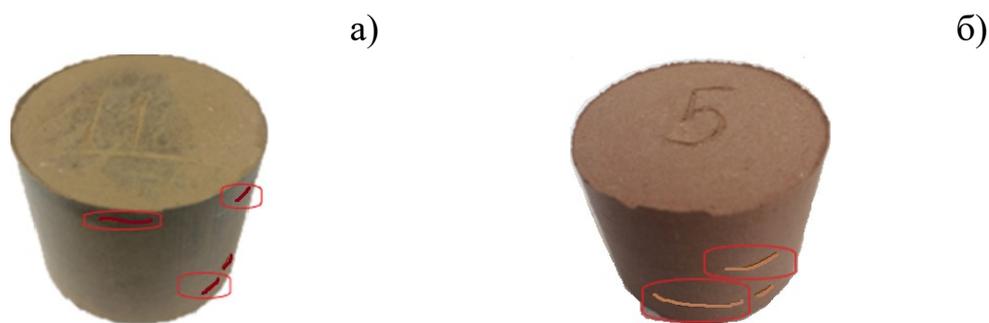


Рисунок 3.7 – Характерные дефекты на образцах опытных месторождений с добавкой КМПОБ, полученных прессованием пресс–порошков после помола сырья в течение 150 минут

а – свежееотформованные образцы (Бузулукское); б – образцы после сушки (Бугурусланское)

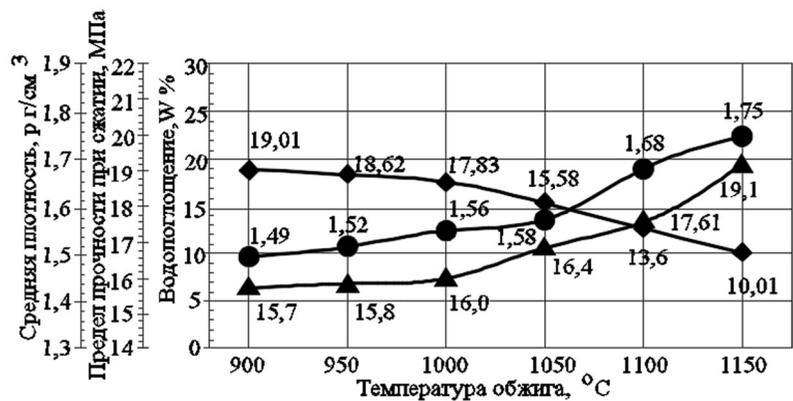
Таким образом, полученные результаты позволяют утверждать, что:

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

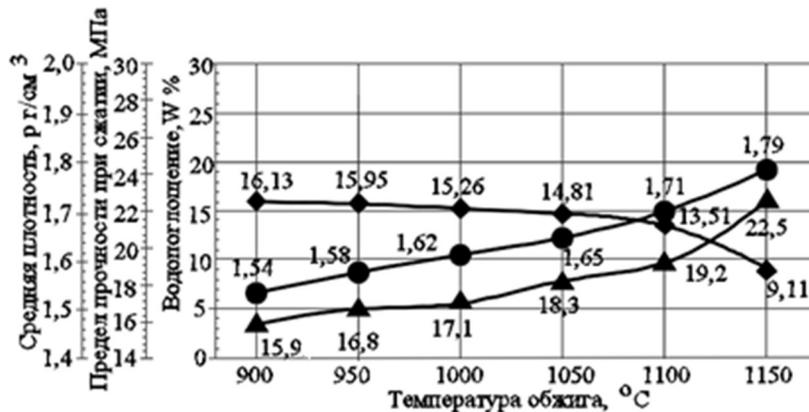
- длительный помол сырья на этапе подготовки компонентов экономически нецелесообразен, так как связан с ростом энергозатрат и влечет повышение себестоимости кирпича;

- продолжительность помола компонентов шихты в течение 120 минут позволяет получить в дальнейшем оптимальную удельную поверхность частиц пресс–порошка 2380–2450 см<sup>2</sup>/г, зерновой состав формовочных масс обеспечивает прессование изделия–сырца без дефектов с наибольшей плотностью и механической прочностью.

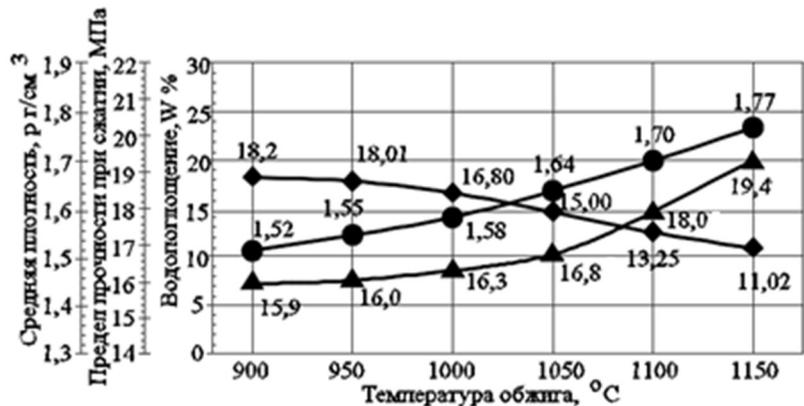
Для подтверждения полученных результатов, образцы, отформованные из масс, сырьевые материалы для которых измельчались в течение 90 и 120 минут, обжигались в интервале температур от 900 до 1150 °С. Обжиговые свойства образцов приведены на рисунок 3.8, 3.9. Для образцов из Бузулукского суглинка после помола компонентов в течение 120 минут (рисунок 3.7, б) и обжиге при  $t_{\text{обж}}=1050$  °С установлено: водопоглощение – 15,0 %, средняя плотность составляет 1,64 г/см<sup>3</sup>,  $R_{\text{сж}}= 16,8$  МПа. Полученные результаты показывают улучшенные показатели по сравнению с образцами из сырья, измельчаемого 90 минут: увеличиваются средняя плотность на 3,26 % и  $R_{\text{сж}}$  на 2,26 %, водопоглощение снижается на 3,72 %.



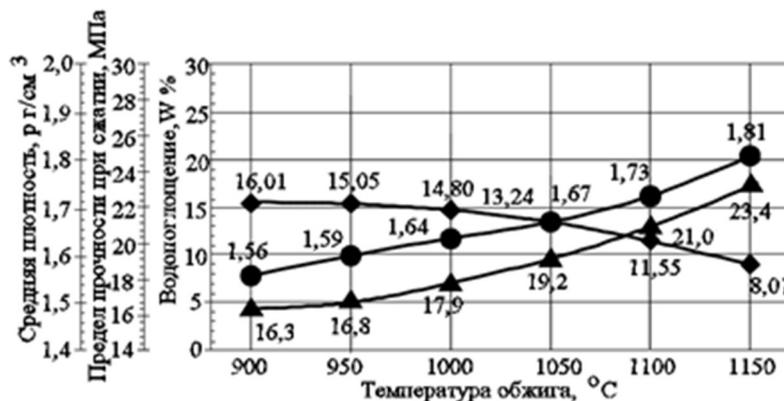
а)



а)



б)



б)

Рисунок 3.8 – Обжиговые свойства образцов состава:  
суглинок Бузулукского месторождения 70 % + КМПОБ  
30 %

Рисунок 3.9 – Обжиговые свойства образцов состава:  
суглинок Бугурусланского месторождения 70 % + КМПОБ  
30 %

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

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

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

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

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

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

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

По мнению автора, создание необходимого количества тонкодисперсных фракций при помолу определяет рост активности непосредственно с поверхности самих частиц и способствует интенсивному протеканию реакций структурных изменений в изделиях при обжиге, снижению температуры образования расплава и синтеза новообразований в условиях жидкофазного спекания. Это согласуется с результатами авторов [144–148]. Поэтому для дальнейших исследований принята длительность помола сырья 120 минут.

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

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

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

Для производства бездефектного керамического кирпича, способного к длительной эксплуатации в условиях окружающей среды, требуется разработать технологический инструментарий, обеспечивающий изготовление изделий из шихты оптимального состава, определяющей в условиях энергосберегающих режимов структурно-фазовые преобразования исходного сырья, обеспечивающие получение изделий стеновой керамики с техническими параметрами, удовлетворяющими требованиям ГОСТ 530–2012 [42, 43].

Одной из первостепенных технологических характеристик производства качественного керамического кирпича является оптимальная формовочная влажность, при которой частицы пресс-порошка обладают наибольшим сцеплением, характеризуясь одновременно предельным напряжением сдвига [149, 150]. При этом значении влажности наиболее полно развиваются гидратные оболочки. В адсорбированных на глинистых частицах пленках воды максимально проявляют свое влияние силы молекулярного взаимодействия. Капиллярное давление, создаваемое жидкостью, формирует сжимающую систему. При сжатии жидкость, находящаяся на поверхности частиц, в межчастичных прослойках и капиллярах, оказывает пластифицирующее действие, влияние которого характеризуется ее количеством и равномерностью распределения в материале [132]. Пресс-порошок приобретает улучшенные деформативные свойства.

На переделе сушки из отформованного сырца удаляется влага. Этот процесс сопровождается уменьшением объема изделия и развитием усадочных деформаций, при равномерности которых обеспечивается сохранение целостности изделия и увеличение его прочностных показателей [115]. Согласно [97] процесс сушки керамических изделий характеризуется изменением скорости, временем сушки, температуры, снижением влагосодержания и возникновением внутренних усадочных напряжений.

С увеличением температуры сушки сырца происходит увеличение его пористости и скорости миграции влаги, при этом снижается внутренний градиент влажности и замедляется скорость сушки [110]. Для ускорения процесса сушки и снижения объема усадки используются различные технологические приемы: ввод в сырьевую массу отошающих компонентов, в том числе содержащих катионы кальция, вакуумирование шихты и другие [37, 113].

Опираясь на вышеуказанные теоретические положения, изучались формовочные особенности пресс-порошков из композиционной шихты суглинков и кальцийсодержащего отхода бурения, прошедших помол длительностью 120

минут, моделировался режим сушки. Для получения бездефектных изделий в процессе сушки, учитывались факторы: чувствительность сырьевых компонентов к сушке и ее продолжительность [11, 13, 109].

Положительное влияние на ускорение процесса сушки оказывает паропрогрев шихты до температуры 40–50 °С, что повышает температуру сырца, начинающего при взаимодействии с теплоносителем более интенсивно отдавать влагу. При формовании изделий из глинистого сырья, чувствительного к сушке, с целью исключить образование трещин, увеличивают относительную влажность теплоносителя или понижают его температуру и скорость [99].

В ходе разработки режима сушки принималось во внимание положение, что сушка разных по геометрии и объему изделий из одной и той же сырьевой массы протекает неодинаково [101].

Исходя из рекомендаций [100] для смесей, малочувствительных к сушке, из малопластичных глин с отошающими добавками, в эксперименте температура теплоносителя на первом этапе принята по заводскому режиму 120 °С. Контроль внешнего состояния образцов проводился по величине усадки и дефектности образцов (изменение формы, появление трещин). Температура определялась с помощью ртутного термометра. Относительная влажность теплоносителя определялась психрометром, представляющим собой два одинаковых термометра, установленных на одной панели.

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

На первом этапе разработки режимов производства кирпича на основе суглинка Бугурусланского месторождения и КМПОБ определялась оптимальная формовочная влажность пресс-порошков в интервале, принятом согласно [126], от 5 до 15 масс. % на образцах, полученных по режиму согласно лабораторной заводской методики: основная масса пресс-порошка (80 %) представлена фракцией зерен размером 0,2–0,5 мм, удельное давление прессования – 20 МПа,

максимальная температура сушки в сушильном лабораторном шкафу – 120 °С в течение 4 часов, температура обжига для масс на основе Бугурусланского суглинка – 1000 °С. Полученные результаты представлены на рисунке 3.10.

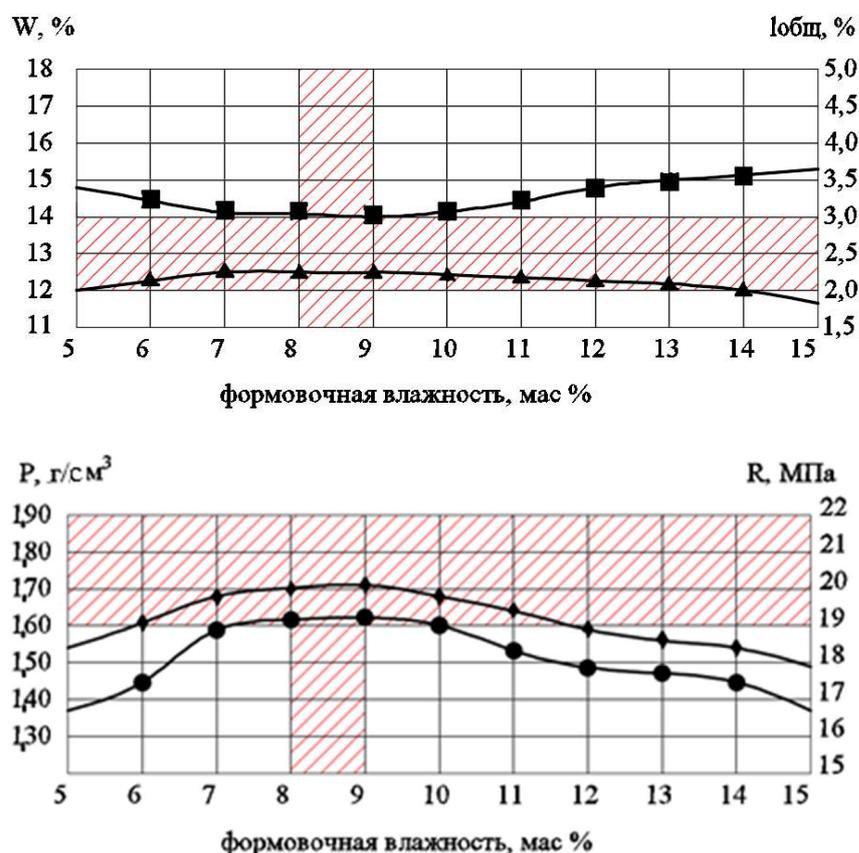


Рисунок 3.10 – Изменение свойств образцов на основе суглинка Бугурусланского месторождения с добавкой 30 % КМПОБ в зависимости от формовочной влажности при  $t_{\text{обж}} = 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$

—■— — водопоглощение, %; —▲— — усадка, %; —◆— — средняя плотность, г/см<sup>3</sup>;  
—●— — предел прочности при сжатии, МПа

Учитывая требования стандарта по плотности (1,60–1,90 г/см<sup>3</sup>) и водопоглощению, принимаем область рациональной формовочной влажности 8–9 %. Следует отметить, что образцы с формовочной влажностью 8 % и 9 % характеризуются практически одинаковыми значениями показателей соответственно:  $R_{\text{сж}}$  – 19,1 МПа и 19,2 МПа, средняя плотность образцов – 1,70 г/см<sup>3</sup> и

1,71 г/см<sup>3</sup>, водопоглощение – 14,02 и 14,0. Это объясняется тем, что при увеличении влажности формовочных масс до определенного максимума согласно [149], число контактов между отдельными зёрнами пресс-порошков возрастает, достигается наибольшая пластическая вязкость, прочность структуры изделия-сырца возрастает. Однако при большей влажности увеличивается толщина гидратных слоев между зёрнами пресс-порошков, что ослабляет силы молекулярного взаимодействия. Это приводит к снижению механической прочности и средней плотности изделия после обжига. При влажности менее 8 % толщина гидратных оболочек настолько мала, что для получения изделия-сырца с пределом прочности при сжатии и средней плотностью, аналогичными как при влажности 8 %, необходимо увеличивать давление прессования, что экономически нецелесообразно.

Внешний вид образцов на основе Бугурусланского суглинка и КМПОБ с оптимальными максимальной (9 %) и минимальной (8 %) формовочной влажностью после сушки и обжига показаны на рисунке – 3.11. Все представленные образцы имеют бездефектный внешний вид.

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

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

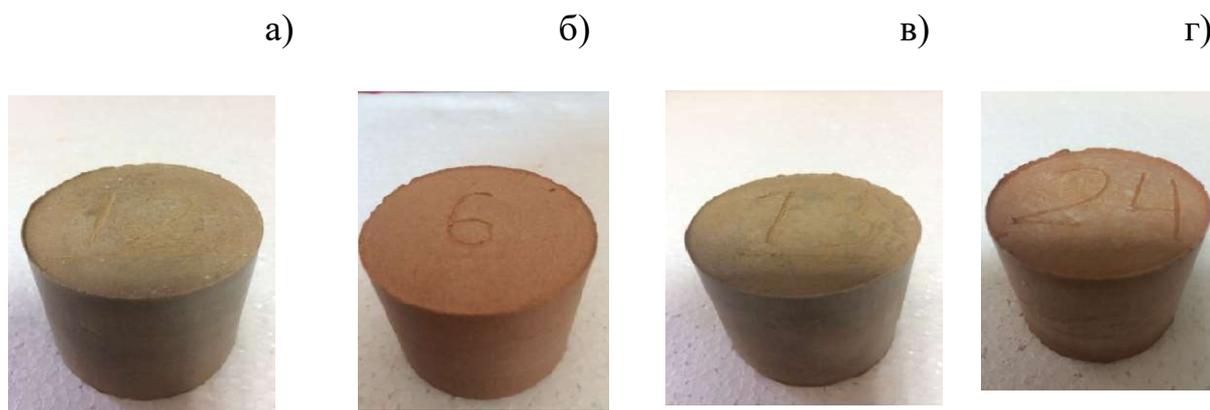


Рисунок 3.11 – Фотографии образцов, отформованных из пресс-порошков состава:

суглинок Бугурусланского месторождения 70 % + КМПОБ 30%

с формовочной влажностью – 8 масс.%.  
а – после сушки; б – после обжига;

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

На следующем этапе исследовалось влияние на структурные свойства керамики изменение давления прессования от 7,5 до 45 МПа. Образцы формовались из пресс-порошков с формовочной влажностью 9 %, в две стадии с последующим обжигом при 1000 °С. Полученные результаты приведены на рисунке 3.12.

Из анализа результатов изменения средней плотности и водопоглощения опытных образцов следует, что при формовочном давлении в диапазоне от 20 до 25 МПа достигается максимально плотная структура кирпича (средняя плотность соответственно равна 1,76–1,75 г/см<sup>3</sup>,  $R_{сж}$  = 22,19–21,05 МПа, самое низкое водопоглощение – 13,7–13,8 %).

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

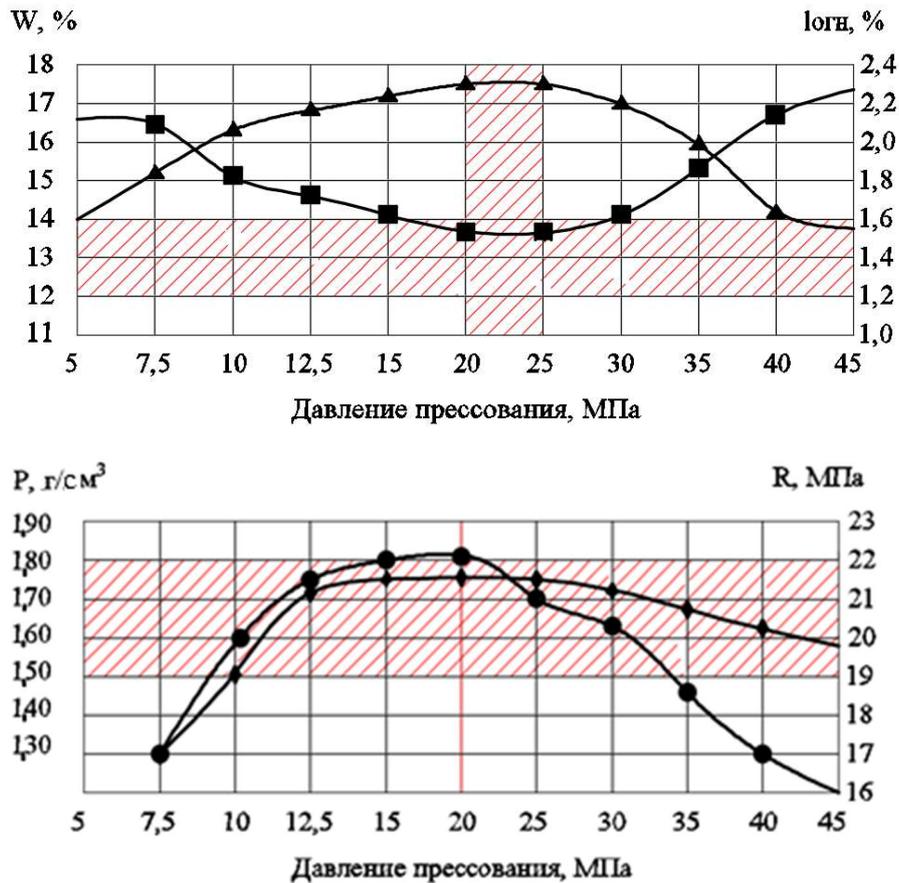


Рисунок 3.12 – Зависимость обжиговых свойств образцов керамики состава: суглинок Бугурусланского месторождения + 30 % КМПОБ при  $W_{\text{форм}} = 9\%$  в зависимости от давления прессования ( $t_{\text{обж}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

- — водопоглощение, %; —◆— — средняя плотность, г/см<sup>3</sup>;
- — предел прочности при сжатии, МПа; —▲— — усадка, %

Таким образом, при  $R = 20$  МПа изделие приобретает: максимальные показатели прочности при  $R_{\text{сж}} = 22,19$  МПа, что позволяет установить марку М150 и  $\rho = 1,76$  г/см<sup>3</sup>, огнеую усадку  $I_{\text{огн}} = 2,3\%$ , самое низкое водопоглощение – 13,7%. Это подтверждает оптимальность величины давления прессования для состава: суглинок Бугурусланского месторождения + 30 % КМПОБ.

По разработанным параметрам (длительность помола исходного сырья (120 минут), формовочная влажность пресс-порошков ( $W_{\text{форм}} = 9\%$ ), удельное давление прессования (20 МПа)) изготовлены образцы, на которых определены

дообжиговые свойства: предел прочности при сжатии образца-сырца и воздушная усадка (рисунок 3.13). Комплекс данных показателей позволяет оценить стойкость структурного каркаса изделия-сырца к образованию дефектов от усадочных деформаций [115]. Воздушная усадка изделий, как и огневая, в технологии строительной керамики имеет важное значение [150]. Величины тепловой и термической усадок позволяют технологам проектировать получение конечной продукции с геометрическими параметрами и внешним видом, соответствующими требованиям ГОСТ 530–2012, и отрегулировать режимы сушки и обжига изделий с учетом развития усадочных деформаций.

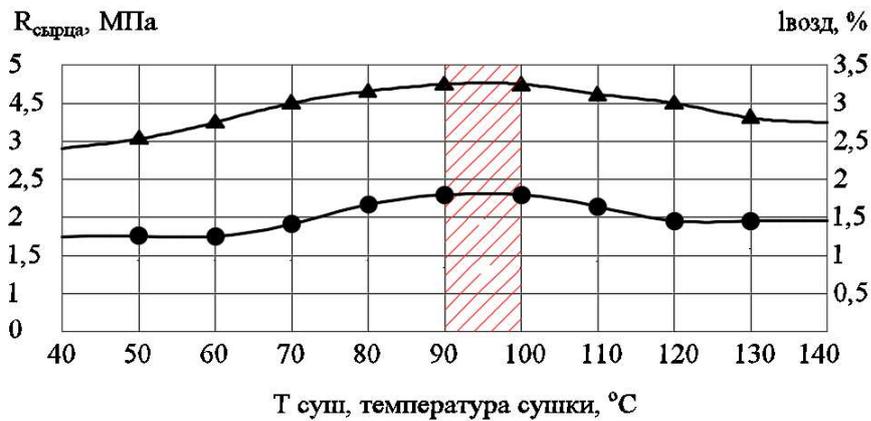


Рисунок 3.13 – Изменение сушильных свойств изделия-сырца из пресс-порошка состава: суглинок Бугурусланского месторождения + 30 % КМПОБ с  $W_{\text{форм}} = 9\%$   
 —●— — предел прочности при сжатии, МПа; —▲— — воздушная усадка, %

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

Далее образцы после сушки в опытном интервале температур обжигались при  $t_{\text{обж}} = 1000$  °C с изотермической выдержкой при максимальной температуре 4,5

часа и последующим охлаждением по принятому в лаборатории завода режиму в течении 12 часов. Анализ полученных результатов физико-механических свойств (рисунок 3.14) указывает, что образцы, высушенные при температуре 90 °С, характеризуются более высокими параметрами по сравнению с образцами, высушенными при температуре 100 °С: минимальным водопоглощением  $W = 13,5\%$ , максимальными  $\rho_{ср.} = 1,77 \text{ г/см}^3$ ,  $R_{сж.} = 23,1 \text{ МПа}$ .

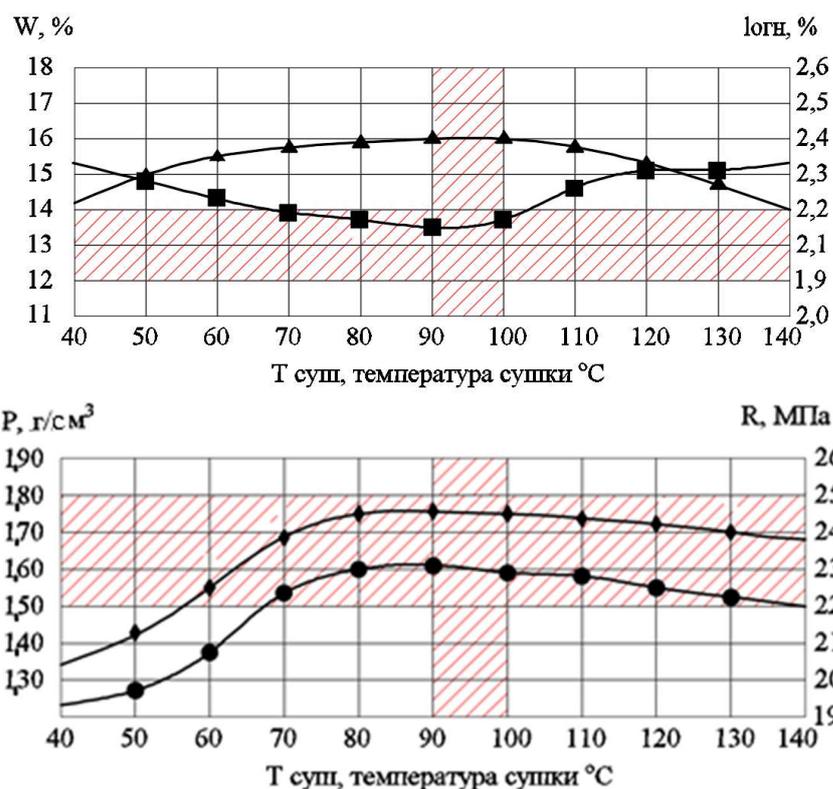


Рисунок 3.14 – Изменение обжиговых свойств керамики из пресс-порошка состава: Бугурусланский суглинок + 30 % КМПОБ при  $W_{форм} = 9 \%$ ,  $P = 20 \text{ МПа}$ ,

$$t_{обж} = 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$$

- водопоглощение, %; —◆— — средняя плотность, г/см<sup>3</sup>;
- — предел прочности при сжатии, МПа; —▲— — усадка, %

Для образцов, высушенных при температуре 100 °С, установлено увеличение водопоглощения на 2,2 % –  $W = 13,8 \%$ , снижаются средняя плотность на 1,7 % –  $\rho_{ср.} = 1,74 \text{ г/см}^3$ , прочность при сжатии на 0,7 % –  $R_{сж.} = 22,95 \text{ МПа}$ .

Динамика изменения свойств образцов после обжига указывает на то, что они изменяются аналогично сушильным свойствам.

На следующем этапе исследований изучено влияние на структуру изделий продолжительности сушки при выявленных наиболее оптимальных температурах 90 и 100 °С (рисунок 3.15). Время изотермической выдержки – от 2,0 до 5,0 часов – принято с учетом литературных данных [141, 133] и размерного фактора образцов, значение температурной выдержки скорректировано с данными термического анализа сырья (глава 2).

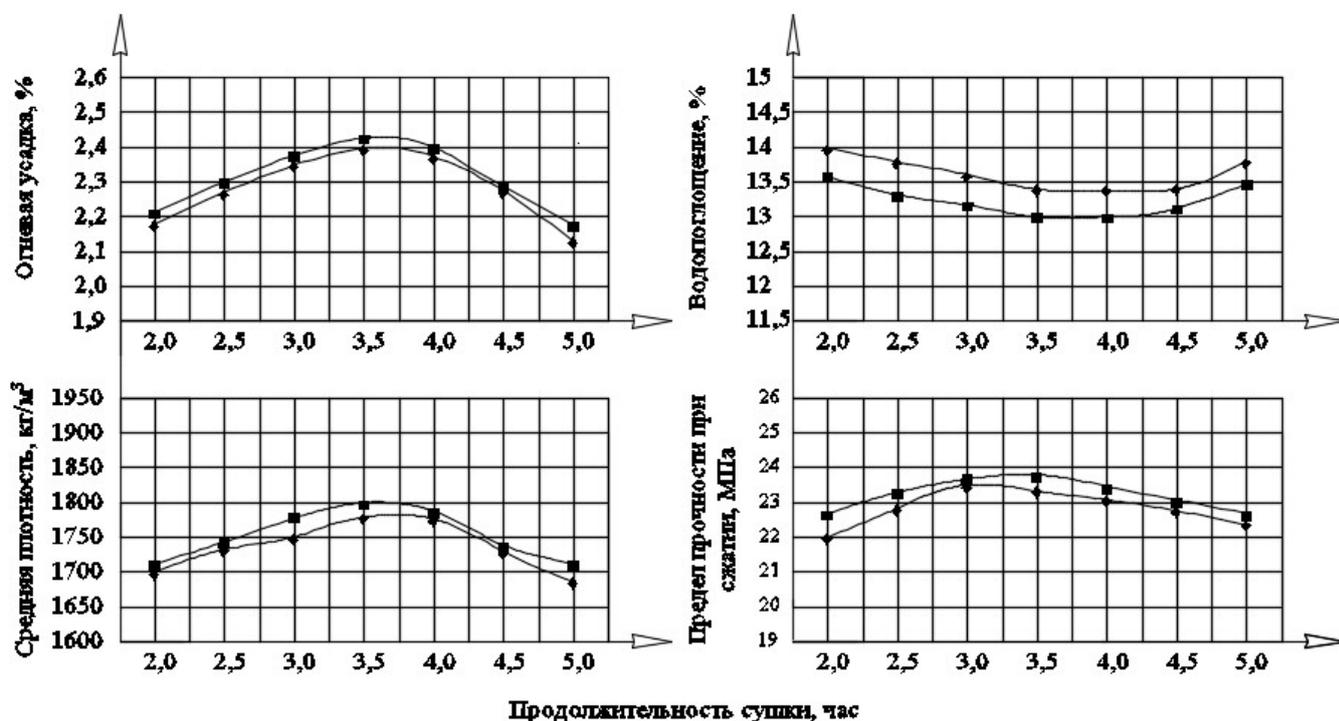


Рисунок 3.15 – Влияние продолжительности сушки на обжиговые свойства изделий состава: Бугурусланский суглинок + 30 % КМПОБ,  $t_{\text{обж}} = 1000$  °С в зависимости от температуры сушки

—■— — 90 °С; —◆— — 100 °С

Из рисунка видно, что точка экстремума на графике средней плотности для температур 90 и 100 °С, соответственно: 1800 и 1771 кг/м³ соответствует продолжительности сушки – 3,5 часа. Аналогично определяется точка экстремума на кривой предел прочности при сжатии – максимальная прочность при

продолжительности сушки 3,5 часа составила для температуры 90 °С – 23,8 МПа, для 100 °С – 23,3 МПа. Значения водопоглощения при продолжительности сушки 3,5 и 4,0 часа практически одинаковы, но отличаются несколько для сушки при 90 и 100 °С соответственно 13,0 и 13,45 %. Таким образом, сопоставление полученных результатов (рисунок 3.14, 3.15) подтвердило, что оптимальной температурой сушки является температура 90 °С при продолжительности сушки отпрессованных изделий 3,5 часа вместо 4,0 часов, принятых ранее по заводские методики.

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

Исследуя влияние продолжительности выдержки при оптимальной температуре обжига – 1000 °С на изменение прочности при сжатии и водопоглощение (рисунок 3.16), выявлено, что увеличение выдержки более 4,0 часов нецелесообразно, т.к. достигнутые максимально параметры:  $W = 13,1$  %, предел прочности при сжатии на  $R_{\text{сж.}} = 24,05$  МПа остаются практически неизменными.

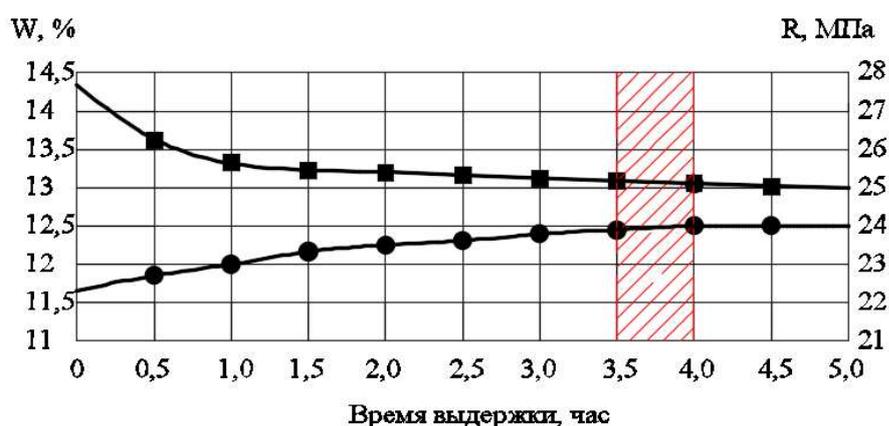


Рисунок 3.16 – Влияние продолжительности изотермической выдержки на обжиговые свойства изделий состава: Бугурусланский суглинок + 30 % КМПОБ

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

Опираясь на совокупность разработанных режимов изучена динамика изменения обжиговых свойств в зависимости от температуры обжига композиционной керамики (рисунок 3.17).

Полученные результаты согласуются с данными, полученными в ходе последовательного моделирования технологических параметров производства, и доказывают возможность получения керамического кирпича состава: суглинок Бугурусланского месторождения + 30 % КМПОБ, структура которого обеспечивает требуемые ГОСТ 530–2012 физико-механические характеристики готовых изделий:  $R_{сж} = 24,05$  МПа,  $R_{изг} = 2,8$  МПа,  $\rho_{ср.} = 1,82$  г/см<sup>3</sup>,  $W = 13,1$  %.

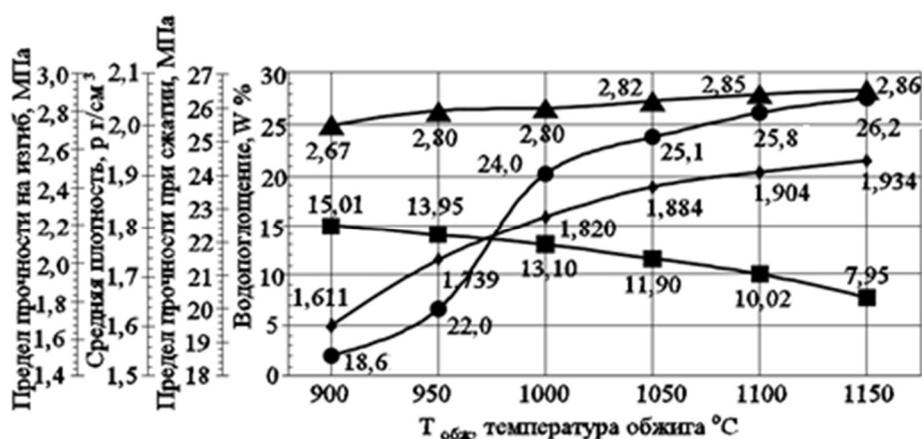


Рисунок 3.17 – Обжиговые свойства образцов состава: суглинок Бугурусланского месторождения + 30 % КМПОБ, полученные в условиях разработанного оптимального технологического режима

—■— — водопоглощение, %; —◆— — средняя плотность, г/см<sup>3</sup>; —●— — предел прочности при сжатии, МПа; —▲— — предел прочности при изгибе, МПа

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

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

На первом этапе разработки режимов производства кирпича на основе суглинка Бузулукского месторождения и КМПОБ определялась оптимальная формовочная влажность пресс-порошков в интервале, принятом согласно [127], от 5 до 15 масс. % на образцах, полученных по режиму согласно лабораторной заводской методики: удельное давление прессования – 20 МПа, температура сушки – 120 °С в течение 4 часов. Температура обжига для масс на основе Бузулукского суглинка с учетом данных рисунка 3.8 принята 1050 °С. Полученные результаты представлены на рисунке 3.18.

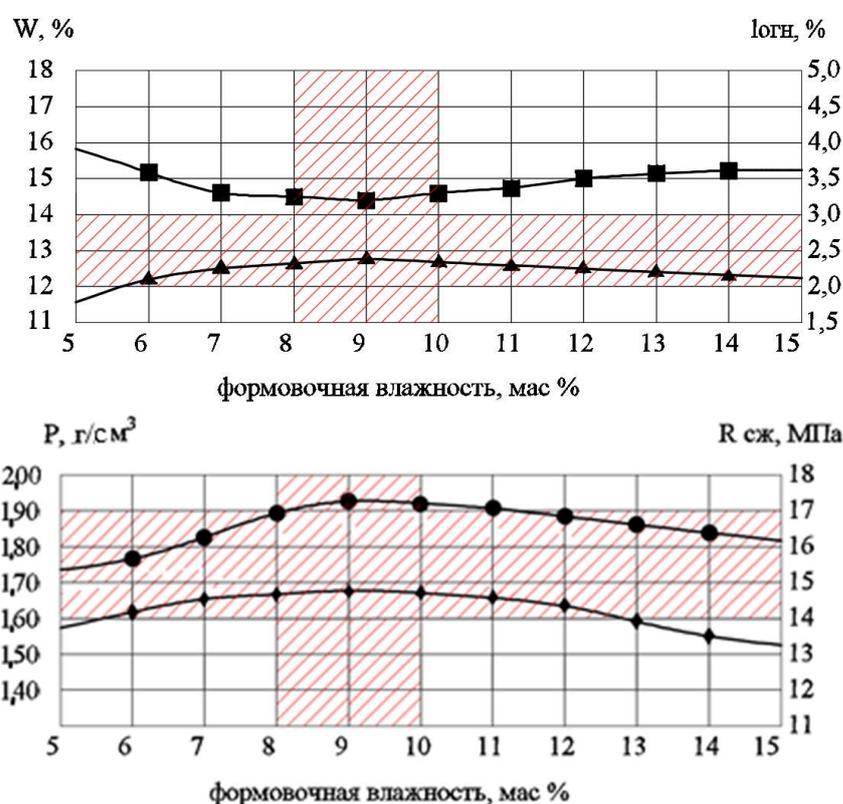


Рисунок 3.18 – Изменение свойств образцов на основе суглинка Бузулукского месторождения с добавкой 30 % КМПОБ в зависимости от формовочной влажности при  $t_{обж} = 1050 \text{ } ^\circ\text{C}$

—■— — водопоглощение, %; —▲— — усадка, %; —◆— — средняя плотность, г/см<sup>3</sup>;  
—●— — предел прочности при сжатии, МПа

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что максимальными прочностными характеристиками обладают образцы, формовочная влажность которых находится в диапазоне от 8 до 10 масс.%. Минимальное водопоглощение, равное 14,5 % получено на образцах из пресс-порошков с влажностью 9 %.

Образцы с меньшей формовочной влажностью (5–7 %) и влажностью от 10 % до 15 % обладают более высоким водопоглощением (15,8–14,6 % и 14,6–15,2 %).

Для образцов, отформованных из пресс-порошка с формовочной влажностью 9 % определено наибольшее значение предела прочности при сжатии (17,2 МПа) и средней плотности ( $1,69 \text{ г/см}^3$ ) характеризуются обожженные. Это объясняется тем, что при низкой формовочной влажности адгезионные водные оболочки на поверхности частиц тонкие и не обеспечивают частицам материала пресс-порошка достаточной адгезионной способности [22, 149]. Увеличение процента влажности формовочных масс в диапазоне от 10 до 15 % приводит к образованию дефектов в виде горизонтальных трещин от перепрессовки, которые увеличиваются в ходе термической обработки, и снижают физико-механические свойства образцов.

На рисунке 3.19 представлены образцы с формовочной влажностью 9 и 10 %, имеющие бездефектный внешний вид после сушки и обжига, характеризующиеся наиболее высокими прочностными показателями.

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

При полусухом методе прессования одним из важнейших параметров является удельное давление прессования.

Выбор оптимального давления осуществляли по результатам изучения и анализа свойств пресс-порошков на основе опытного суглинка и КМПОБ.

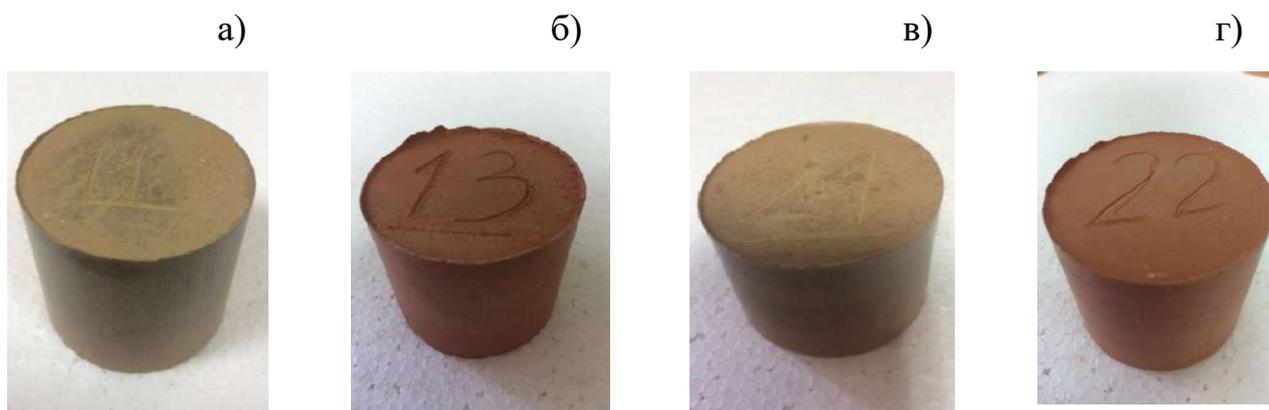


Рисунок 3.19 – Фотографии образцов состава: суглинок Бузулукского месторождения 70 % + КМПОБ 30 % с формовочной влажностью сырца 9 масс.%.  
а – после сушки; б – после обжига;

с формовочная влажность сырца 10 масс.%.  
в – после сушки; г – после обжига

Прессуемость порошков – это их способность уплотняться под действием сжатия с сохранением заданной формы полуфабриката. Выдавливание свободной воды при прессовании ведет к сближению частиц и уплотнению системы. Однако, по мнению авторов [137, 149, 150], данный процесс вызывает особый вид упругого расширения прессовок после снятия внешнего давления. Расширение происходит ввиду расклинивающего действия жидкости, переходящей под воздействием сил поверхностного натяжения обратно в капилляры, что может повлиять на образование дефектов и разрушение образцов. Зависимость изменения свойств образцов керамики на основе суглинка Бузулукского месторождения с добавлением 30 % КМПОБ в зависимости от давления прессования представлена на рисунке 3.20.

Анализ полученных данных позволил установить диапазон величины оптимального давления прессования – 20–25 МПа, в котором наблюдается повышение плотности структуры изделия.

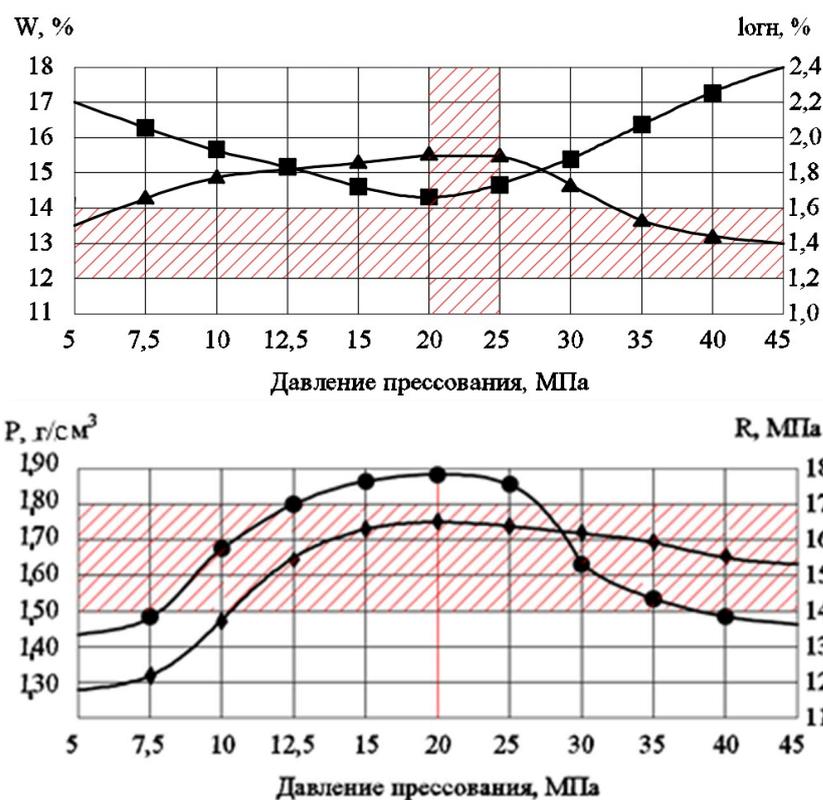


Рисунок 3.20 – Изменение свойств керамики состава: суглинок Бузулукского месторождения + 30 % КМПОБ при  $W_{\text{форм}} = 9\%$  в зависимости от давления прессования

- — водопоглощение, %; —◆— — средняя плотность, г/см<sup>3</sup>;
- — предел прочности при сжатии, МПа; —▲— — усадка, %

Об этом свидетельствуют снижение на 1,4 % водопоглощения ( $W = 14,3\%$ ), рост на 3,6 % средней плотности  $\rho_{\text{ср.}} = 1,75 \text{ г/см}^3$ , прочности на 4,1 %  $R_{\text{сж}} = 17,9 \text{ МПа}$ ,  $I_{\text{огн.}} = 2,89\%$ . Однако несмотря на то, что технические показатели: водопоглощение, плотность, усадка характеризуются одинаковыми значениями, предел прочности при сжатии изделий, отформованных при удельном давлении прессования 20 МПа ( $R_{\text{сж}} = 17,9 \text{ МПа}$ ) после обжига выше на 1,12 %, чем при давлении прессования 25 МПа ( $R_{\text{сж}} = 17,7 \text{ МПа}$ ). Это объясняется тем, что [132, 133] при прессовании в композитах из тонкодисперсных частиц натяжение жидкости в мельчайших капиллярах создает весьма большие удельные давления. Это приводит к повышению прочности сырца. Вместе с тем, с увеличением

давления прессования уменьшаются размеры капилляров и увеличивающиеся капиллярные силы приводят к раздвижке частиц пресс-порошка, разрыхлению структуры сырца и снижению прочности изделия в целом. Поэтому оптимальным давлением прессования в технологии керамического кирпича состава: суглинок Бузулукского месторождения + 30 % КМПОБ принято 20 МПа.

На образцах опытного состава с добавкой 30 % КМПОБ, полученных при удельном давлении прессования 20 МПа из пресс-порошков с формовочной влажностью – 9 % уточнялся температурный интервал сушки изделия-сырца (рисунок 3.21).

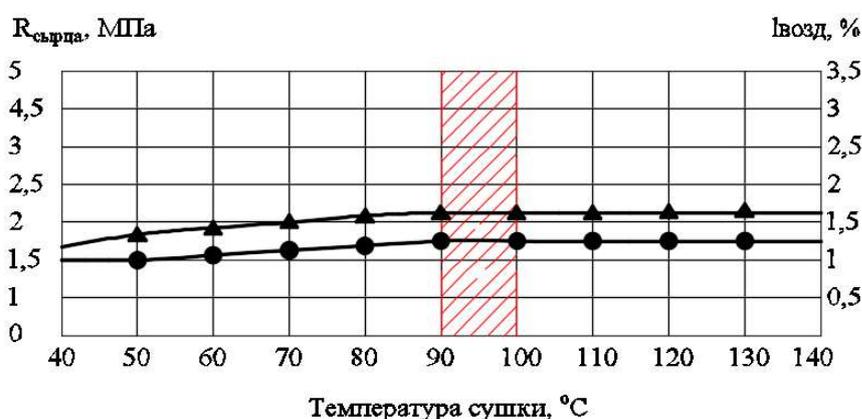


Рисунок 3.21 – Изменение сушильных свойств изделия-сырца состава: суглинок

Бузулукского месторождения + 30 % КМПОБ из пресс-порошка с  $W_{\text{форм}} = 9\%$ ,

$$P_{\text{прес}} = 20 \text{ МПа}$$

—●— усадка, %; —▲— предел прочности при сжатии, МПа

Полученные данные указывают на то, что процесс сушки условно можно разделить на два этапа. Первый этап продолжается до 80 °C. При этом отмечается прогрев изделия и интенсивная отдача влаги, которая только механически связана с частицами материала и слабо удерживается. Это обусловлено согласно [151, 152] относительно высокой пористостью материала изделия, значительным количеством развитых микроскопических пор. В интервале скорости 90–100 °C скорость сушки снижается и изделие достигает максимального  $R_{\text{сж}} = 2,11$  МПа,

$I_{\text{возд}} = 1,3 \%$ . Второй период сушки характеризуется практически горизонтальными участками на кривых  $R_{\text{сж}}$  и  $I_{\text{возд}}$ . Это указывает на то, что скорость сушки численно равна скорости испарения влаги с поверхности сырца и изделие может перемещаться на следующий передел – обжиг [153–156].

Далее исследовалось влияние на динамику изменения структуры изделий при выявленных наиболее оптимальных температурах сушки 90 и 100 °С ее продолжительность – от 2,0 до 5,0 часов (рисунок 3.22).

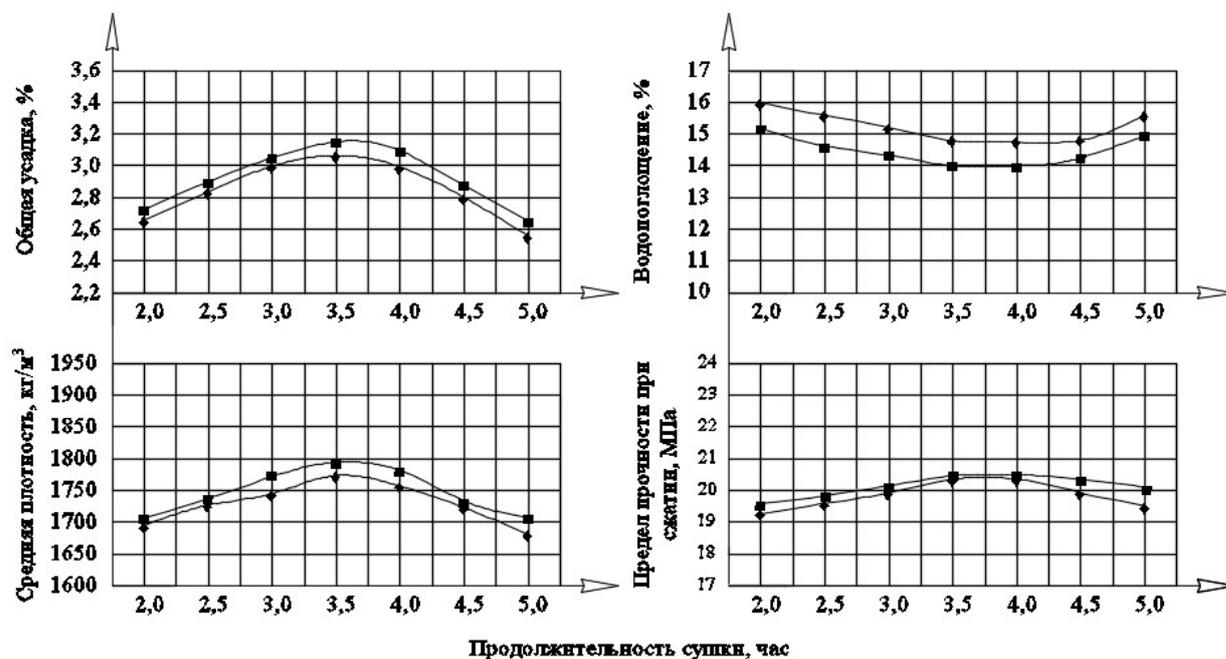


Рисунок 3.22 – Влияние продолжительности сушки на изменение обжиговых свойств керамических изделий из пресс-порошка состава: суглинок Бузулукского месторождения + 30 % КМПОБ с  $W_{\text{форм}} = 9 \%$ ,  $P_{\text{прес}} = 20 \text{ МПа}$ ,  $t_{\text{обж}} = 1050 \text{ °С}$  в зависимости от температуры сушки

—■— — 90 °С; —◆— — 100 °С

По полученным результатам установлен оптимальный энергосберегающий режим теплоносителя на переделе сушки изделия-сырца – температура сушки – 90 °С, продолжительность сушки 3,5 часа, что позволило получить изделие с улучшенными параметрами: плотность изделия и составила  $1,79 \text{ г/см}^3$ .  $I_{\text{общ.}} = 3,15$

%.  $W = 14,0$  %  $R_{сж} = 20,55$  МПа

Основные технические свойства изделий стеновой керамики, определяющие их долговечность, определяются окончательным формированием в результате обжига структуры кирпича. Результаты исследования влияния продолжительности изотермической выдержки на изменение структуры и обжиговые свойства изделий при максимальной температуре представлены на рисунке 3.23.

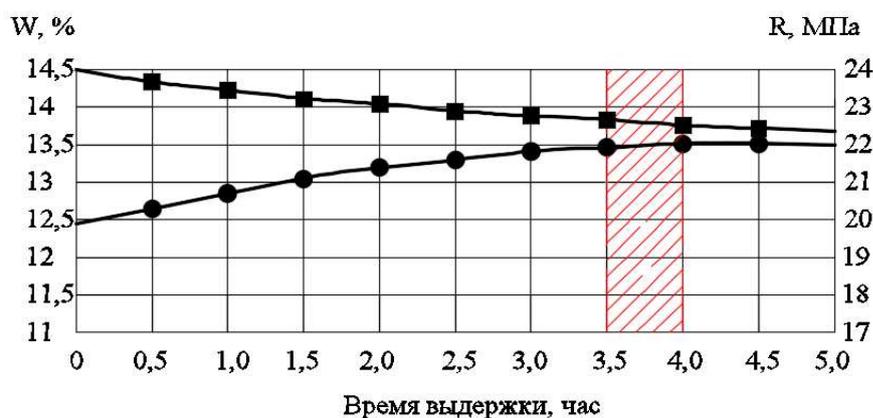


Рисунок 3.23 – Влияние продолжительности изотермической выдержки при  $t_{обж} = 1050$  °С на структура определяющие свойства изделий при содержании КМПОБ в количестве 30 % по массе

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

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

Опираясь на совокупность разработанных режимов изучена динамика изменения обжиговых свойств в зависимости от температуры обжига

композиционной керамики (рисунок 3.24).

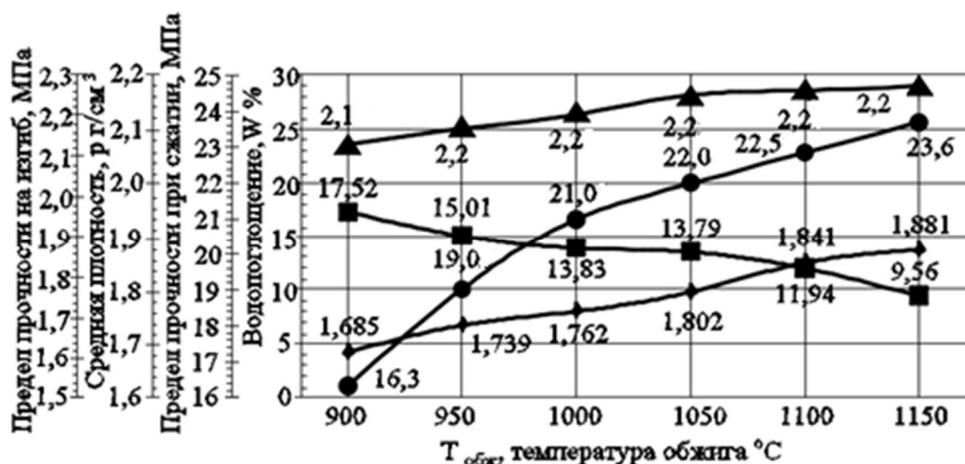


Рисунок 3.24 – Обжиговые свойства образцов состава суглинок Бузулукского месторождения + 30 % КМПОБ, полученных при оптимальных технологических параметрах

- — водопоглощение, %; —◆— — средняя плотность, г/см<sup>3</sup>;  
 —●— — предел прочности при сжатии, МПа; —▲— — предел прочности при изгибе, МПа

Полученные результаты согласуются с данными, полученными в ходе последовательного моделирования технологических параметров производства и доказывают возможность получения керамического кирпича состава: суглинок Бузулукского месторождения + 30 % КМПОБ, структура которого обеспечивает требуемые ГОСТ 530–2012 физико-механические характеристики готовых изделий:  $R_{сж} = 22,1$  МПа,  $R_{изг} = 2,2$  МПа,  $\rho_{ср.} = 1,8$  г/см<sup>3</sup>,  $W = 13,79$  % [156, 157].

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

### **3.4 Исследование влияния химической активации КМПОБ на режим обжига и структурные свойства керамических изделий на основе легкоплавких суглинков**

Из работ авторов [19, 20, 22, 23] известно, что в настоящее время полиминеральные глины, к числу которых относятся и суглинки опытных месторождений, являются широко применяемым местным сырьем для производства изделий строительной керамики. Особенностью данного сырья и исследуемого отхода производства – КМПОБ является высокое содержание карбонатных пород, первичное разрушение структуры которых происходит при механическом помоле при подготовке сырья и окончательное – на заключительном этапе производства керамических изделий – обжиге. При температуре от 630 °С начинается диссоциация доломита  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  и в интервале температур 810–855 °С – кальцита  $\text{CaCO}_3$ . Данные процессы сопровождаются выделением углекислого газа и образованием извести [64, 66], что определяет разрыхление структуры формирующегося черепка и влияет на снижение механической прочности стеновых изделий.

Для локализации отрицательного воздействия данных процессов на этапе образования структуры новых кристаллических фаз разработана и апробирована методика предварительной обработки КМПОБ на стадии его хранения в шламохранилищах 6 % раствором  $\text{HCl}$  (гл. 3 п. 3.6). Установлено (гл. 4, п. 4.2, рисунок 4.1), что в результате обработки происходит разрушение структуры карбонатных пород с выделением углекислого газа, воды, образованием в твердом виде  $\text{CaCl}_2$  с плотностью 2,51 г/см<sup>3</sup> и небольшого количества раствора  $\text{CaCl}_2[\text{OH}_2]$ . Полученные результаты использованы при исследовании влияния предложенного способа подготовки КМПОБ с целью его активации в процессах структурообразования кирпича (далее АКМПОБ). С применением 2-х факторного эксперимента выполнено моделирование температурного режима обжига,

направленного на формирование структуры синтезируемого кирпича, обеспечивающей комплекс физико-механических свойств, удовлетворяющих требованиям международного стандарта ГОСТ 530–2012.

В качестве основных факторов, влияющих на структурообразование и комплекс свойств изделий, выбраны по результатам проведенных исследований композиционное соотношение сырьевых материалов ( $X_1$  – содержание в двухкомпонентной шихте АКМПОБ, % по массе) и температура обжига ( $X_2$ , °С). Уровни варьирования данных факторов, параметры варьирования факторов в натуральных переменных приведены в таблице 3.5, 3.6.

Таблица 3.5 – Уровни варьирования факторов

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

Подготовка сырьевых материалов, формование, сушка образцов проводились по разработанным режимам. Высушенные образцы обжигались в лабораторных условиях при температуре 900–1100 ° С, что соответствует температуре, принятой при производстве керамического кирпича [115]. На наиболее опасном этапе удаления гигроскопической воды из сырца, скорость подъема температуры осуществлялась умеренно и составляла 40–70 °С/час [115]. Изотермическая выдержка образцов в печи для выравнивания температуры по высоте рабочего канала составляла 4 часа в соответствии с [115].

Опираясь на вышеуказанные положения, учитывая размер образцов и технические характеристики лабораторной печи, установлен в соответствии с заводской методикой следующий режим обжига: повышение температуры в печи

до максимальной производится в течение 180–200 мин., выдержка при максимальной температуре – 4,0 часа, охлаждение – 2–2,5 часа.

Согласно матрице планирования эксперимента выполнен расчет факторов варьирования в натуральных переменных для каждого из 9 опытов в серии и лабораторно определены параметры откликов. Полученные результаты откликов (таблица 3.6, 3.7) обрабатывались с использованием программного комплекса «Градиент», рассчитаны коэффициенты регрессии и определена значимость каждого из них.

Таблица 3.6 – Параметры варьирования факторов в натуральных переменных и значения откликов для составов: суглинок Бугурусланского месторождения + АКМПОБ

№	В натуральных переменных		Водопоглощение, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Общая усадка, %	Предел прочности при сжатии, МПа
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>				
1	14,4	930	12,08	2,063,69	1,96	24,29
2	36	930	14,18	1843,61	1,48	22,07
3	14,4	1070	9,66	1921,66	2,47	45,40
4	36	1070	11,65	1781,02	2,02	33,21
5	10	1000	10,56	2030,46	2,32	35,14
6	40	1000	14,46	1845,71	1,67	25,25
7	25	900	13,32	2002,55	1,62	22,46
8	25	1100	12,33	1793,28	2,31	40,09
9	25	1000	12,71	1952,90	1,92	30,91

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

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

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

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

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

Таблица 3.7 – Параметры варьирования факторов в натуральных переменных и значения откликов для составов: суглинков Бузулукского месторождения + АКМПОБ

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

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

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

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

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

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

По полученным уравнениям построены графические модели (рисунок 3.25, 3.26), позволяющие оценить влияние АКМПОБ, его количественное содержание в керамическом композите на структурные трансформации по динамике изменения физико–механических показателей образцов после обжига на основании суглинков опытных месторождений.

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

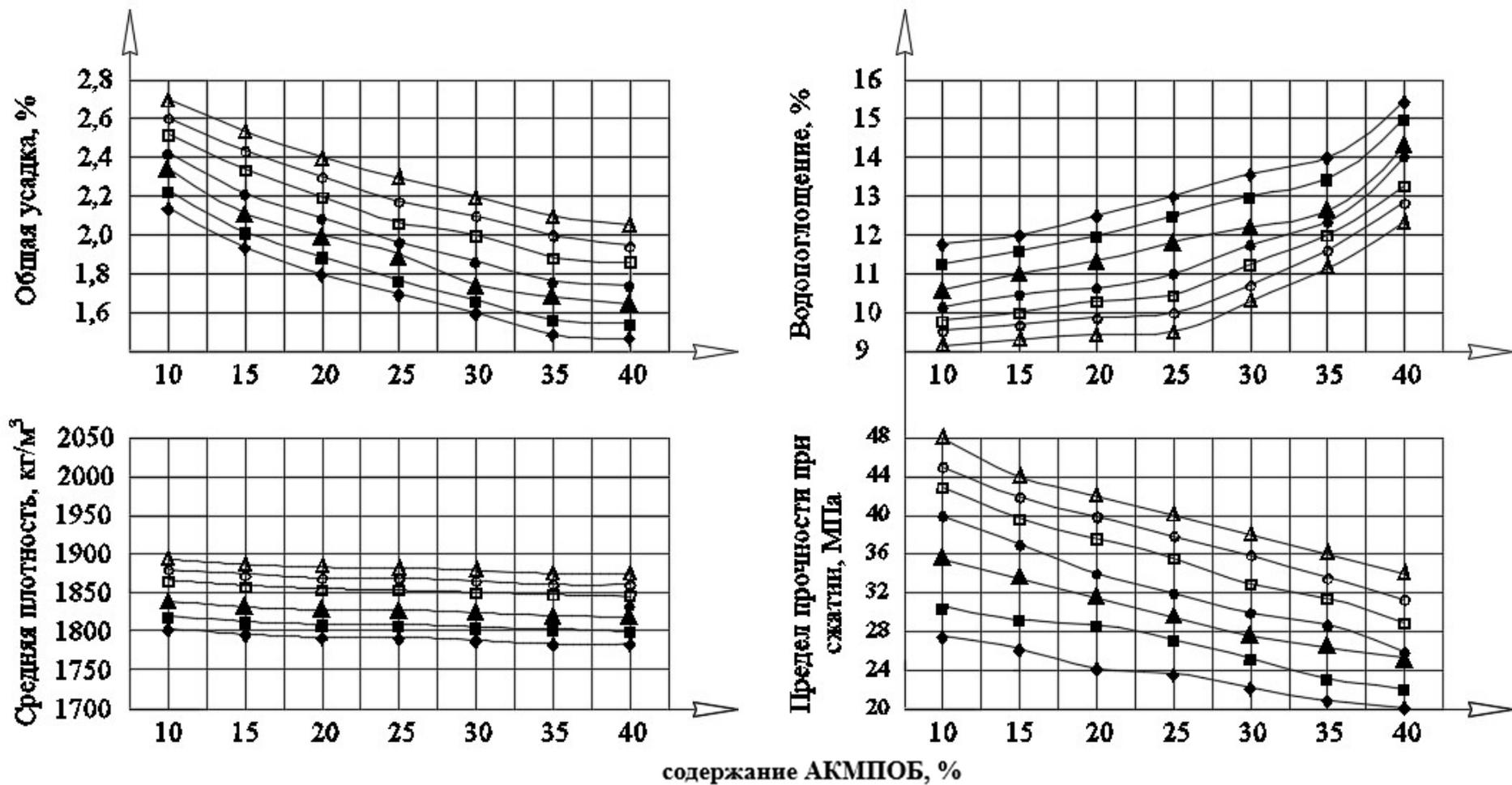


Рисунок 3.25 – Динамика изменения структурных свойств изделия состава: суглинок Бугурусланского месторождения +

КМПОБ при воздействии системы факторов: содержание АКМПОБ в шихте, %, и температура обжига, °С

—◆— 950; —■— 970; —▲— 1000; —●— 1025; —□— 1050; —○— 1080; —△— 1100

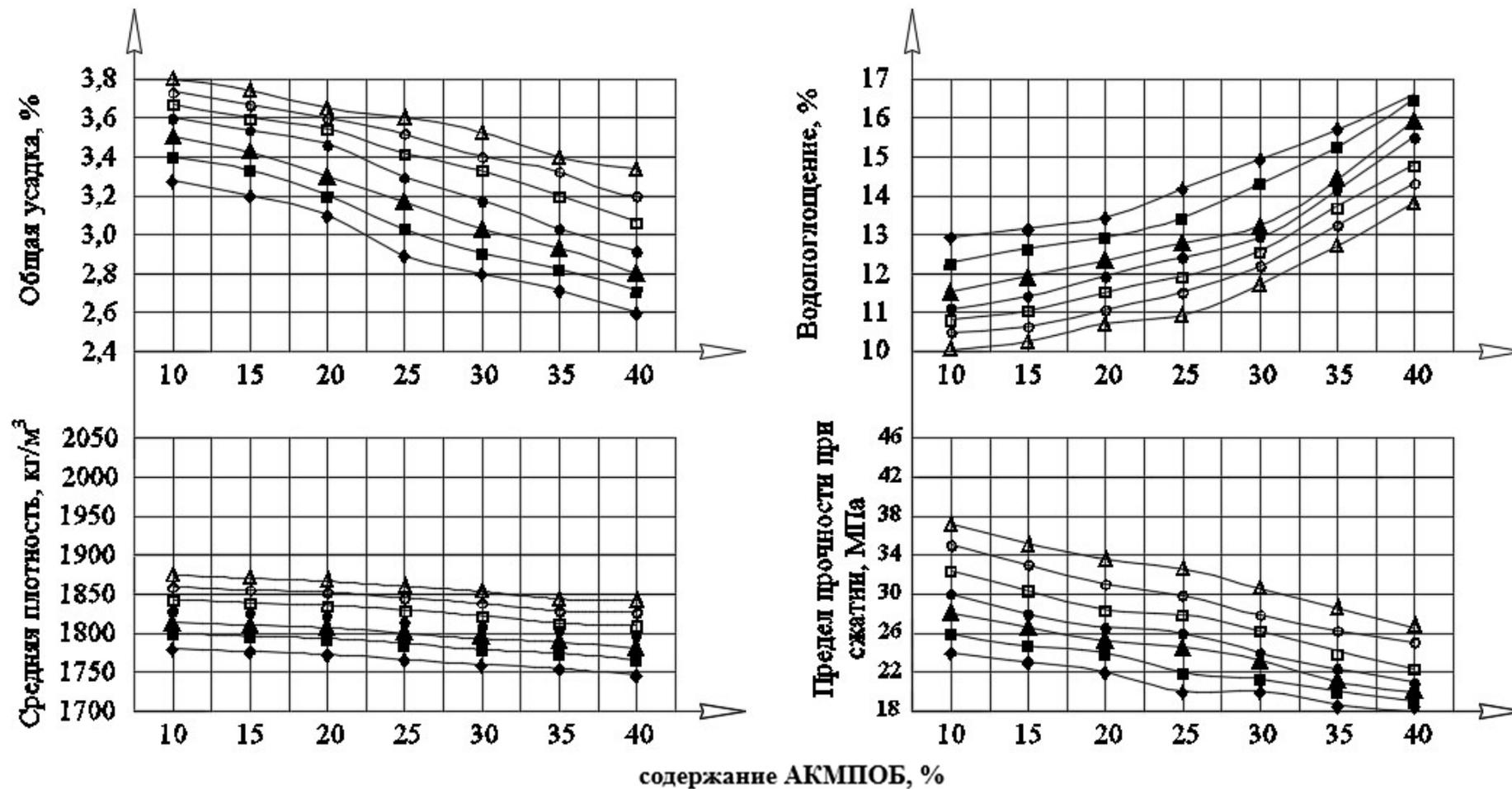


Рисунок 3.26 – Динамика изменения структурных свойств изделия состава: суглинок Бузулукского месторождения + КМПОБ при воздействии системы факторов: содержание АКМПОБ в шихте, %, и температура обжига, °С  
 —◆— — 950; —■— — 970; —▲— — 1000; —●— — 1025; —□— — 1050; —○— — 1080; —△— — 1100 113

В результате анализа полученных зависимостей установлено технологически рациональное количество добавляемого АКМПОБ в системы на основе суглинков опытных месторождений (таблица 3.8), определяющее направленное формирование структуры керамического кирпича, удовлетворяющих требованиям ГОСТ 530–2012.

Таблица 3.8 – Технологически рациональное содержание АКМПОБ в двухкомпонентной системе в зависимости от месторождения суглинка для производства керамического кирпича

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

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

- сопоставимы по динамике изменения основных структурных показателей с ранее полученными в ходе проведения исследований комбинаторным методом;
- доказывают целесообразность применения разработанного способа предварительной активации в результате химической обработки КМПОБ на стадии его хранения в шламохранилищах 6 % раствором HCl;

– подтверждают получение по разработанным режимам ресурсо – и энергосберегающей технологии керамического кирпича на основе композиции легкоплавкого суглинка с увеличением содержания АКМПОБ до 40 %, структура которого определяет функциональные характеристики, удовлетворяющие требованиям ГОСТ 530–2012, и позволяет получить керамический кирпич марки по прочности М150. Физико-механические параметры кирпича являются функцией его структуры, синтезированной в процессе спекания. Ее неизменность в условиях воздействия внешней среды определяет постоянство комплекса свойств керамического материала и долговечность. В связи с этим важным показателем является морозостойкость.

### **3.5 Исследование морозостойкости керамического кирпича на основе суглинка и АКМПОБ**

Анализ факторов, влияющих на морозостойкость изделий строительной керамики [157, 158], позволил выявить связь данного показателя со способом производства кирпича, соотношением сырьевых материалов в шихте, гранулометрическим составом и влажностью пресс-порошка, характером структуры и текстурой готового материала, и его способностью сопротивляться растягивающим напряжениям. В технологии керамики используют следующие способы повышения морозостойкости [149]:

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

Повышению воздухововлечения и формированию в синтезируемом

материале крупнопористой структуры способствует согласно данным [124] термическое разрушение  $\text{CaCO}_3$ , присутствующего в суглинке, и последующей диссоциации высокоактивных порций  $\text{CaO}$ . При этом разложение  $\text{CaCO}_3$  обеспечивает сохранение газопроницаемости шихты и, следовательно, создает среду для более полного выгорания органической составляющей при обжиге.

Одним из показателей, позволяющих косвенно оценить морозостойкость пористых материалов, к числу которых относятся изделия стеновой керамики является коэффициент насыщения пор водой ( $K_n$ ), определяемый отношением водопоглощения при погружении образца в воду к полному водопоглощению, полученному кипячением образца в воде [149, 150].

В ходе исследований изучено влияние максимального содержания АКМПОБ в зависимости от месторождения суглинков и оптимальной температуры обжига на морозостойкость, коэффициент насыщения керамики опытных составов, изменение объема резервной пористости (рисунок 3.27, 3.28).

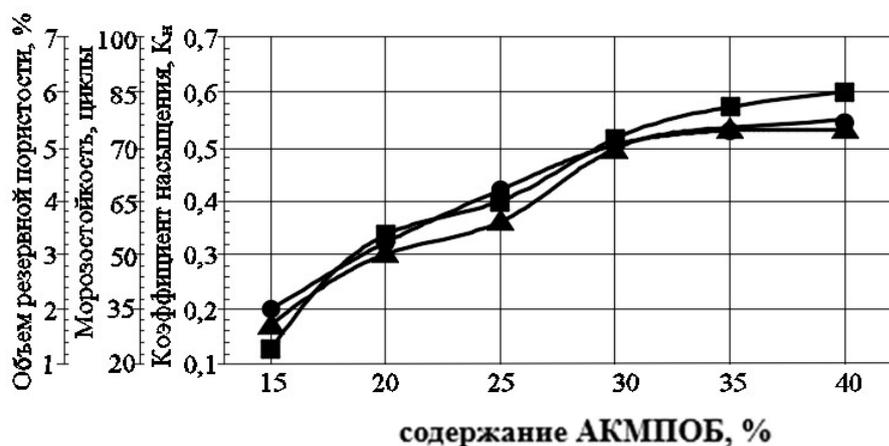


Рисунок 3.29 – Влияние содержания АКМПОБ на объем резервной пористости, морозостойкости и коэффициента насыщения керамики на основе суглинка

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

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

—●— — коэффициент насыщения

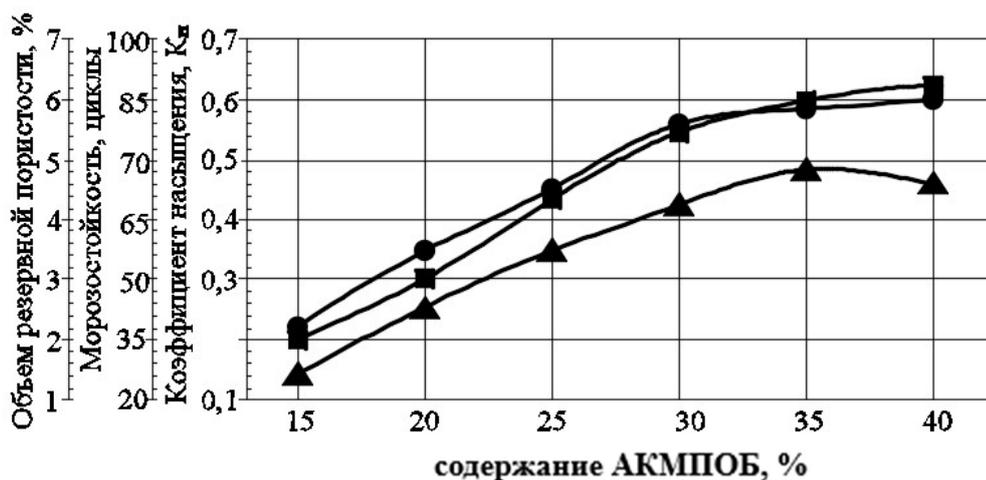


Рисунок 3.30 – Влияние содержания АКМПОБ на объем резервной пористости, морозостойкости и коэффициента насыщения керамики на основе суглинка

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

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

При изучении микроструктуры образцов на основе суглинка Бугурусланского месторождения содержанием АКМПОБ (от 10 до 50 %) после обжига при температуре  $1000 \text{ } ^\circ\text{C}$ , образцов на основе суглинка Бузулукского месторождения содержанием АКМПОБ (от 10 до 40 %) после обжига при температуре  $1050 \text{ } ^\circ\text{C}$  установлено увеличение объема пористой фазы, где порядка 90 % пор от общего объема объединены капиллярами, по которым перемещается вода, что согласуется [155]. В то же время увеличение процентного содержания АКМПОБ в шихте способствует росту количества крупных пор в изделии (глава 4), вода из которых способна вытекать после изъятия его из воды, что согласно [150] создает более благоприятные условия для компенсации напряжений.

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

увеличением объема так называемых опасных пор. Коэффициент насыщения возрастает и становится более 0,6. Согласно исследованиям [149] при  $K_n \leq 0,6$  материал считается морозостойким, при  $0,6 < K_n < 0,8$  морозостойкость материала сомнительна и при  $K_n \geq 0,8$  материал считается не морозостойким.

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

Для эксплуатации изделий стеновой керамики важными являются теплотехнические показатели. Коэффициент теплопроводности, определяющий данное свойство конструкционного материала, коррелируется с показателем плотности. В работе определение коэффициента осуществлялось расчетным способом по методике Некрасова В.П. [159, 160]. Для образцов керамики оптимального состава на основе Бугурусланского суглинка и АКМПОБ коэффициент теплопроводности составил 0,59 Вт/м °С, для образцов на основе Бузулукского суглинка и АКМПОБ – 0,57 Вт/м °С.

### **3.6 Научно-методологические основы выбора состава для химической активации КМПОБ**

Химическая обработка широко применяемая методика для интенсификации нефтяных скважин в карбонатных коллекторах на месторождения АО «Оренбургнефть». На сегодняшний день на территории России около 68% геологических нефтяных месторождений находится в карбонатных коллекторах [183], что дополнительно указывает на схожесть химико-минералогического состава КМПОБ с отходами бурения других нефтедобывающих регионов и выводами, представленными в главе 2.

Опираясь на тот факт, что на объектах АО «Оренбургнефть» обработка скважин осуществляется водным раствором хлористого водорода, то в работе в качестве химического активатора принята именно эта кислота.

При этом, как показал производственный опыт эксплуатации нефтедобывающих скважин, эффективность солянокислотой обработки зависит от ряда факторов: процентного содержания HCl, количества, давления обработки, температуры.

Для проведения химической активации КМПОБ, была определена концентрация раствора опираясь на предельные значения этих параметров: объем – 0,4–1,5 м<sup>3</sup> на 1 м обрабатываемой мощности пласта: концентрация 12–16% HCl с уменьшением ее в отдельных случаях до 8% и увеличением до 20%.

Транспортировка водного раствора хлористого водорода с химических заводов на кислотные базы, и с кислотной базы на скважины осуществляется в автоцистернах-кислотовах.

Разведение водного раствора хлористого водорода с целью получения раствора требуемой концентрации для последующей химической активации КМПОБ осуществляется в передвижных емкостях, устанавливаемых у скважин.

С целью решения вопроса о выборе процентного содержания водного раствора хлористого водорода были проведены лабораторные испытания по определению растворимости КМПОБ.

Объектом исследования является усреднённый состав карбонатсодержащего минерального продукта отхода бурения. Химический состав КМПОБ представлен в таблице 2.2.

В качестве кислотных систем в работе исследовали водный раствор хлористого водорода 3, 6 и 9 % мас.

Общая растворимость КМПОБ определялась гравиметрическим методом как отношение уменьшение массы навески измельченного и высушенного до

постоянной массы бурового отхода до и после обработки хлороводородным составом к исходной массе навески.

На аналитических весах взвешивалось 2 г карбонатсодержащего минерального продукта отхода бурения точностью до 0,0001 г. Навеска аккуратно переносилась в тефлоновый стакан, в который добавлялось 30 мл водного раствора хлористого водорода, с тщательным перемешиванием. Тефлоновый стакан герметично закрывался крышкой. Данная последовательность проводилась для различной концентрации (3, 6 и 9 % мас). Температура эксперимента составляла 20°C, время проведения эксперимента – 24 часа.

По истечении заданного времени содержимое стакана переносили на бумажный фильтр, который был предварительно доведен до постоянной массы.

Образованный осадок на фильтре промывался дистиллированной водой, с последующей сушкой в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы. Общая растворимость рассчитывалась по формулам (3.9 – 3.11).

$$P_{\text{общ}} = \frac{\Delta m_{\text{нав}}}{m_{\text{нав}}^{\text{исх}}} \cdot 100\% \quad (3.9)$$

$$\Delta m_{\text{нав}} = m_{\text{нав}}^{\text{исх}} - m_{\text{нав}}^{\text{обр}} \quad (3.10)$$

$$m_{\text{нав}}^{\text{обр}} = m_{\text{ф}}^1 - m_{\text{ф}}^0 \quad (3.11)$$

Общая растворимость КМПОБ с различным хлороводородным составом представлена в таблице 3.9.

Таблица 3.9 - Общая растворимость КМПОБ с различным хлороводородным составом в %

№ образца КМПОБ	3 % HCl	6 % HCl	9 % HCl
1	48,98	84,45	85,37
2	47,09	79,98	89,08
3	46,54	84,23	86,83
4	47,98	84,08	88,78



карбонатных соединений значительно выше, на что указывает размер частиц, на отдельных частицах наблюдаются трещины в результате разрушения минералов. Так же сравнение образцов КМПОБ обработанного 6 и 9 % раствором показали примерно одинаковые значения растворимости, что подтверждено на рисунке 3.31 б и в.

В следствии проведённых экспериментальных исследований установлено, что наиболее оптимальная концентрация раствора хлороводорода в качестве химического активатора КМПОБ составляет 6 %.

### 3.7 Выводы по главе

1. Разработаны ресурсо- и энергосберегающие режимы производства на основе суглинка и минерального продукта отхода бурения керамического кирпича, структура которого определяет функциональные характеристики, соответствующие требованиям ГОСТ 530–2012, и получение кирпича марки по прочности М125, 150. Механическое диспергирование исходных компонентов продолжительностью 120 минут обеспечивает получение пресс-порошка, зерновой состав частиц которого определяет структурные изменения при обжиге. Разработанные режимы теплоносителя позволили снизить температуру сушки по сравнению с заводом-аналогом на 30 °С, температуру обжига на 50–100 °С. Время выдержки кирпича при максимальных температурах сушки и обжига сокращено на 1 час и составило 7,5 часов.

2. Разработанный способ предварительной химической обработки карбонатсодержащего минерального продукта отхода бурения 6 % раствором HCl, обеспечивает их активацию в следствии разрушения структуры карбонатных пород с выделением углекислого газа, воды, образованием в твердом виде  $\text{CaCl}_2$  с плотностью 2,51 г/см<sup>3</sup> и раствора  $\text{CaCl}_2[\text{OH}_2]$  на стадии его хранения в шламохранилищах. Это позволило на стадии обжига изделия-сырца: исключить

выделение углекислого газа в результате диссоциации кальцита и доломита ОБ, уменьшить дефектность формирующейся структуры керамического черепка и его разрыхление, снизить образование извести и механической прочности обожжённого кирпича, что определяет длительность эксплуатации кирпича в естественных условиях.

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

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

## **ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА**

В процессе обжига изделий происходит образование новых фаз, формирование структуры материала, что определяет ход важнейшего процесса в материале – это спекание. В силу стохастичности структуры керамических изделий и практически неизбежного наличия микротрещин и дефектов физико-механические характеристики кирпича зависят от многих факторов [161, 162]. Возможность управлять свойствами конечного изделия может быть обеспечена моделированием технологических режимов обработки исходного сырья на переделах его подготовки, формования, сушки, обжига изделия-сырца, что позволяет упорядочить состояние материала, формировать в процессе обжига необходимые кристаллические новообразования и структуру. Поэтому приоритетной задачей получения керамического кирпича, отвечающего требованиям ГОСТ 530–2012, на основе легкоплавкого суглинка и минерального продукта отхода бурения является исследование влияния физико-химических процессов, происходящих при обжиге керамического кирпича, на формирование фазового состава и структуры изделия, и использование этих данных в условиях производства.

### **4.1 Термодинамический расчет вероятности образования кальцийсодержащих кристаллических фаз**

По мнению автора, [151] структурные изменения в результате реакций между продуктами распада легкоплавких примесей, содержащихся в глинистом сырье и материалах-добавках, в интервале температур от 500 до 800 °С определяют твердофазовый этап спекания.

Опираясь на полученные экспериментально данные [глава 3] и анализ литературы [64, 86, 163], можно предположить, что при низкотемпературном обжиге изделий из масс на основе легкоплавких суглинков в композиции с КМПОБ фазовый состав черепка формируется как на стадии твердофазных, так и жидкофазных процессов.

Согласно [85, 101, 158, 160, 161, 162], при определенных условиях в ходе обжига в структуре керамического черепка синтезируются кальцийсодержащие кристаллические фазы, позволяющие получить изделие с требуемыми техническими параметрами.

В исследованиях авторов [101, 147, 150] отмечается, что процесс образования кальцийсодержащих кристаллических новообразований напрямую зависит от химического и минералогического составов сырья. Наличие в массах кальцийсодержащих минералов обеспечивает образование при обжиге фаз анортита, волластонита и других.

Ввод в состав шихты известковых глин способствует кристаллизации данных новообразований при более низких температурах в связи с образованием дополнительного количества расплава в полуфабрикате при сгорании органической составляющей [37, 64, 86].

Проведенный анализ фазовых превращений в структуре керамического изделия на основе композиции суглинка Бугурусланского (Бузулукского) месторождений и КМПОБ в ходе обжига согласно [163, 164] позволяет прогнозировать возможное образование кристаллических фаз уже на этапе твердофазного спекания. Для термодинамических расчетов применены следующие твердофазовые реакции по формулам 4.1–4.4.



Термодинамический расчет выполнен в диапазоне температур от 600 до 1000 °С с использованием термодинамических характеристик соединений [100, 151] (таблица 4.1).

Таблице 4.1 – Термодинамические характеристики соединений

Соединение	$-\Delta H_{t,298}^0$ ккал/ моль	$-\Delta Z_{t,298}^0$ ккал/моль	$\Delta C_p^0 = a + bT + cT^{-2}$		
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
Карбонат кальция $\text{CaCO}_3$	287,9	269,1	25,02	5,25	-6,22
Оксид кальция $\text{CaO}$	152,1	144,6	11,78	1,11	-1,58
Метакаолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	767,7	719,6	55,12	8,82	-3,52
Анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1014,2	922,9	64,56	13,75	-16,91
Ларнит $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	537,8	513,1	35,03	9,70	-6,28
Волластонит $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	378,4	357,9	26,78	3,65	-6,58
Кальциевый алюминат $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	555,1	527,2	35,95	5,92	-7,98
Оксид углерода $\text{CO}_2$	93,91	94,34	10,45	2,18	-2,06
Оксид кремния $\text{SiO}_2$	205,5	192,5	10,89	8,4	-2,8

Анализ расчетных значений  $\Delta G^0$  позволяет отметить, что для всех рассмотренных реакций энергия Гиббса имеет отрицательные значения, что указывает на возможность их протекания. Согласно [164, 165] термодинамическая вероятность протекания реакций с изменением температур в области спекания керамических масс значительно возрастает для реакций образования анортита, волластонита, геденбергита. Установленные закономерности подтверждают значительную взаимосвязь реакций образования анортита и геденбергита от температуры, что согласуется с [144, 166, 167–174]. Синтез волластонита характеризуется значительно меньшей энергетикой и в значительной степени характеризуется кинетическими факторами [113, 151].

Однако в температурном интервале от 600 до 800 °С в формирующейся структуре синтезируемого керамического кирпича свободный оксид кальция ( $\text{CaO}$ ) отсутствует как при применении в составе шихты КМПОБ, так как диссоциация доломита и кальцита еще не происходит (глава 2), так и АКМПОБ,

прошедшего предварительную подготовку по предложенному автором способу. В связи с этим в формирующейся структуре керамического черепка протекает процесс взаимодействия непосредственно карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) с другими составляющими массы. С повышением температуры обжига более  $800\text{ }^\circ\text{C}$  происходит реакция декарбонизации доломита и кальцита с образованием оксида кальция. В результате, согласно [112, 150], метаксаолинит вступает в реакцию с  $\text{CaO}$  с образованием различных кристаллических соединений. Значения величин энергии Гиббса реакций образования возможных кальцийсодержащих кристаллических фаз представлена в таблице 4.2.

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

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

Опираясь на результаты РФА установлено, что данные термодинамических расчетов возможно образование анортита в процессе взаимодействия метаксаолинита с  $\text{CaCO}_3$  или  $\text{CaO}$  на этапе твердофазного спекания ( $t=600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ ) в структуре синтезированного кирпича не выявлены. Полученные значения  $\Delta G$  указывают на то, что даже при повышении температуры до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в реакциях 1, 2, 3 (таблица 4.2) образование анортита не происходит. Согласно [101, 178], при

условии избыточного процентного содержания СаО кристаллизация анортита происходит по реакции 4 с образованием наряду с анортитом алюмината кальция и силиката кальция. При этом стоит отметить, что при повышении температуры показатель  $\Delta G^0$  указывает на снижение вероятности образования данных фаз в твердофазном спекании [144, 166].

В то же время особенностью обжига опытных изделий стеновой керамики является то, что, начиная с температуры 300 °С, горные породы в составах суглинков, начинают модифицироваться, выгорают органические примеси. В температурном интервале 500–800 °С в структуре керамического черепка содержатся продукты дегидратации каолинита – метакаолинит ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), имеющего уже скрыто кристаллическое почти аморфное строение,  $\text{Fe}^{+2}$  переходит в  $\text{Fe}^{+3}$ , продукт химической обработки КМПОБ –  $\text{CaCl}_2$ , плавится, согласно [166], при температуре 772 °С. Совокупность данных процессов указывает на образование в структуре материала жидкой фазы.

#### **4.2 Физико-химические процессы, происходящие при пирогенном синтезе керамического кирпича на основе суглинков и минерального продукта отхода бурения**

При повышении температуры более 600 °С ход реакций спекания существенно ускоряется, что обусловлено образованием первичных легкоплавких эвтектик, снижением их вязкости и определяет спекание частиц материала с участием жидкой фазы [154, 155]. Образование первичной жидкостной среды в керамическом материале образцов приводит к перераспределению твердых частиц в результате того, что они обволакиваются микроскопически тонкими пленками расплава [145, 112]. Увеличение температуры ведет к уменьшению угла смачивания и приводит к проникновению расплава в пространство между

частицами. Это определяет частичное или полное заполнением пустот и последующее уплотнение керамического черепка [144, 155].

Таким образом, на процесс спекания влияют следующие факторы: начальная пористость изделия-сырца, количество и свойство жидкой фазы, степень смачивания твердой фазы расплавом, взаимная растворимость фаз [150, 155, 163]. Существенное значение для процессов спекания имеет происхождение жидкой фазы, так как ее образование может быть, как вследствие плавления легкоплавкого компонента шихты, так и контактным плавлением [122, 154]. В последнем случае возникновение жидкой фазы происходит при температуре более низкой, чем температура плавления компонентов шихты [121, 163]. Также на спекание влияют процессы диффузии жидкой фазы, так как на отдельных участках возможно растворение твердых частиц в жидкой фазе с формированием новообразований [112, 151]. Результатом процесса спекания является структура черепка керамического изделия – системы, состоящей из трех фаз: кристаллической, стекловидной и газовой. Количественное их соотношение определяет физико-механические свойства изделий стеновой керамики [112, 149].

Согласно [132, 134] в грубокерамических изделиях, обжигаемых при температуре 950–1050 °С, количество стеклофазы составляет не более 8–10 %. Распределяясь между кристаллами новообразований, она скрепляет их, придавая монолитность изделию. Однако в структуре различных видов керамики присутствует газовая фаза, заполняющая поры. Общая пористость керамического кирпича должна быть не более 32 % [150, 154]. Причиной ее образования являются процессы дегидратации исходного сырья, декарбонизации и др. В ходе изучения химического и минералогического составов исходного сырья (глава 2) установлено высокое содержание карбонатных соединений в опытном сырье: в составе суглинка Бузулукского месторождения – известняк, доломит ( $\Sigma = 23,6$  %) и КМПОБ – доломит, арагонит ( $\Sigma = 48,92\text{--}46,99$  %). Первоначальный переход арагонита в кальцит, при температуре обжига 350–400 °С происходит

одновременно с потерей 5,6 % массы, диссоциация карбонатных соединений в интервале 700–800 °С сопровождается выделением  $\text{CO}_2$ , что в совокупности приводит к повышению общей пористости изделий, снижению механической прочности.

В ходе проведенных лабораторных исследований было установлено, что в структуре керамического кирпича, состоящего из масс со значительным процентным содержанием карбоната кальция, происходит образование кальцийсодержащих кристаллических фаз, что согласуется с работами [64, 99, 134]. При этом стоит отметить, что многие исследователи делают заключения о снижении свойств материала при значительном присутствии в массах карбонатов кальция [28, 37, 44]. В связи с этим исследования, направленные на интенсификацию спекания керамики с повышенным содержанием  $\text{CaCO}_3$  и управлением процессами фазо- и структурообразования при низкотемпературном обжиге, имеют научный интерес.

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

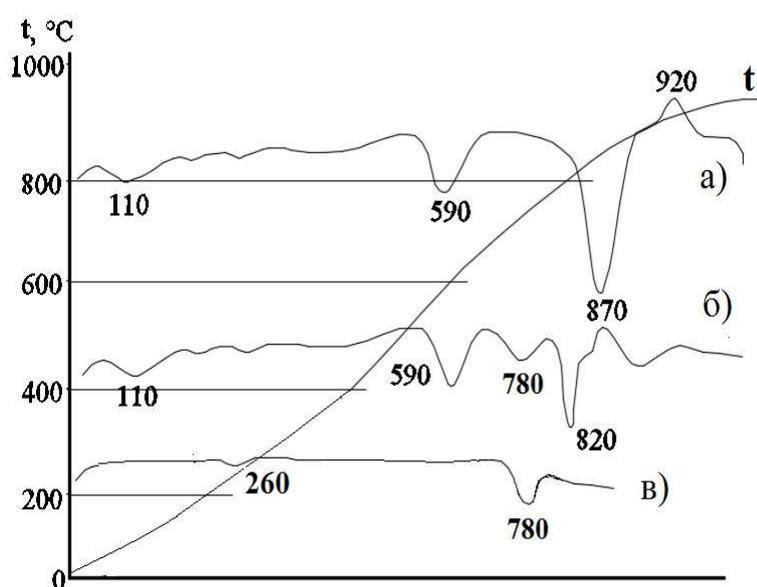


Рисунок 4.1 – Термограммы керамических образцов, полученных на основе суглинка Бугурусланского месторождения  
 а – суглинок Бугурусланского месторождения 100 %;  
 б – состав: 60 % суглинок Бугурусланского месторождения + 40 % АКМПОБ;  
 в – АКМПОБ, после обработки 6 % раствором  $\text{HCl}$

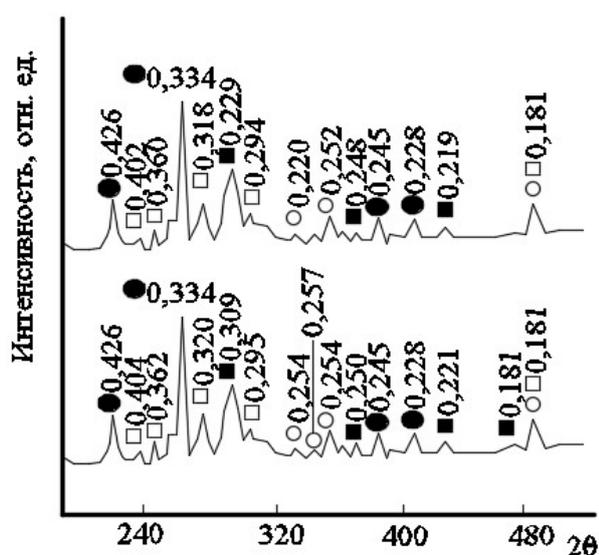
Первый пик с максимумом 110 °С (рисунок 4,1, а) обусловлен удалением физической влаги, при температуре 590 °С, где происходит дегидратация каолинита суглинка, третий эндотермический эффект (870 °С) возникает в диапазоне 700–900 °С вследствие диссоциации карбонатных соединений, распада метакаолинита на первичные оксиды  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . Согласно [107], экзотермический эффект при температуре 920 °С, вызван переходом  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , аморфизацией кремнезема и их взаимодействием с  $\text{CaO}$ , образовавшемся при разрушении структуры  $\text{CaCO}_3$ . В результате образуются первичные кристаллы силикатов и алюмосиликатов железа, кальция. Данное предположение подтверждено в ходе рентгенофазового анализа (рисунок 4.2).

С учетом того, что карбонатные примеси в исходном сырье могут негативно сказаться на качестве готового изделия, предложено проводить предварительную химическую обработку-активацию КМПОБ (далее АКМПОБ) 6 % раствором  $\text{HCl}$ . Данная обработка приводит к химическому разрушению структуры карбонатных пород с выделением углекислого газа, воды, образованием  $\text{CaCl}_2$  в твердом виде с плотностью 2,51 г/см<sup>3</sup> и небольшого количества раствора  $\text{CaCl}_2[\text{OH}_2]$ . По данным ДТА (рисунок – 4.1, в) установлено, что раствор в процессе термической обработки при  $t = 260$  °С обезвоживается и в интервале  $t = 772\text{--}782$  °С структура  $\text{CaCl}_2$  разрушается, и он переходит в расплав, что согласуется с [164].

Таким образом, термическая обработка в интервале 240–1000 °С АКМПОБ сопровождается процессами изменения его фазового состава и структуры, активизируя участие АКМПОБ в процессах фазо- и структурообразования керамического кирпича.

На термограмме образцов состава, содержащих 40 % АКМПОБ (рисунок – 4.1, б), эндотермические пики при  $t_{\text{max}} = 110$  и 590 °С сохраняются. В интервале 520–590 °С происходит дегидратация каолинита суглинка и АКМПОБ и образуется метакаолинит. На термограмме в интервале  $t = 700\text{--}800$  °С появляется третий эндотермический пик с  $t_{\text{max}} = 780$  °С. Он соответствует переходу  $\text{CaCl}_2$  в

расплав, который обогащается согласно [107] легкоплавкими эвтектиками железа ( $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ ). Количество жидкой фазы на данном этапе, согласно теоретическим расчетам, составляет 3–4 %. Образование расплава приводит к понижению температуры диссоциации карбонатных соединений (кальцита), содержащихся в суглинке в количестве 0,4 %, с температуры 870 до 820 °С, метакаолинит распадается с образованием  $\gamma-Al_2O_3$  и  $SiO_2$ . Этот процесс отображается четвертым эндотермическим пиком. Формирование расплава и его обогащение щелочными оксидами продуктов разрушения суглинка и ОМПОБ определяет понижение температуры экзотермического эффекта с 920 до 870 °С, который обусловлен согласно [150, 163] взаимодействием метакаолинита  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  с  $CaO$ , перекристаллизацией полевых шпатов. Данные процессы приводят к образованию новых кальцийсодержащих кристаллических соединений: кристаллов железосодержащих твердых растворов сложного состава, силикатов и алюмосиликатов кальция. Для подтверждения данных результатов проведен рентгенофазовый анализ образцов на основе Бугурусланского суглинка (рисунок 4.2).



- а) Рисунок 4.2 – Рентгенограммы образцов, полученных на основе суглинка Бугурусланского обжигом при  $t = 1000$  °С  
а – состав: 60 % суглинок
- б) Бугурусланского месторождения + 40 % КМПОБ;  
б – состав: 60 % суглинок Бугурусланского месторождения + 40 % АКМПОБ

В структуре первого образца не прошедшего обработку 6 % раствором водного раствора хлористого водорода выявлено присутствие следующих кристаллических фаз:  $\beta$ -кварц ( $d$ : 0,426; 0,334; 0,245; 0,228 нм), анортит  $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_8]$  ( $d$ : 0,402; 0,360; 0,318; 0,294; 0,181 нм), твердый раствор сложного состава  $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,41}\text{Fe}_{0,59})\cdot[\text{Si}_2\text{O}_6]$  ( $d$ : 0,220; 0,252 нм) и железокальциевый силикат – геденбергит  $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$  с межплоскостными расстояниями ( $d$ : 0,229; 0,248; 0,219 нм).

Рентгенофазовой анализ образцов керамики с добавкой АКМПОБ (рисунок – 4.2, б), позволил установить следующие кристаллические новообразования с более выраженными пиками: анортит  $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_8]$  ( $d$ : 0,404; 0,362, 0,320; 0,295 нм), геденбергиты  $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , отличающийся стехиометрическим составом и межплоскостными расстояниями от суглинистого ( $d$ : 0,309; 0,250; 0,221, 0,187 нм), твердый раствор сложного состава с волластонитовой структурой типа  $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,41}\text{Fe}_{0,59})\cdot[\text{Si}_2\text{O}_6]$  ( $d$ : 0,254; 0,257; 0,254, 0,181 нм), который устойчив при температуре ниже 1000 °С. Твердые растворы сложного состава являются продуктами раскристаллизации расплавов при спекании керамических масс [164, 166]. Отклонения от теоретического состава чистого волластонита объясняются изоморфным замещением  $\text{Ca}^{2+}$  ионами  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и др. [106]. Кристаллизация твердого раствора сложного состава обусловлена ранней декарбонизацией и разрушением двойных карбонатов при температуре 820 °С, образованием  $\text{CaO}$ , что согласуется со [113]. В образцах также присутствует аморфная составляющая.

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

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

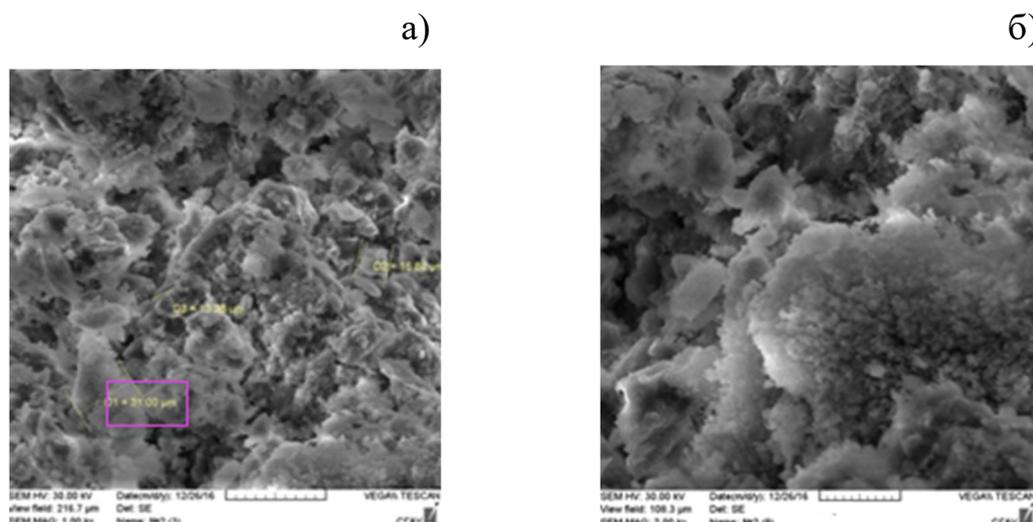


Рисунок 4.3 – РЭМ изображения структуры фрагмента образцов керамики состава: суглинок Бугурусланского месторождения 60 % + АКМПОБ 40 %, при

$$t_{\text{обж}} = 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$$

а – х 1000; б – х 2000

Новые кальцийсодержащие кристаллические соединения: анортит, геденбергит, твердые растворы сложного состава с волластонитовой структурой образуются в результате перекристаллизации полевых шпатов, при этом половина атомов кремния замещается атомами алюминия, избыточный заряд которого

нейтрализуется катионами Ca, и как продукты кристаллизации из расплава, обогащенного ионами кальция. На это указывают кристаллические новообразования в виде спутанно–волоконистых агрегатов, расположенных на оплавленных поверхностях гранул (рисунок 4.3, б). Длина волокон изменяется от десятых долей до 1–2 мм. Такая структура характерна для минерала анортита [175].

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

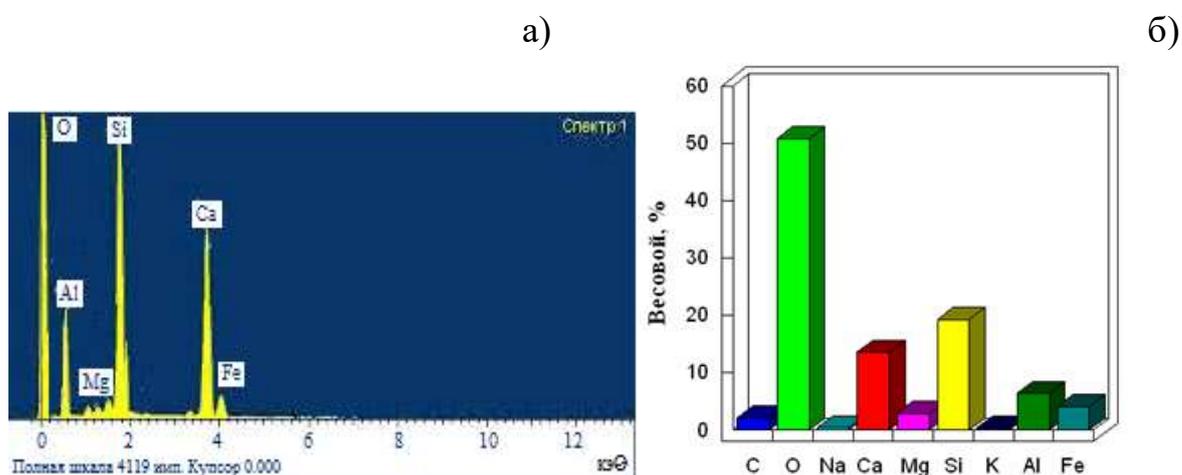


Рисунок 4.4 – Результаты микроскопического анализа

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

б – усредненный количественный атомарный состав, %

На границе зерен отмечены отклонения от усредненного атомарного состава, особенно кальция и железа. При анализе атомарного состава поверхности крупного зерна установлено содержание O – 65,4 %, Al – 8,75 %, Si – 24,20 %, Ca

– 1,60 %, что можно связать с формированием новых соединений – анортита  $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_8]$ . Автором установлено, что контактная зона резко отличается атомарным составом: O – 37,91 %, Al – 18,32 %, Si – 35,69 %, Ca – 2,85 %, Mg – 1,68 %, Fe – 3,65 % и представляет собой отдельный компонент структуры, отличающийся по химическому составу от вступивших в контакт компонентов. Это подтверждает то, что в контактной зоне происходят определенные химические реакции, в результате которых формируются мелкие кристаллы геденбергита  $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$  и в аморфном виде твердые растворы сложного состава с волластонитовой структурой типа  $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,41}\text{Fe}_{0,59})$ . Атомарный состав вне зерна, где явно не выделяется кристаллическая структура, следующий: O – 43,49 %, Al – 17,09 %, Si – 24,14 %, Ca – 7,85 %, Mg – 1,78 %, Fe – от 2,78 %, K – 1,28 %, Na – 1,59. Таким образом, анализ результатов растровой электронной микроскопии структуры фрагмента образца и рентгеноспектральный микроанализ подтверждают идентичность процессов фазообразования.

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

С целью выявления особенностей формирования фазового состава керамического черепка и структуры керамики на основе композиции суглинка Бузулукского месторождения и АКМПОБ проведены сравнительный

дифференциально–термический (рисунок 4.6) и рентгенофазовый анализы образцов (рисунок 4.7).

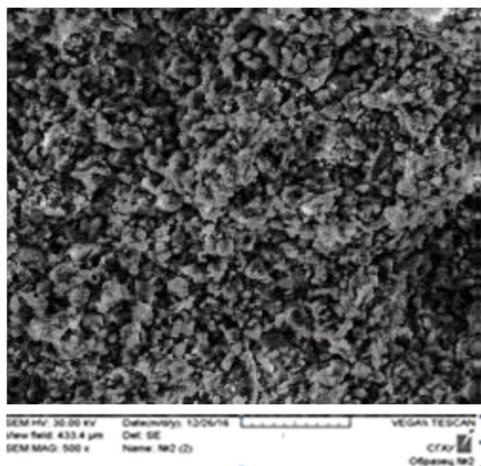


Рисунок 4.5 - РЭМ изображения фрагмента микроструктуры керамического образца оптимального состава: суглинок Бугурусланского месторождения + 40 % АКМПОБ увеличение x 500

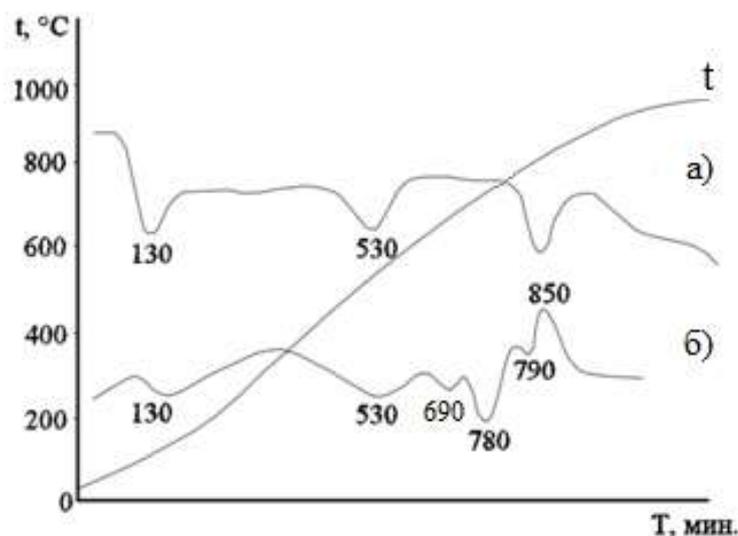


Рисунок 4.6 – Термограммы керамических образцов, полученных на основе суглинка Бузулукского обжигом при  $t = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$

а – суглинок Бузулукского месторождения 100%;

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

На представленных термограммах видно, что при обжиге образца из чистого суглинка Бузулукского месторождения (рисунок 4.6, а) и состава: 65 % суглинок Бузулукского месторождения + 35 % АКМПОБ (рисунок 4.6, б) наблюдаются схожие эндотермические эффекты. Первый эндотермический

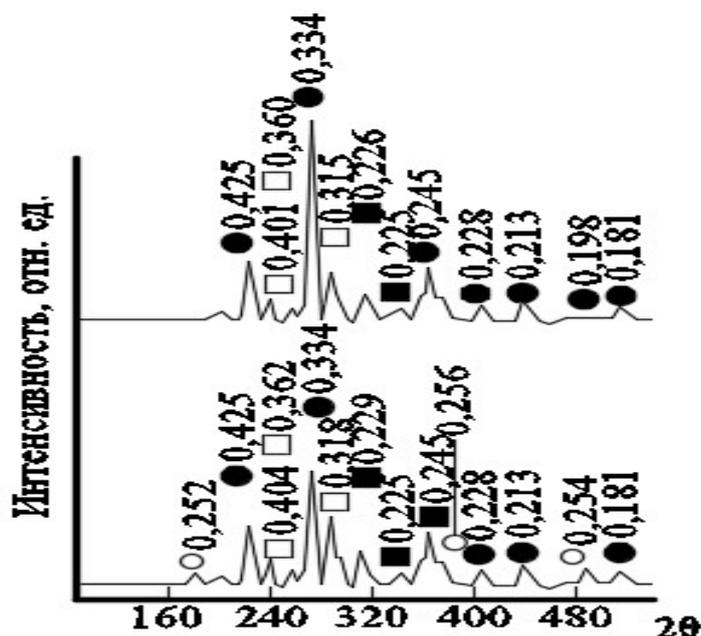
эффект отмечен при температуре 130 °С. Он соответствует выделению межслоевой воды в гидрослюдах и механически примешанной воды. Второй – при температуре 530 °С. Его присутствие указывает на удаление химически связанной (гидратной) воды из каолинита АКМПОБ и гидрослюд суглинка, что приводит к их дегидратации и разрушению структуры исходного сырья. Эндоеффект при  $t = 850$  °С соответствует диссоциации карбонатных соединений суглинка-кальцита и доломита. Температурный интервал в диапазоне 860–1000 °С характеризуется постоянством массы, что свидетельствует о завершении процессов разрушения исходных минералов глины.

На кривой ДТА образца с добавкой АКМПОБ (рисунок 4.6, б), кроме эндоеффектов при температурах 130 и 530 °С определяется третий эндоеффект – 690 °С, который связан с переходом легкоплавких щелоче- и железосодержащих продуктов разрушения суглинка и АКМПОБ в расплав. Четвертый эндоеффект с пиком при  $t_{\max} = 780$  °С указывает на переход  $\text{CaCl}_2$ , который образовался в процессе обработки КМПОБ, минуя стадию постепенного плавления, в расплав. В связи с развитием жидкофазных процессов наблюдается снижение температуры эндоеффекта, соответствующего диссоциации карбонатных соединений суглинка-кальцита и доломита с 900 согласно [175] до 790 °С. Образование оксида кальция при более низких температурах, обеспечивает формирование новых кристаллических фаз, что подтверждается экзоеффектом при температуре 850 °С.

С целью подтверждения сделанных выводов и идентификации новообразований в процессе обжига масс на основе опытных глин проведен рентгенофазовый анализ (рисунок 4.7). Представленные рентгенограммы керамических образцов на основе Бузулукского суглинка и композиции: «суглинок + КМПОБ», «суглинок + АКМПОБ» различаются по составу кристаллических фаз. В образце «суглинок + КМПОБ» идентифицируется  $\beta$ -кварц с межплоскостными расстояниями ( $d$ : 0,425; 0,334; 0,245; 0,228; 0,213;

0,198; 0,181 нм), анортит  $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_8]$  (d: 0,401; 0,316; 0,315 нм), геденбергит (d: 0,226; 0,225 нм).

При вводе 35 % АКМПОБ (рисунок 4.7, б) наряду с кварцем на рентгенограмме отмечаются дифракционные пики анортита  $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_8]$  (d: 0,404; 0,362; 0,318 нм), геденбергита (d: 0,229; 0,225; 0,245 нм). Также на рентгенограмме определены пики образования нового кристаллического соединения – твердых растворов сложного состава типа  $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,41}\text{Fe}_{0,59}) \cdot [\text{Si}_2\text{O}_6]$  с межплоскостными расстояниями (d: 0,252; 0,256; 0,254 нм), которое по данным исследований [64] устойчиво при температуре ниже 1000 °С. Появление данных кальцийсодержащих фаз, связано со снижением температуры декарбонизации продуктов суглинка, разложением нестойких соединений при температуре 700–800 °С, появлением свободного  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$  и других оксидов. В образцах также присутствует аморфная составляющая.



□ – анортит; ● – кварц; ■ – геденбергит; ○ – твердые растворы сложных составов

Рисунок 4.7 – Рентгенограммы образцов, полученных на основе суглинка

Бузулукского месторождения обжигом при  $t = 1050$  °С

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

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

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

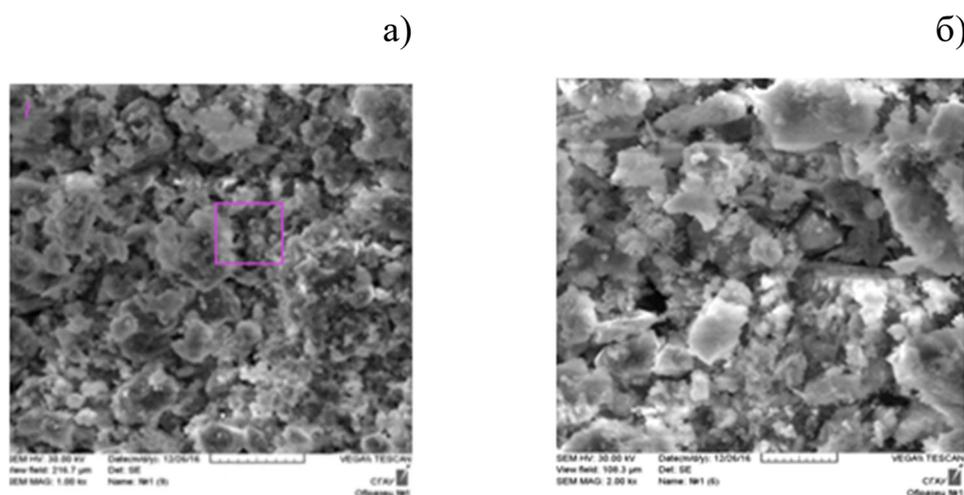


Рисунок 4.8 – РЭМ изображения структуры фрагмента образцов керамики состава: суглинок Бузулукского месторождения 65 % + АКМПОБ 35 %,  $t_{\text{обж.}} = 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$

а – х 1000; б – х 2000

Усредненный атомарный состав выделенного участка, %:

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

Для описания представленных рисунков применялись теоретические представления о процессе спекания [112, 150]. Исходный состав шихты приводит к образованию неоднородной структуры. В ней отчетливо просматриваются частицы пресс-порошка, на поверхности которых имеются контуры оплавления с поверхности. Отдельные гранулы агрегируются, но в значительно меньшей степени по сравнению с образцом на основе Бугурусланского суглинка.

Пористость равномерно распределена по всему объему образцов, и их диаметр меньше, чем в образце на основе Бугурусланского суглинка. Это обуславливает более низкую адгезию частиц друг к другу и их ослабленную связь между собой. Характер спекания частиц пресс-порошка аналогичный – точечно-фрагментальный. Совокупность отличий структуры изделий на Бузулукском суглинке позволяет объяснить то, что, не смотря на одинаковую марку по прочности М 150, изделие характеризуется пониженной механической прочностью при сжатии ( $R_{сж}=24,2$  МПа) по отношению к образцам на основании суглинка Бугурусланского месторождения ( $R_{сж}=25,0$  МПа). В то время как показатели изделий по водопоглощению близки (соответственно 14,0 и 13,9 %), что позволяет судить о равном объеме открытой пористости, однако, объем, так называемой, опасной пористости, выше в 2,27 раза, что определяет меньшую долговечность работы изделий в естественных условиях.

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

Следует отметить, что ни в одном из изученных керамических образцов на суглинках разных месторождений не обнаружен продукт гидратации свободного СаО – портландит Са(ОН)<sub>2</sub>. Это обстоятельство согласно [149, 175, 178–182] является чрезвычайно важным, так как исключает риск последующего разрушения изделий. Кроме того, присутствие в суглинке Бузулукского месторождения карбонатных соединений позволяет направленно регулировать

цветовую гамму керамических изделий (от розового до светло-желтого) без снижения прочностных характеристик изделий.

Таким образом, процессы фазо- и структурообразования, установленные на образцах из суглинков Бугурусланского и Бузулукского месторождения с добавкой АКМПОБ, идентичны по природе термических процессов, и доказывают, что предложенные методы подготовки компонентов шихты и разработанные технологические режимы активизируют участие АКМПОБ в спекании масс на основе легкоплавких суглинков и определяют температуру диссоциации минералов исходного сырья и образования жидкой фазы, формирование новообразований определенного фазового состава и степень их кристаллизации. Совокупность данных процессов обуславливает получение керамических изделий, структура которых определяет физико–механические свойства, удовлетворяющие требованиям ГОСТ 530–2012.

Вместе с тем, как видно из рисунка 4.3, 4.8 в процессе обжига керамических изделий формируется достаточно сложная структура, которая состоит из частиц различного состава и диаметра. Сложность строения согласно [150, 155] обусловлена многофазностью системы и ее гетерогенностью. Структура изделий строительной керамики включает кристаллическую, стекловидную и газовую фазы. Последняя в виде воздуха заполняет поры в теле керамики.

### **4.3 Структура порового пространства керамического кирпича**

Состояние материала, его структура определяют физико–механические свойства изделия [154, 155]. Поэтому основной структурной характеристикой керамического кирпича является его пористость, которая определяется размером частиц зерен, формирующих каркас изделия, их формой, распределением и контактом между зёрнами, количеством и качеством фазового состава [112, 150]. Согласно [121, 151] особенность структуры керамических материалов

заключается в том, что она формируется вследствие протекания необратимых и неравновесных процессов. Её неоднородность проявляется на разных размерных уровнях:

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

В связи с этим основной кинетической характеристикой структурообразования является степень развития порового пространства, общий объем микропор, их размеры, форма, равномерность распределения.

Изделия стеновой керамики, полученные методом полусухого прессования, относятся к пористым материалам корпускулярного строения и обладают сложной нерегулярной стохастической структурой [138]. Результаты проведенного оптико-микроскопического анализа показал, что в образцах керамики моделированных составов на основе суглинков опытных месторождений пор размером свыше 20 мкм не установлено. Это обстоятельство свидетельствует о достаточно однородной структуре на мезоуровне. В то же время изделия в зависимости от месторождения суглинка характеризуются плотностью 1,81–1,82 г/см<sup>3</sup>, что указывает на достаточно развитую поровую фазу. Наличие в структуре синтезированного керамического материала достаточно равномерно распределенных пор подтверждается результатами электронно-микроскопического исследования (рисунок 4.9).

При проведении исследований на микроуровне установлено, что значительная часть пор и стенки между ними находится в нанометровом диапазоне. Объем пор размером от 0,001 до 1 мкм в изделиях состава: суглинок Бугурусланского месторождения 60 % + АКМПОБ 40 % составляет 88,72 %, в изделиях состава: суглинок Бузулукского месторождения 65 % + АКМПОБ 35 %



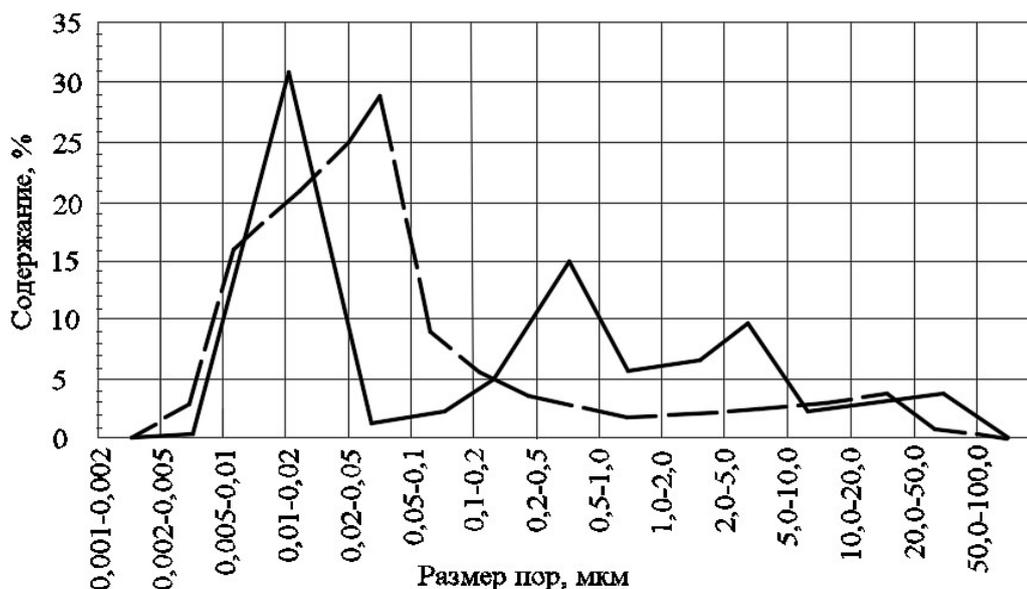


Рисунок 4.10 – Распределение пор по размерам в образцах, обожжённых при температуре 1000 °С в зависимости от состава опытной керамики  
 – 65% суглинок Бузулукского месторождения + 35 % АКМПОБ;  
 – 60% суглинок Бугурусланского месторождения + 40 % АКМПОБ

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

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

Полученные результаты исследования указывают на то, что синтезированная структура кирпича на основе композиции суглинка Бугурусланского месторождения и добавки АКМПОБ характеризуется близкими

друг к другу по объему безопасной и опасной групп пор, а переходная пористость изменяется в пределах 5–6 %. Данное соотношение исследованных групп пор характерно для керамического лицевого кирпича согласно [150, 151]. При замерзании воды свободные поры переходного типа служат резервным объемом для компенсации ее расширения в мелких порах и капиллярах и способствуют при естественном увлажнении кирпича в условиях эксплуатации перемещаться воде в смежные мелкие, так как сила капиллярного отсоса в них больше. В связи с этим крупнопористые материалы более морозостойки [130]. Однако крупные поры – диаметр более 200 мкм, определяют снижение механической прочности кирпича. В структуре кирпичей опытных составов поры данного радиуса отсутствуют.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что обработанный карбонатсодержащий отход бурения в количестве до 40 % по массе в композиции с легкоплавким суглинком в результате разработанных технологических режимов определяет формирование структуры и организацию порового пространства синтезированного керамического кирпича, которые способствуют облегчению процесса миграции влаги в керамическом черепке в резервные поры, обеспечивая снижение напряжений, способных привести к разрушению материала при его эксплуатации в естественных условиях.

#### **4.4 Выводы по главе**

1. Разработанная методика обработки-активации КМПОБ 6 % раствором HCl приводит к разрушению структуры карбонатных пород, образованию  $\text{CaCl}_2$  в твердом виде, который в интервале  $t = 772\text{--}782$  °C переходит в расплав, увеличивая количество жидкой фазы в синтезируемом материале и активизируя спекание.

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

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

4. Определена неоднородность микроструктуры и установлено, что ввод АКМПОБ приводит к укрупнению диаметра пор в керамическом материале, увеличивая объем безопасной и переходной пористости, облегчая процесс миграции влаги в керамическом черепке в резервные поры. Это способствует при замораживании выдавливанию избыточной влаги на поверхность образца. Первоначальный расплав омоноличивает мелкие и частично более крупные поры, сформированные в структуре кирпича вследствие образования  $\text{CO}_2$  при декарбонизации кальцита суглинка, что приводит к зональному обособлению частиц. При спекании тугоплавкие компоненты за счет адгезионных сил и сил

поверхностного натяжения сближаются. В результате общая пористость образцов составляет менее 30 %.

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

## ГЛАВА 5 АПРОБАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА С ПРИМЕНЕНИЕМ МИНЕРАЛЬНОГО ПРОДУКТА ОТХОДА БУРЕНИЯ

### 5.1 Результаты заводских испытаний

Для подтверждения полученных результатов экспериментальных исследований и отработки основных технологических параметров производства проведены опытно-заводские испытания на кирпичных заводах г. Бузулуке и г. Бугуруслане (Оренбургская область).

Предварительно был проведен анализ существующей технологии на кирпичных заводах, в результате которого выявлены основные причины производства кирпича низкого качества:

- использование в технологии производства Бузулукского кирпичного завода (ООО ТД «Бузулукский кирпичный завод») глинистого сырья списанных запасов кирпичных глин с высоким содержанием СаО (таблица 2.1, гл. 2), что приводит к образованию дефектов в структуре конечной продукции и не соответствие геометрии кирпича, его физико-механических характеристик не отвкчают требованиям ГОСТ 530–2012;

- в производстве кирпича применяются глины с низкими технологическими свойствами, которые не соответствуют условиям технологии пластического формования кирпича;

- подготовка сырья и формование изделий осуществляется на устаревшем технологическом оборудовании.

Вместе с тем, по результатам проведенных экспериментов установлено, что

- применяемая на заводе глина относится к группе умеренно–пластичных (число пластичности 10,44), (гл. 2, таблица 2.3) и соответствует группе умереннопластичных, малочувствительныхк сушке суглинков;

– ввод в состав формовочной массы карбонатсодержащего минерального продукта отхода бурения приводит к понижению числа пластичности формовочной массы (6,5) и доказывает нецелесообразность применения в производстве кирпича метода пластического формования нецелесообразно.

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

– перейти на использование суглинка Бугурусланского месторождения, как сырья, удовлетворяющего требованиям стандартов [54, 177] по содержанию известковых включений;

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

Учитывая отрицательное воздействие карбонатсодержащих включений в отходе бурения на качество готового изделия, на полигонах АО «Оренбургнефть» устраиваются площадки в виде хранилищ, где осуществляется обработка КМПОБ 6 % раствором HCl. Раствор заданной концентрации приготавливается на промышленных кислотных базах, находящихся на территории месторождения нефти из имеющегося рабочего 15 % раствора водного раствора хлористого водорода, который предназначен для обработки нефтяных скважинах.

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

Обработка карбонатсодержащего отхода бурения осуществляется методом орошения по всей площади хранилища 6 % раствором водного раствора хлористого водорода на амбаровых площадках, при этом расход составляет от 18

до 20 литров на 1 м<sup>3</sup> карбонатсодержащего отхода бурения при условии распределения обрабатываемого слоя толщиной от 0,15 до 0,2 м, температуры окружающей среды не ниже от +3 до +5 °С, прогрева в интервале температур от 20 до 30 °С в течение первых 12 часов и последующей выдержки в течение от 1 до 2 суток.

Схема организации хранилища представлена на рисунке 5.1.

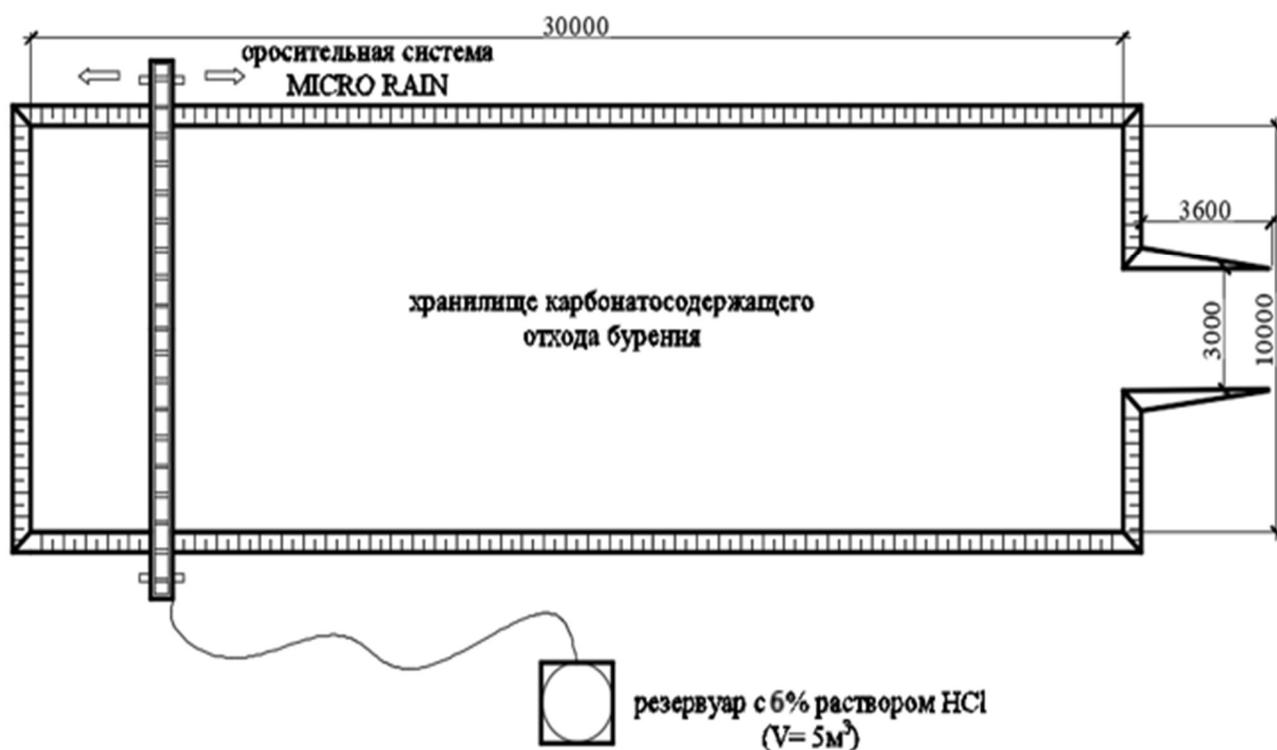


Рисунок 5.1 – Схема организации хранилища при нейтрализации КМПОБ

Для производства керамического кирпича методом полусухого прессования с высокими физико-механическими характеристиками, необходимо обеспечить помол сырья, с определенным гранулометрическим составом. При пластическом способе формования в условиях завода можно было достичь помола до 0,8–1,0 мм, за счет применения современных зарубежных валцов. Однако в случае применения суглинистого сырья и отхода бурения, характеризующегося высоким содержанием карбонатных включений, применяемой на заводе тонкости помола

недостаточно. Проведенные исследования показали, что на поверхности кирпича остаются поверхностные дефекты. Согласно результатам ЗАО «ЮжНИИстром» [132] сырье, содержащее примеси карбонатов, должно измельчаться до класса менее 0,3 мм. Достичь тонкого помола суглинка и отхода бурения, которая является также необходимой составляющей для получения однородного по влажности и гранулометрическому составу пресс-порошка и, как следствие, получению высокомарочного керамического кирпича, можно методом сухого помола.

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

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

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

Сушку кирпича-сырца осуществляли в камерных сушилах в условиях кирпичного завода в интервале температур от 20 до 90 °С по режиму согласно

разработанному технологическому регламенту. Обжиг проводился в туннельной печи в заводских условиях при температуре от 80 до 1000 °С в течение 56 часов. Режим обжига установлен в соответствии с технологическим регламентом работы завода.

Результаты физико–технических свойств представлены в таблица 5.1.

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

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

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

Физико–технические свойства заводских изделий приведены в таблица 5.2.

Таблица 5.2 – Результаты физико-технических свойств заводских изделий

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

№ п/п	Показатели	Значение показателей для изделий при температуре обжига 1100 °С
4	Марка по прочности	100
5	Морозостойкость, цикл.	50

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

Разработанная технология тонкого помола сырьевых материалов, обеспечивает получение необходимого гранулометрического состава формовочных шихт, формование изделия-сырца необходимой плотности, интенсифицирует процессы на этапе твердо- и жидкофазного спекания, получения стеновых керамических материалов с заложенными свойствами при максимальном использовании АКМПОБ. При этом решаются важные экономические задачи утилизации отхода бурения и экологической безопасности промышленных регионов.

Технологический процесс производства керамического кирпича, представлен на рисунке 5.2.

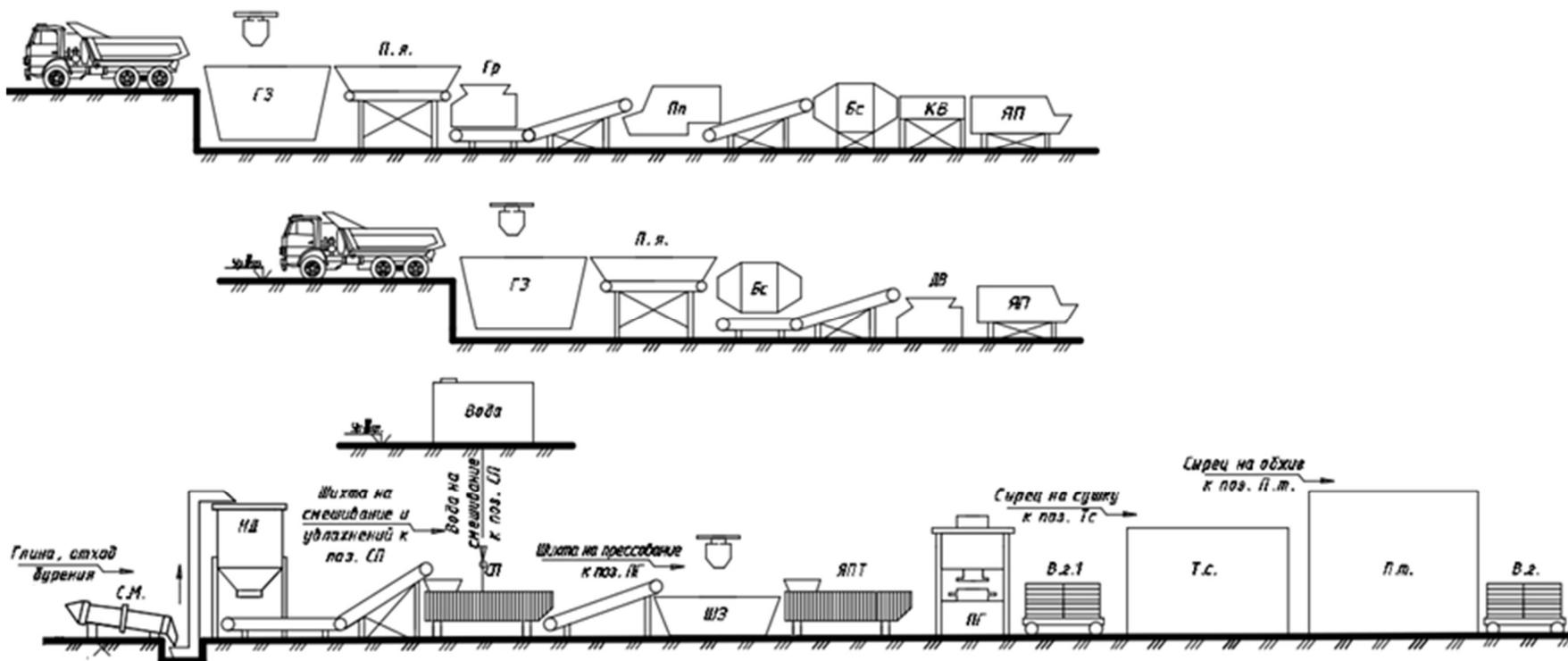


Рисунок 5.2 – Технологический процесс производства керамического кирпича

ГЗ – глинозапасник; П. я. – питатель ящичный; Гр. – глинорыхлитель; П. п. – пластический питатель; ДВ – дезинтеграторные вальцы; Б. с. – барабанное сушило; КВ – камневывделительные вальцы; Я. П. – ящичный питатель с дозатором; С. М. – стержневая мельница; Н.Д. – накопитель с дозатором; СП – смеситель с пароувлажнителем; ШЗ – шихтозапасник; ЯПТ – ящичный питатель с транспортером; ПГ – пресс полусухого прессования; Т. с. – туннельное сушило; П. т. – печь туннельная

Температурная кривая в двухканальной печи–сушилке представлена на рисунке 5.3.



Рисунок 5.3 – Температурная кривая в двухканальной печи–сушилке

## 5.2 Расчет себестоимости кирпича опытного состава

5.2.1 Определение исходных компонентов для производства керамического кирпича.

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

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

$$Z_{сырье} = C_{гл} \cdot O_{гл}, \quad (5.1)$$

где  $O_{гл}$  – объем расхода глины, т/год;  $O_{гл} = 13412,12$  т/год

$C_{гл}$  – стоимость глины, руб/т;  $C_{гл} = 84,73$  руб/т

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

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

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

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

Принимаем,  $O_{воды} = 232,45$  т/год,

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

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

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

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

Таблица 5.3 – Материально–финансовые затраты на сырьевые компоненты

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

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

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

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

где  $C_{\text{газ}}$  – стоимость 1 м<sup>3</sup> газ,

$P_{\text{годовая}}$  – производительность завода, принимаем  $P_{\text{годовая}} = 2640$  тыс. шт.

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

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 5.4 – Расчет затрат на энергоносители

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

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

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

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

Таблица 5.5 – Стоимости всего необходимого оборудования, и амортизационных отчислений

Наименование оборудования	Тип, марка	Кол –во, шт.	Стоимость, тыс. руб.		Амортизационные отчисления	
			ед.	всего	норма, %	сумма, тыс. руб.
Экскаватор	ЭО–3323	1	5230	5230	12	627
Самосвал	КАМАЗ	4	1734,5	10555	12	126,6
Пресс для полусухого прессования керамического кирпича	ППК 1	1	1500	1500	15	225

Наименование оборудования	Тип, марка	Кол –во, шт.	Стоимость, тыс. руб.		Амортизационные отчисления	
			ед.	всего	норма, %	сумма, тыс. руб.
Глинорыхлитель	СМК–496	1	500	500	15	75
Ящичный питатель	СМК–214	1	450	450	15	67,5
Пластинчатый питатель	ПЛ–20	1	198,7	198,7	15	29,81
Сито–бурат	СМ–236М	1	400	400	15	60
Стержневая мельница	МСЦ 900x1800	1	500	500	15	75
Дезинтеграторные вальцы	СМ–431	1	690	690	15	103,5
Камневыделительные вальцы	СМ–1198Б	1	750	750	15	112,5
Глиносмеситель с фильтрующей решеткой	СМК–125А	1	220	220	15	33
Туннельное сушило		1	1250	1250	15	187,5
Обжиговая печь	ТК.82.130 0.3Ф	1	50000	50000	15	7500
Итого:		–	–	76297,7	–	10932,24
Инструмент, инвентарь (1% от оборудования)		–	–	762,98	10	76,3
Всего:		–	–	77060,68	–	11008,5

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

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

Годовой фонд на оплату труда по формуле

$$\text{фЗР } i = \text{ЗР}_{\text{СР.М}} \cdot \text{С } i \cdot 12, \quad (5.6)$$

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

$\text{ЗР}_{\text{СР.М}}$  – среднемесячная зарплата 1-го среднесписочного исполнителя, дн. ед.;

$C_i$  – списочный состав  $i$ -той категории работников, чел.

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

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

Явное число основных рабочих по нормам обслуживания определяется по формуле

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

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

$N$  – количество единиц оборудования, шт.;

$H_{Обсл}$  – норма обслуживания, маш./чел.;

$n_{СМ}$  – количество смен.

Далее рассчитывается штатная численность

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

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

$K_{ЯВ}$  – явное число рабочих в сутки, чел.;

$n_{СМ}$  – количество смен.

Списочная численность рабочих определяется по формуле

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

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

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

$K$  – коэффициент пересчета штатной численности в списочную.

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

где  $N_{НОМ}$ ,  $N_{ЭФ}$  – фонды рабочего времени, дн.

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

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

Результаты расчета численности работников всех категорий сведены в таблица 5.6.

Таблица 5.6. Расчет численности работников

Наименование категории и профессии	Явочная численность в смену, чел.	Кол-во смен в сутки псм	Явочная численность в сутки, чел. Ч <sub>яв</sub>	Штатная численность в сутки, чел Ч <sub>шт</sub>	Списочная численность, чел. Ч <sub>сп</sub>
<b>1. Производственные рабочие</b>					
<b>1.1 Основные рабочие</b>					
Экскаваторщик	1	1	1	2	
Водитель	6	1	6	6	
Разбивщик сырья	1	2	2	6	
Дробильщик	1	2	2	6	
Приготовитель масс	1	2	2	6	
Формовщик	1	2	2	6	
Оператор на автомате укладчике	1	2	2	6	
Браковщица	1	2	2	6	
Сушильщик	1	2	2	6	
Обжигальщик	1	2	2	6	
Укладчик кирпича	1	2	1	3	
<b>Итого</b>	<b>16</b>	<b>20</b>	<b>24</b>	<b>59</b>	<b>67</b>
<b>1.2 Вспомогательные рабочие</b>					
Подсобные рабочие	13	—	—	—	—
Обслуживающие оборудования	7	—	—	—	—
<b>Итого</b>	<b>20</b>	<b>—</b>	<b>—</b>	<b>—</b>	<b>—</b>
<b>Итого</b>	<b>87</b>	<b>—</b>	<b>—</b>	<b>—</b>	<b>—</b>
<b>2. Технические</b>	<b>4</b>	<b>—</b>	<b>—</b>	<b>—</b>	<b>—</b>

Наименование категории и профессии	Явочная численность в смену, чел.	Кол-во смен в сутки $n_{см}$	Явочная численность в сутки, чел. $Ч_{яв}$	Штатная численность в сутки, чел $Ч_{шт}$	Списочная численность, чел. $Ч_{сп}$
исполнители					
3. Управленческий персонал	5	–	–	–	–
Всего работников	96	–	–	–	–

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

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

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

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

5.2.3 Расчет себестоимости керамического кирпича опытного состава на основании АКМПОБ.

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

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

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

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

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

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

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

По технологии на основе АКМПОБ

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

Исходные данные и результаты расчетов сведены в таблица 5.7.

Таблица 5.7 – Материально–финансовые затраты на сырьевые компоненты

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 5.8 – Расчет затрат на энергоносители

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

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

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

Общепроизводственные расходы, за исследуемый период:

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

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

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

Показатель	Издержки производства, тыс. руб./год		Удельные затраты, руб./1000 шт		Откло- нения, %
	традици- онная технология	технология на основе АКМПОБ	традицион- ная технология	технология на основе АКМПОБ	
Глинистое сырье	1136,59	603,66	430,53	22,5	- 2,3
Отход бурения	-	59,41	-	228,66	-
Вода	24,76	26,48	9,38	10,03	-
Топливо	3816,86	3236,03	1445,78	1225,8	- 1,9
Энергия	742,9	742,9	281,4	281,4	+ 0,2
Фонд заработной платы	13668	13668	6177,3	6177,3	-
Общепроиз- водственные расходы	1266,2	1266,2	479,62	479,62	-
Общехозяй- ственные расходы	841,6	841,6	318,78	318,78	-
Потери от брака	32,2	32,2	12,2	12,2	-
Себестоимость	21529,14	20476,48	9154,99	8756,29	

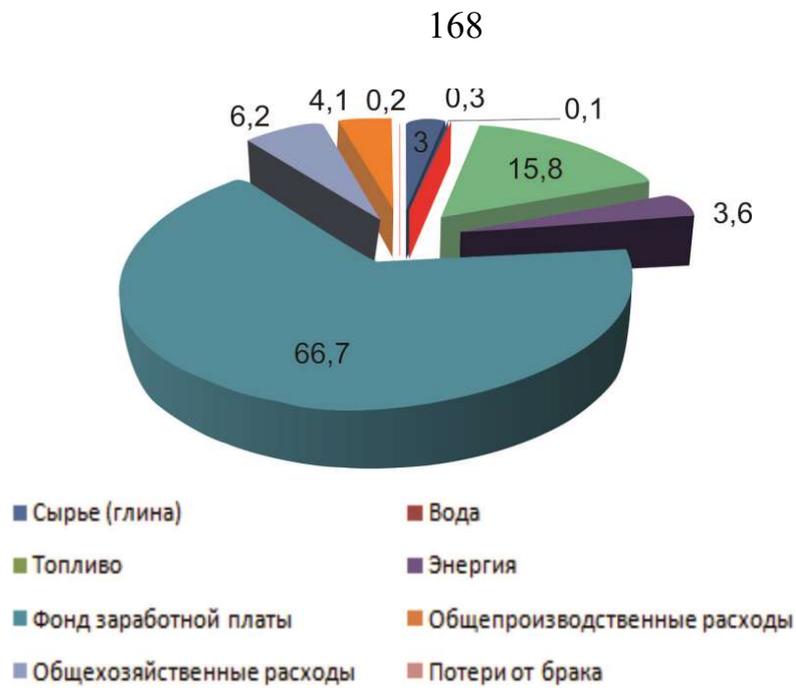


Рисунок 5.4 – Структура себестоимости керамического кирпича по технологии на основе АКМПОБ, %



Рисунок 5.5 – Структура себестоимости керамического кирпича по традиционной технологии

Сравнивая затраты на сырье и энергоноситель при различных технологических схемах производства, установлена экономия затрат на 4 %.

Анализ структуры затрат на сырьевые компоненты и энергоносители представлен в таблица 5.10.

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

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

Таким образом, себестоимость 1000 шт. кирпича по внедряемой технологии на основании обработанного минерального продукта отхода бурения уменьшится на 398,7 тыс. рублей в год и составит 8756,29 тыс. рублей.

Себестоимость кирпича на основании обработанного минерального продукта отхода бурения = 8,76 рублей (себестоимость керамического кирпича традиционной технологии составляет 9,16 руб.), таким образом экономия 1 шт. кирпича составляет 40 копеек.

### **5.3 Экономическая эффективность производства керамического кирпича с учетом диверсификации природоохранных мероприятий**

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

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

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

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

Стоимость оплаты за размещения отходов на сельхоз угодьях.

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

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

где  $C_{к.отх.}$  – ставка оплаты за 1 м<sup>3</sup> техногенного продукта, если количество отходов находится в пределах лимита;

$МФ_{к.отх.}$  – фактический объем отходов, м<sup>3</sup>.  $МФ_{к.отх.} = 135000$  м<sup>3</sup> (таблица 5.10)

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

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

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

Определим плату за размещения отходов на одно нефтяное предприятие:

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

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

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

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

Таблица 5.11 – Затраты предприятия по утилизации отходов бурения

Вид работ	Образование (среднее, с 1 скважины)	Стоимость 1 м <sup>3</sup>	Стоимость услуги, на 1 скважину, тыс. руб.
Извлечение, транспортировка, очистка КМПОБ, м <sup>3</sup>	900	700	630
Активация КМПОБ, м <sup>3</sup>		1500	1 350
В среднем на одно предприятие приходится 150 скважин, м <sup>3</sup>	135000	2200	297 000

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

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

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

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

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

Таблица 5.12. Технико–экономические показатели производства кирпича

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

#### 5.4 Выводы по главе

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

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

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

4. Анализ сравнения затрат при разных технологиях производства кирпича, выявил экономию – 4 %, в сумме 398,7 тыс. рублей в год. Себестоимость единицы керамического кирпича по новой технологии согласно выполненного расчета составит 8,76 рублей.

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

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Установлено, что карбонатные породы в минеральной составляющей МПОБ ( $\text{CaO} = 43,6\text{--}41,98\%$ ) представлены доломитом и полиморфной разновидностью кальцита – арагонитом в виде игольчатых кристаллов, собранных в тонкозернистые агрегаты. Динамика изменения сушильных и обжиговых свойств, структурно-фазовые превращения в интервале  $900\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$  определяют МПОБ как легкоплавкое сырье (огнеупорность  $1275\text{ }^\circ\text{C}$ ) с расширенным интервалом спекания до  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Установлена эффективность совместного помола суглинка с добавкой КМПОБ в течение 120 минут, что обеспечивает модификацию гранулометрии сырья, рост числа пластичности масс в  $1,8\text{--}2,0$  раза.

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

3. Разработанная методика обработки карбонатсодержащих отходов бурения непосредственно на амбаровых площадках  $6\%$  раствором  $\text{HCl}$  обеспечивает безопасное для людей и окружающей среды химическое разрушение арагонита, доломита с выделением углекислого газа, воды и образованием  $\text{CaCl}_2$ , который плавится в интервале  $t = 772\text{--}782\text{ }^\circ\text{C}$ , интенсифицируя процессы фазо- и структурообразования керамического кирпича, функциональные характеристики которого удовлетворяют требованиям ГОСТ 530–2012.

4. Изучено влияние содержания АКМПОБ в композиции с суглинком на изменение структуры изделий и морозостойкость. Установлена однородность синтезированной структуры кирпича при добавке АКМПОБ в количестве  $35\text{--}40\%$

на мезоуровне и отсутствие в ней пор размером свыше 20 мкм. Объемы безопасной и опасной групп пор близки друг к другу, а переходная пористость изменяется в пределах 5–6 %. Это свидетельствует о достаточно развитой поровой фазе, что облегчает миграцию влаги в керамическом черепке в резервные поры, обеспечивая снижение напряжений, способных привести к разрушению материала при его эксплуатации в естественных условиях, и определяет получение керамического кирпича марки F75 при  $K_n$  менее 0,6.

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

6. Выявленные в структуре синтезированного керамического композита кальцийсодержащие кристаллические новообразования: анортит  $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_8]$ , геденбергит  $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , твердые растворы сложного состава с волластонитовой структурой  $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,41}\text{Fe}_{0,59})\cdot[\text{Si}_2\text{O}_6]$  обуславливают увеличение механической прочности кирпича. Установленное формирование на оплавленных поверхностях гранул спутанно-волоконистых агрегатов, в которых длина волокон изменяется от десятых долей до 1–2 мм, подтверждает образование анортита.

7. Результатами промышленной апробации доказано, что диапазон дозировки АКМПОБ 35–40 % в шихте, разработанные технологические режимы и приемы обеспечивают в процессе термической обработки изделия-сырца при  $t_{\text{обж}}=1050$  °С формирование структуры и фазового состава керамического кирпича,

физико-механические свойства которого соответствуют ГОСТ 530–2012. Объем затрат на производство керамического кирпича на основе суглинков и техногенных карбонатсодержащих отходов бурения по разработанной технологии позволяют снизить себестоимость 1 шт. кирпича до 8,76 рублей, в результате годовой экономический эффект кирпичного завода составит 1052,63 тыс. рублей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты научных исследований влияния АКМПОБ в композиции с легкоплавким суглинком на фазо- и структурообразование в условиях низкотемпературного синтеза, свойства керамического кирпича, предназначенного для устройства конструкций стен зданий и сооружений. В результате обработки карбонатосодержащего отхода бурения 6 % раствором HCl, оптимизации составов формовочных масс, технологических параметров полусухого прессования, сушки и обжига достигается формирование кристаллических анортито- и волластонитоподобных новообразований, что обеспечивает получение керамического кирпича, отвечающего требованиям ГОСТ 530–2012: марка по прочности М 125–150, плотность 1,6–1,9 г/см<sup>3</sup>, водопоглощение 12–14 %, морозостойкостью F75.

**Перспективы дальнейшей разработки темы** являются исследования получения лицевого керамического кирпича на основе композиции глинистого сырья–суглинка и обработанного минерального продукта отхода бурения.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Анализ рынка кирпичей и блоков в России – 2022. Показатели и прогнозы. База данных Tebiz Group [https](https://tebiz.ru/assets/pdf/mi/rynok-kirpichej-i-blokov-v-rossii.pdf) [Электронный ресурс]: [//tebiz.ru/assets/pdf/mi/rynok-kirpichej-i-blokov-v-rossii.pdf](https://tebiz.ru/assets/pdf/mi/rynok-kirpichej-i-blokov-v-rossii.pdf)
2. Семенов, А.А. Российский рынок керамического кирпича. Тенденции и перспективы развития [Текст] / А.А. Семенов // Строительные материалы. – 2020. – № 12. – С. 4–5.
3. Кулик, А.А. Сколько стоит кирпичный завод? Факторы, влияющие на стоимость кирпичного завода [Текст] / А.А. Кулик // Строительные материалы: Бизнес. – 2006. – №7. – С. 79.
4. Россия в цифрах. 2018 [Текст]: Крат. стат.сб. М.: Росстат. – 2018. – 522 с.
5. Строительство в России. 2018 [Текст]: Стат. сб. М.: Росстат. – 2018. – 119 с.
6. Регионы России. Основные характеристики субъектов Российской Федерации [Текст]. 2018: Стат. сб. М.: Росстат. – 2018. – 751 с.
7. Коляда, С.В. Перспективы развития производства строительных материалов в России до 2020 г. [Текст] / С. В. Коляда // Строительные материалы. – 2009. – № 8. – С. 4–7.
8. Гуров, Н.Г. Расширение сырьевой базы для производства стеновой керамики [Текст] / Н.Г. Гуров, Л.В. Котлярова, Н.Н. Иванов // Строительные материалы. – 2007. – № 4. – С. 41–45.
9. Столбоушкин, А.Ю. Перспективное направление развития строительных керамических материалов из низкокачественного сырья // Строительные материалы. 2018. – № 4. – С. 24–28.
10. Буткевич, Г.Р. Посткризисный этап развития промышленности нерудных строительных материалов [Текст] / Г.Р. Буткевич // Строительные материалы. – 2012. – № 2. – С. 21–23.

11. Ревва, И.Б. Технологические способы регулирования поведения керамических масс в сушке [Текст] / И.Б. Ревва, Т.В. Вакалова, В. М. Погребенков // Строительные материалы. – 2005. – №2. – С. 56–58.

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

13. Лотов, В.А. Регулирование формовочных и сушильных свойств глиняных масс при производстве керамического кирпича [Текст] // Строительные материалы: Наука. – 2005. – №5. – С. 10–13.

14. Pacheco-Torgal F., Lourenço P.B., Labrincha J.A., Kumar S., Chindaprasirt P. Eco-efficient Masonry Bricks and blocks. 1-st edition [Text]. Desing, Properties and Durability. Woodhead Publishing. – 2014. – 548 p.

15. Салахов, А.М. Повышение прочности изделий строительной керамики: от теории к практике [Текст] / А.М. Салахов, Л.Р. Тагиров, Р.А. Салахова, Г.Р. Фасеева, А.И. Хацринов // Вестник Казанского технологического университета – 2012. – №5. – С. 18–21.

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

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

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

19. Котляр, В.Д., Устинов. А.В. Эффективная стеновая керамика на основе опок и отходов углеобогащения [Текст] / В.Д. Котляр, А.В. Устинов // Интернет-журнал «Науковедение» №3. – 2013.
20. Верещагин, В.И. Облицовочная строительная керамика на основе диоксида [Текст] / В.И. Верещагин, А.Б. Бурученков, В.К. Меньшикова // Вестник «ТГАСУ». – 2011. – № 3. – С. 145–152.
21. Скрипникова, Н.К. Строительные керамические изделия на основе микродисперсных золошлаковых соединений [Текст] / Н.К. Скрипникова, И.Ю. Юрьев // Вестник ТГАСУ. – 2011. – № 4. – С. 127–131.
22. Шमितько, Е.И. Оптимизация режимов сушки сырца керамического кирпича при контактно-диффузионном способе [Текст] / Е.И. Шमितько, А.А. Суслов, А.М. Усачев, С.Н. Афанасьева // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – № 7–8. – С. 69–73.
23. Женжурист, И.А. Об особенностях формирования керамического черепка из пресс-порошков пылеватого суглинка [Текст] / И.А. Женжурист. // Строительные материалы. – 2000. – № 6. – С. 26–28.
24. Лемешев, В.Г. Утилизация техногенных продуктов в производстве керамических строительных материалов [Текст] / В.Г. Лемешев, С.В. Петров, О.В. Лемешев // Стекло и керамика. – 2001. – №3. – С. 17–20.
25. Die Mahltrocknungsanlage der Firma Röben Klinkerwerke in Bannberscheid für qualitative hochwertigegel [Text] // Ziegelindustrie international. – 1988. – № 9. – P. 436–439.
26. Салахов, А.М. Ультразвуковая обработка как способ механической активации керамического сырья / А.М. Салахова [и др] // Вестник Казанского технологического института. – 2013. – С. 88–91.
27. Стороженко, Г.И. Технология производства и сравнительный анализ пресс-порошков для строительной керамики из механоактивированного сырья

[Текст] / Завадский В.Ф., Горелов В.В., Аллануров Ю.М., Пашков А.В. // Строительные материалы. – 1998. – № 12. – С. 6–7.

28. Тацки, Л.Н. Технологические принципы повышения качества керамического кирпича полусухого прессования из низкокачественного сырья [Текст] / Л.Н. Тацки, Л.В. Ильина, Н.С. Филин // Известия вузов. Строительство. Новосибирск. – 2019. – №7. – С. 35–45.

29 Тацки, Л.Н. Пути повышения качества керамического кирпича на основе местного сырья [Текст] / Л.Н. Тацки, Е.В. Машкина // Известия вузов. Строительство. Новосибирск. – 2014. – №4. – С. 64–66.

30 Цыплаков, Д.С. Механоактивация глинистого сырья – эффективный способ улучшения эксплуатационных характеристик керамических материалов [Текст] / Д.С. Цыплаков [и др] // Вестник Казанского технологического института. – 2011. – №6. – С. 86–90.

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

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

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

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

35. Физико–химические и технологические основы механической активации сырья в технологии строительной керамики [Текст] / А.Ю. Третинник [и др.] // X IBAUSI. – Weimar. – DDR. – 1988. – С. 26–28.
36. Гуров, Н.Г. Подготовка керамической массы на основе закарбонированного лессовидного суглинка [Текст] / Н.Г. Гуров, А.А. Наумов, Н.Н. Иванов // Строительные материалы. – 2010. – № 7. – С. 42–45.
37. Кара–сал, Б.К. Интенсификация спекания легкоплавких глинистых пород с изменением параметров среды обжига [Текст] / Б.К. Кара–сал // Стекло и керамика. – 2007. – № 3. – С. 14–16.
38. Ашмарин, А.Г. Цеолитсодержащие глинистые породы как сырье для производства керамических стеновых материалов [Текст] / А.Г. Ашмарин, А.С. Власов // Строительные материалы. – 2005. – № 2. – С. 52–53.
39. Корнилов, А.В. Причины различного влияния известковых глин на прочностные свойства керамики [Текст] / Стекло и керамика. – 2005. – №12 – С. 30–32.
40. Салахов, А.М. Энергоэффективные керамические стеновые материалы из нетрадиционного сырья [Текст] / А.М. Салахов, В.Н. Геращенко, Р.А. Салахова, В.П. Морозов, Р.Р. Кабиров // Строительные материалы. – 2012. – №11 – С. 9–12.
41. Мелешко, В.Ю. Якимчук Н.В., Селенский В.А. Трепельномергелистое глинистое сырьё (Брянская обл.) [Текст] / В.Ю. Мелешко // Строительные материалы. – 2012. – № 5. – С. 41–43.
42. Guryeva V.A. Building ceramics based on carbonate-containing raw materials [Text] / V.A. Guryeva, A.V. Doroshin // Solid State Phenomena. – 2018. – Т. 284. С. 910-915.
43. Щукина, Л.П. Использование техногенных отходов для получения лицевого керамического кирпича [Текст] / Л.П. Щукина, Е.В. Любова, И.В. Билан, М.Ф. Картаевенко // Строительные материалы. – 2010. – № 4. – С. 28–30.

44. Шлегель, И.Ф. Использование установок серии «Каскад» в технологии полусухого прессования кирпича [Текст] / Рукавицын А.В., Андрианов А.В. // Строительные материалы. – 2010. – № 4. – С. 58–59.

45. Соколов, Я.И. Клинкер и его производство [Текст] / Я.И. Соколов. – М.: Изд. Гушосдора, 1937. – 104 с.

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

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

48. Прокофьева, В.В. Багаутдинов З.В. Строительные материалы на основе силикатов магния [Текст] / В.В. Прокофьева. – Санкт–Петербург: Стройиздат. – 2000. – 200 с.

49. Боженков, П.И. Комплексное использование минерального сырья и экология [Текст] / П.И. Боженков. – М.: АСВ. – 1994. – 263 с.

50. Салахов, А.М. Ультразвуковая обработка как способ механической активации керамического сырья [Текст] / А.М. Салахов, В.П. Морозов, Р.А. Салахова // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – №12. – С. 88–91.

51. Патент 2382746 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/02. Способ получения строительной керамики [Текст] / В.А. Гурьева, В.А. Помазкин, Л.Т. Редько. № заявки 2008124187/03; заявл. 16.06.2008; опубл. 2010-02-27.

52. Столбоушкин, А.Ю. Влияние добавок волластонита на формирование структуры керамических материалов из техногенного и природного сырья [Текст] / А.Ю. Столбоушкин // Строительные материалы. – 2014. – № 8. – С. 13–17.

53. Кондратенко, В.А. Проблемы кирпичного производства и способы их решения [Текст] / В.А. Кондратенко, Пешков В.Н., Следнев Д.В. // Строительные материалы. – 2002. – № 3. – С. 43–45.
54. Стороженко, Г.И. Опыт работы кирпичных заводов полусухого прессования с эффективной массоподготовкой глинистого сырья [Текст] / Г.И. Стороженко, Г.В. Болдырев // Строительные материалы. – 2011. – № 2. – С. 3–4.
55. Бондарюк, А.Г. Стеновая керамика на основе опоковидных кремнисто-карбонатных пород и искусственных кремнистокарбонатных композиций [Текст] / А.Г. Бондарюк, В.Д. Котляр // Строительные материалы. – 2010. – № 7. – С. 18–23.
56. Корнилов, А.В. Причины различного влияния известковых глин на прочностные свойства керамики [Текст] / Стекло и керамика. – 2005. – №12 – С. 30–32.
57. Liu Hok – Shing. Crystallization of Wollastonite ( $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub>) in the CaO–SiO<sub>2</sub> – (Ca, Na, Al) Silicates Ceramic System [Text] / Liu Hok – Shing, Chen Hung – Wen // Today,s Technol. Mining and Met.Jnd: Pap. MMIJ / IMM Joint Symp. – London, 1989. – P. 617–623.
58. Leitner A. Der «Warmblok», ein neuer Ziegel in Österreich [Text] / Leitner A. // Die Ziegelindustrie. – 1970. – 19 / 20 / – P. 409–419.
59. Бакунов, В.С. Многофункциональный керамический строительный материал – керпен [Текст] / В.С. Бакунов, В.А. Кочетков, А.В. Надденный, Б. С. Черепанов, Е.М. Шелков // Строительные материалы. – 2004. – № 11. – С. 10 – 11.
60. Деревянко, В. Н. Структура и свойства керамического кирпича, модифицированного техногенными минеральными системами [Текст] / В. Н. Деревянко, Гришко А.Н., Вечер Ю.Н. – Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури, 2016. – №7. – С 56–58.

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

62. Болдырев, А.С., Добужинский В.И., Рекитар Я.А. Технический прогресс в промышленности строительных материалов [Текст] / А.С. Болдырев. – М.: Стройиздат, 1980. – 399 с.

63. Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Фазовые превращения при обжиге легкоплавких глин [Текст] / Е.С. Абдрахимова, В.З. Абдрахимов // Материаловедение. – 2007. – №8. – С. 35–41.

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

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

66. Куликов, В.А. Использование горелых пород в производстве кирпича полусухого прессования [Текст] / В.А. Куликов, В.З. Абдрахимов, И.В. Ковков // Башкирский химический журнал. - 2010. - Том 17. - № 4. – С. 82-84.

67. Павлов В.Ф. Влияние щелочных, щелочноземельных окислов и их смесей на изменение вязкости керамических масс при их обжиге [Текст] // Тр. НИИ Стройкерамики. – М.: 1973. – №38. – С. 20–26.

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

69. Батынова, А.А. Технология производства материалов на основе активированного шлака и глин [Текст] / А.А. Батынова, Р.В. Тарасов, Л.В.

Макарова // Современные научные исследования и инновации. М.: 2015. – № 1 – С. 20–26.

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

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

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

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

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

75. Яценко, Н.Д. Фазовый состав и свойства строительной керамики в зависимости от содержания карбонатов кальция и оксидов железа [Текст] / Е.А. Яценко, С.Г. Закарлюка // Стекло и керамика. – 2016. – №9. – С. 7–11.

76. Никифорова, Э.М. Синтез керамических облицовочных материалов в системе СаО – SiO<sub>2</sub> [Текст] / Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г., Гриценко Д.А., Осокин Е.Н., Таскин В.Ю. // Современные проблемы науки и образования. – Пенза: 2012. – С. 144–148.

77. Васянов, Г. П. Глинистое легкоплавкое керамическое сырье Республики Татарстан (состояние сырьевой базы и опыт применении светложгущихся

полиминеральных глин) [Текст] / Г.П. Васянов, Б.Ф. Горбачев, Е.В. Красникова, Р.К. Садыков, Р.Р. Кабиров // Георесурсы. – Казань: 2016. – С. 44–49.

78. Yatsenko, N.D. Phase composition and properties of building ceramic as a function of the contents of calcium carbonates and iron oxides [Text] / N.D. Yatsenko, E.A. Yatsenko, S.G. Zakarlyuka. // Glass and Ceramics. – 2017 – № 9–10. – P. 319–322.

79. Умарова, Н.Н. Анализ свойств ключищинской глины проекционными методами [Текст] / Р.Г. Романова. – М.: Стройиздат, 2009. – С. 52–53.

80. Егорова, Л.Р. Исследование керамических материалов, полученных из легкоплавких глин с применением кремнистых пород [Текст] / Л.Р. Егорова // Научный прогресс. – М.: 2017. – №8. – С. 19–23.

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

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

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

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

84. Yatsenko, N.D. Control of structure and phase formation in the development of low-temperature technologies based on clay-containing raw material [Text] / N.D.

Yatsenko, N.A. Vil'bitskaya, V.M. Chernyshev., S.G. Zakarlyuka, A.I. Yatsenko // Glass and Ceramics. – 2017. – № 11–12. – P. 446–449.

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

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

88. Гурьева В.А. Стеновая керамика на основе низкосортного алюмосиликатного сырья и техногенных добавок [Текст] / В.А. Гурьева, А.В. Дорошин, Ю.Е. Андреева // Промышленное и гражданское строительство. – 2017. – № 11. - С. 55–60.

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

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

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

92. Городнов, В.Д. и др. Исследование глин и новые рецептуры глинистых растворов [Текст] / В.Д. Городнов – М.: Недра, 1971. – 198 с.

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

94. Кондратенко, В.А. Керамические стеновые материалы: оптимизация их физико–технических свойств и технологических параметров производства [Текст] / В.А. Кондратенко. М.: Композит. – 2005 – 508 с.

94. Монтаев, С.А. Стеновая керамика на основе композиции техногенного и природного сырья Казахстана: Монография [Текст] / С.А. Монтаев, Ж.Д. Сулейменов. — Алматы. М.: 2006. – 190 с.

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

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

98. Гончаров, Ю.И. Влияние добавок  $AlF_3$ ,  $B_2O_3$  и каолинита на скорость образования муллита из оксидов [Текст] / Ю.И. Гончаров, Г.Т. Остапенко, Л.И. Горогоцкая, Л.П. Тимошкова // Стекло и керамика. – 2001. – №12. – С. 23–26.

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

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

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

102. Скрипникова, Н.К. Использование отходов нефтяных месторождений для получения керамического кирпича с оплавленной поверхностью [Текст] / Н.К. Скрипникова, М.А. Семеновых, Т.В. Князев // Молодежь, наука, технологии: новые идеи и перспективы. Томск: – 2015. – С. 215–216.

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

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

105. Практикум по технологии керамики [Текст] / под ред. И.Я. Гузмана. – М.: Стройматериалы, 2005. – 334 с.

106. Гиллер, Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний [Текст] / Я.Л. Гиллер. – М.: Недра, 1966 – 180 с.

107. Миркин, Л.И. Рентгеноструктурный анализ [Текст] / Л.И. Миркин. – М.: Наука, 1976 – 863 с.

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

109. Практикум по технологии керамики: Учебное пособие для вузов [Текст] / Под ред. И.Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2005 – 336 с.

110. Проектирование производства изделий строительной керамики: учебное пособие. [Текст] / В.А. Гурьева. – Оренбург: ОГУ. – 2014. – 179 с.

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

112. Будников, П.П. Физико – химические основы керамики [Текст] / П.П. Будников, Х.О. Геворкян. – М.: Промстройиздат, 1956. – 576 с.

113. Горшков В.С., Савельев В.Г., Абакумов Ф.В. Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы: структура и свойства [Текст] / Справочное пособие. – М.: Стройиздат, 1994. – 584 с.

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

115. Лыков, Е.С. Теория сушки [Текст] / Е.С. Лыков. - М.: Энергия, 1968. – 472 с.

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

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

118. Магид, А.Б. Технологические процессы переработки нефтешламов [Текст] / А.Б. Магид, А.В. Купцов, Р.А. Шайбаков // Вестник АТИНГ, 2005г., №6–7 – С.82–86.

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

120. Булгаков, Т.И. Реакции в твердых фазах [Текст] / Т.И. Булгаков – М.: изд–во МГУ, 1972. – 283 с.

121. Юшкевич, М.О. Технология керамики [Текст] / М.О. Юшкевич, М.И. Роговой. – М.: Книга по Требованию, 2012. – 348 с.
122. Масленникова, Г.Н. Интенсификация процесса фарфорообразования путем введения комплексной добавки [Текст] / Г.Н. Масленникова, И.Х. Мороз // Стекло и керамика. М.: 1985. – №9. – с. 18–20.
123. Стороженко, Г.И. Сравнительный анализ способов подготовки пресс-порошка в технологии керамического кирпича полусухого прессования [Текст] / Г.И. Стороженко, А.Ю. Столбоушкин, Л.Н. Тацки и др. // Строительные материалы, 2008, № 4. – С. 24–26.
124. Raut, S.P. Development of sustainable construction material using industrial and agricultural solid waste: A review of waste–create bricks [Text] / S.P. Raut, R.V. Ralegaonkar, S.A. Mandavgane // Construction and Building Materials. – 2011. – V. 25. – P. 4037–4042.
125. Zhang, L. Production of bricks from waste materials – A review [Text] / L. Zhang // Construction and Building Materials. – 2013. – V. 47. – P. 643–655.
126. Исследование низкокачественного сырья и техногенных отходов промышленности с целью их применения при производстве керамического кирпича [Текст] / А.П. Приходько, Н.В. Шпирько, Н.С. Сторчай [и др.] // Вестник Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры. – 2012. – №7–8. – С. 16–24.
127. Гурьева, В. А. Стеновая керамика на основе высококальцинированного сырья Оренбуржья [Текст] / В.В. Дубинецкий, К.М. Вдовин, Н.В. Бутримова // Строительные материалы. – 2016. – № 12. – С. 55–58.
128. Гурьева, В.А. Эколого–экономический эффект применения нефтешламов при производстве керамического кирпича [Текст] / В.А. Гурьева, Н.В. Бутримова, А.В. Дорошин, В.В. Дубинецкий, К.М. Вдовин // Международный научно–исследовательский журнал. – 2016. – №11. С. 50–52.
129. Дубинецкий, В.В. Синтез модифицированного керамического

материала на базе кальцийсодержащего техногенного сырья [Текст] / В.В. Дубинецкий, К.М. Вдовин, Н.В. Бутримова // Промышленное и гражданское строительство. – 2017. – №11. – С. 66–71.

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

131. Ovchinnikov, N.L. Effect of mechanical activation of montmorillonite on the intercalation efficiency of polyhydroxyaluminumcations in the formation of pillar structure [Text] / N.L. Ovchinnikov, V.V. Arbuznikov, A.P. Kapinos et al. // Nanotechnolo– 167 gies in Russia. – 2015. – Vol. 3. – P. 254–260.

132. Володченко, А.А. Влияние давления прессования на свойства безавтоклавных силикатных материалов на основе глинистых пород [Текст] // Инновации в науке: сб. ст. по матер. XXXIII междунар. науч.–практ. конф. № 5(30). – Новосибирск: СибАК, 2014. – С. 45–49

133. Лесовик В.С., Строкова В.В., Володченко А.А. Влияние наноразмерного сырья на процессы структурообразования в силикатных системах [Текст] // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2010. – № 1. – С. 13–17.

134. Стороженко, Г.И. Опытнo–промышленная апробация технологии тонкого помола минерального, техногенного и закарбонизированного глинистого сырья для производства стеновой керамики [Текст] / Г.И. Стороженко, В.Д. Чивелев, Н.Г. Гуров, Л.В. Котлярова // Строительные материалы. – 2012. – № 5. – С. 48–51.

135. Патент 2166993 Российская Федерация, МПК В 02 С 19/06. Устройство для измельчения и сушки [Текст] / Ю.А. Коротков, В.Н. Сорокин // Бюл. – 1992. – № 10. – С. 22.

136. Патент 2014136 Российская Федерация, МПК В02С19/06. Устройство для измельчения материалов [Текст] / А.П. Ахрамович, В.П. Колос, А.А. Малышев, В.Н. Сорокин. заявл. 28.06.1991; опубл. 15.06.1994.

137. Патент 2166993 Российская Федерация, МПК В 02 С 19/06. Способ вихревого измельчения материала и устройство для его осуществления [Текст] / Б.И. Заславский, Н.Н. Денисов, Н.В. Миронова, Б.В. Юрьев. № заявки 99106604/03; заявл. 1999.03.25; опубл. 2001.05.20.

138. Салахов, А.М. Строительная керамика на основе высокодисперсных композиций [Текст] / А.М. Салахов, Г.Р. Туктарова, В.П. Морозов // Строительные материалы. – 2006. – № 12. – С. 8–9.

139. Стороженко, Г.И. Механохимическая активация сырья как способ повышения эффективности метода полусухого прессования кирпича [Текст] / Г.И. Стороженко, Г.В. Болдырев, В.А. Кузубов // Строительные материалы. – 1997. – № 8. – С. 19–20.

140. Суслов, А.А. Оценка вклада внутренних сил дисперсной глинистой системы в процесс полусухого прессформования изделий [Текст] / А.А. Суслов, Е.И. Шмитько // Современные проблемы строительного материаловедения: материалы пятых акад. чтений. РААСН / Воронеж. гос. арх. – строит. акад. – Воронеж, 1999. – С. 458–461.

141. Нариков, К.А. Исследование свойств стеновой керамики с использованием механоактивированной композиционной добавки [Текст] / К.А. Нариков, А.У. Жанторе // Молодой ученый. – 2015. – №20. – С. 49–51.

142. Андрюшкова, О.В. Механохимия создания материалов с заданными свойствами: учебное пособие [Текст] / О.В. Андрюшкова, В.А. Полубояров, И.А. Паули. – 2-е изд.– Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2010. – 352 с.

143. Handbook of Pharmaceutical Granulation Technology [Text] / ed. by D.M. Parikh. – Boca Raton: CRC Press, 2010. – 661 p.

144. Тимашев, В.В. Агломерация порошкообразных силикатных материалов [Текст] / В.В. Тимашев, Л.М. Сулименко, Б.С. Альбац. – М.: Стройиздат, 1978. – 136 с.

145. Урьев, Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы [Текст] / Н.Б. Урьев. – М.: Химия, 1980. – 320 с.
146. Кондратенко, В.А. Основные принципы получения высококачественного керамического кирпича полусухим способом прессования [Текст] / В.А. Кондратенко // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2005. – № 8. – С. 26–27.
147. Rahaman, M. Ceramic processing [Text] / M. Rahaman. – New York: CRC Press, 2007. – 473 p.
148. Стороженко, Г.И. Производство керамического кирпича из активированного суглинистого сырья на заводах средней мощности [Текст] / Г.И. Стороженко, Ю.А. Пак, Г.В. Болдырев и др. // Строительные материалы. – 2001. – № 12. – С. 62–63.
149. Мороз, И.И. Технология строительной керамики. Учебное пособие [Текст] / И.И. Мороз. – М.: ЭКОЛИТ, 2011. – 384 с.
150. Августинник, А.И. Керамика [Текст] / А.И. Августинник. – Л.: Стройиздат, 1975. – 592 с.
151. Крупа, А.А. Химическая технология керамических материалов: Учебное пособие [Текст] / А.А. Крупа, В.С. Городов. – Киев: Вища школа, 1990. – 399 с.
152. Ляхов, Н.З. Кинетика механохимических реакций [Текст] / Н.З. Ляхов // Banicke listy (Mimoriadne cislo). – Bratislava: VEDA. – 1984. – С. 40–48.
153. McKay, W. B. Building construction [Text] / W. B. McKay. – New York: Routledge. – 2015. – 480 p.
154. Кингери, У.Д. Введение в керамику [Текст] / У.Д. Кингери. – М.: Стройиздат, 1967. – 495 с.
155. Обжиг керамики [Текст] / Пер. с чеш. В.П. Поддубного; под ред. Л. В. Соколова – М.: Стройиздат, 1988 – 344 с.
156. Андрюшкова, О.В. Механохимия создания материалов с заданными

свойствами: учебное пособие [Текст] / О.В. Андриюшкова, В.А. Полубояров, И.А. Паули. – 2–е изд.– Новосибирск: Изд–во НГТУ. – 2010. – 352 с.

57 Садунас, А.С. Прогнозирование эксплуатационной морозостойкости керамических стеновых материалов: обз. инф. [Текст] / А.С. Садунас, Р.В. Мачюлайтис // Сб. трудов ВНИИЭСМ. М.: 1989. – Вып. 1. – 57 с.

158. Будников, П.П. Новая керамика [Текст] / П.П. Будников, И.А. Булавин, Г.А. Выдрик, Н.С. Костюков и др. – М.: Стройиздат, 1969. – 312 с.

159. Ахмедова, М.Т. Керамический теплоизоляционный материал [Текст] / М.Т. Ахмедова, З.П. Нуралиев, Н.Н. Акрамова // Реф. Инф. ВНИИЭСМ, серия «Керамическая промышленность». – 1979. – Вып.3. – С. 13–14.

160. Ivleva, I.A. Influence of mineralogy of clays on structural and textural features of the heat effective composite material [Text] / I.A. Ivleva, P.V. Besedin, I.I. Nemets, S.V. Andrushhak // Research Journal of Applied Sciences. – 2014. – Т. 9. - № 11. – С. 733-737.

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

162. Schmidt, H. Bestimmung der Mineralneubildungen beim Brennen «Sprechsaal» [Text] / H. Schmidt // 1987. – 120. – №1.– S. 24–30.

163. Белянкин, Д.С. Физико – химические системы силикатной технологии [Текст] / Д.С. Белянкин, В.В. Лопин, А.И. Горонов. – М.: Промстройиздат, 1954. – 998 с.

164. Торопов, Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник [Текст] / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский. М.: Стройиздат, 1965. – 1971.– Вып.1–4.

165. Бережной, А.С. Многокомпонентные системы окислов [Текст] / А.С. Бережной – Киев, 1970. – 544с.

166. Пащенко А.А., Мясников А.А., Мясникова Е.А. Физическая химия силикатов: Учебник для студентов вузов [Текст] / А.А. Пащенко, А.А. Мясников, Е.А. Мясникова – М.: Высш. шк., 1986. – 368 с.

167. Лугинина, И.Г. Химия и химическая технология неорганических вяжущих материалов [Текст] / И.Г. Лугинина // В 2 ч.– Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2004. – Ч.1. – 240 с.

168. Блох, С.А. Теплотехнические процессы при скоростном обжиге керамики [Текст] / С.А. Блох // Киев: Наука думка. 1979. – 136 с.

169. Зубехин, А.П. О влиянии соотношения кальций, литийсодержащих техногенных отходов на формирование структуры окрашенной керамики [Текст] / А.П. Зубехин, Н.Д. Яценко, О.В. Лихота // Вестн. БелГТАСМ: Науч.–теорет. журн. – Белгород. – 2003. – Ч. 2. №5. – С. 120–123.

170. Одинцов, Р.Н. Влияние температуры обжига и степени измельчения сырья на фазовый состав новообразований в черепке из карбонатсодержащих глин [Текст] / Р. Н. Одинцов // Сб. тр. ВНИИстрома. М.: 1978. – Вып. 35.

171. Deer, W.A. Rock-forming minerals: Framework silicates – feldspars [Text] / W. A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman. – London: Geological Society of London, 2001. – Vol. 4A. – 992 p.

172. Ghergari, L. Mineralogy of ceramic artifacts from Ilișua archaeological site (Bistrița–Năsăud County, Romania) [Text] / L. Ghergari, C. Ionescu, M. Horga // Studii și Cercetări Geologie–Geografie. – 2003. – № 8. – P. 129–137.

173. Horga, M. Geoarchaeological studies on ceramics and lithic from archaeological sites from Bistrița–Năsăud County, Romania: PhD thesis [Text] / Marius Horga. – Cluj–Napoca, 2008. – 122 p.

174. Carney, J.N. Comparative petrography of pottery sherds and potential geological source materials in the East Midlands. Open Report of the British Geological Survey [Text] / J.N. Carney. – Nottingham: Geological Society of London, 2010. – 47 p.

175. Торопов, Н.А. Кристаллография и минералогия [Текст] / Н.А. Торопов, Л.Н. Булак. – Л.: Из-во литературы по строительству. – 1972. – 503 с.
176. Патент 2750796 Российская Федерация, МПК C04B 33/04. Способ получения изделий строительной керамики [Текст] / В.А. Гурьева, В.В. Дубинецкий. заявл. 02.02.2021; опубл. 02.07.2021 Бюл. № 19.
177. Тарасевич, Б.П. Оптимальные варианты производства кирпича. Линия полусухого прессования с пластической переработкой сырья // Строительные материалы. 2002. – №4. – С.16–17.
178. Третьяков, Ю.Д. Введение в химию твердофазовых материалов: учебное пособие [Текст] / Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев. – М.: Изд-во Ун-та: Наука, 2006. – 402 с.
179. Чернышев, Е.М. Разрушение конгломератных строительных материалов: концепции, механизмы, принципы и закономерности управления [Текст] / Е.М. Чернышев, А.И. Макеев // Строительные материалы. – 2007. – № 9. – С. 63 –65.
180. Michel W Barsoum Fundamentals of Ceramics: Institute of Physics Publishing Ltd. Bristol and Philadelphia. 2003. ISBN 070509024
181. Гегузин, Я.Е. Физика спекания [Текст] / Я.Е. Гегузин. – М.: Наука, 1967. – 360 с.
182. Хигерович, М.И. Производство глиняного кирпича [Текст] / М. И. Хигерович, В.Е. Байер. – М.: Стройиздт, 1984. – 96 с.
183. Глущенко, В.Н., Силин, М.А. Нефтепромысловая химия [Текст]: Изд. В 5-ти томах. – Т.4. Кислотная обработка скважин. – М.: Интерконтакт Наука, 2019. – 703 с.

**Приложение А. Технологический регламент на производство керамического кирпича полусухого прессования с применением, активированных минеральных продуктов отходов бурения**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Бузулукский гуманитарно-технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования  
«Оренбургский государственный университет»



УТВЕРЖДАЮ

Директор

ООО «Экономия»

Ю.М. Толмачев

2023 г.



УТВЕРЖДАЮ

Директор

Кафедра техн. наук

А.В. Власов

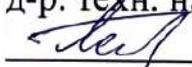
03 2023 г.

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ**

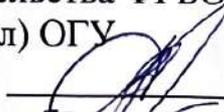
**на производство керамического кирпича с применением активированных минеральных продуктов отходов бурения**

Разработано:

заведующий кафедрой технологии  
строительного производства ФГБОУ ВО  
«ОГУ» д-р. техн. наук, доцент

  
В.А. Гурьева  
«20» 03 2023 г.

ст. преподаватель кафедры  
промышленного и гражданского  
строительства ФГБОУ ВО «БГТИ»  
(филиал) ОГУ

  
В.В. Дубинецкий  
«20» 03 2023 г.

# **1 Технологический регламент на производство керамического кирпича полусухого прессования с применением, активированных минеральных продуктов отходов бурения**

## **1.1 Общая характеристика производства**

Настоящий регламент распространяется на керамический кирпич, изготавливаемый из суглинка с добавлением в состав модификатора в виде активированного карбонатсодержащего минерального продукта отхода бурения (далее по тексту АКМПОБ).

## **1.2 Характеристика изготовления продукции**

Кирпич керамический применяется для возведения объектов гражданского и промышленного назначения.

Кирпич керамический выпускается размером 250x120x65 с допускаемыми отклонениями от размеров в мм:

по длине + 4; по ширине + 3; по толщине + 3.

Кирпич по маркам в зависимости от предела прочности при сжатии и изгибе выпускается М 125, 150.

Водопоглощение кирпича не менее 13,8 %.

Морозостойкость кирпича 75 циклов.

Плотность кирпича – класс средней плотности – 2,0.

Теплопроводность – малоэффективный (обыкновенный).

Удельная эффективная активность не более 370 БК/кг.

## **1.3 Характеристика исходного сырья**

В качестве основных компонентов сырья, применяемого при производстве кирпича керамического, используется месторождение глинистого сырья, суглинка, Бугурусланского и Бузулукского месторождения.

Добавка: АКМПОБ с объектов АО «Оренбургнефть».

#### 1.4 Описание технологического процесса

Разработка и добыча исходных компонентов (суглинка) производится в рамках ежегодного плана.

До начала работ по разработке осуществляется подготовительный период, который включает в себя устройство подъездов к карьере и обволоку.

Разработка породы ведется на площади, дающей возможность бесперебойно работать заводу в течении 1-го календарного года, с предварительным снятием плодородного растительного слоя на величину 300–400 мм бульдозером и перемещением в бурты.

Разработку карьера ведут одноковшовым экскаватором с прямой лопатой  $V_{\text{ковш.}} = 1,0 \text{ м}^3$ . В зимний период осуществляются дополнительные мероприятия по снижению глубины сезонного промерзания (утепление карьера опилками 200 – 250 мм или рыхлением с последующим боронованием).

Усреднение (подшихтовка) суглинка и активированного карбонатсодержащего отхода бурения (АКМПОБ) осуществляется экскаватором при открытии днища ковша при погрузке в транспорт.

Транспортировка на завод суглинка и АКМПОБ ведется автосамосвалами.

Подготовка АКМПОБ с последующим вводом в шихту в количестве – 35–40%.

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

Обработка карбонатсодержащего отхода бурения осуществляется методом орошения по всей площади хранилища 6 % раствором водного раствора

хлористого водорода на амбаровых площадках, при этом расход составляет от 18 до 20 литров на 1 м<sup>3</sup> карбонатсодержащего отхода бурения при условии распределения обрабатываемого слоя толщиной от 0,15 до 0,2 м, температуры окружающей среды не ниже от +3 до +5 °С, прогрева в интервале температур от 20 до 30 °С в течение первых 12 часов и последующей выдержки в течение от 1 до 2 суток.

Химический состав суглинка Бугурусланского и Бузулукского месторождений (таблица 1).

Таблица 1 – Химический состав суглинка

Месторождение суглинка	Содержание оксидов, масс. %								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	п.п.п
Бузулукское	45,02	12,18	4,15	18,17	3,57	2,37	1,47	0,21	12,75
Бугурусланское	60,44	13,53	10,96	3,35	2,81	2,90	2,98	–	3,53

Химический состав карбонатсодержащего отхода бурения с объектов АО «Оренбургнефть» (таблица 2).

Таблица 2 – Химический состав минеральной составляющей усредненного отхода бурения

Содержание оксидов, масс. %										
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	SO <sub>3</sub>	SrO	TiO <sub>2</sub>
28,45–26,14	4,06–5,32	43,6–41,98	4,96–5,01	3,56–4,96	0,68–0,88	4,50–4,48	0,05–0,07	9,22–10,02	0,28–0,36	0,64–0,78

Постоянная дозировка, требуемых компонентно–объемных отдозированных порций суглинка и АКМПОБ на обработку, осуществляют при помощи ящичного подавателя. Компоненты подаются на подаватель сквозь металлическую решетку с ячейкой 15 х 15 см, улавливающей посторонние крупные предметы и предотвращения поломки узлов оборудования. Перемещение сырьевых компонентов (суглинка и АКМПОБ) на различные операционные посты

технологической линии, ведется с помощью ленточных транспортеров.

Далее суглинок и АКМПОБ, подвергают начальному грубому помолу при помощи дезинтеграторных валцов. Крупные включения отбрасываются малым валком через большой волок в течку, с последующим удалением.

Сырье прошедшее первичный помол (суглинок и АКМПОБ) подается на сушку в сушильный барабан, с теплоносителем в виде дымового газа из приточных каналов. В разгрузочной зоне барабана устанавливаются металлические цепи, способствующие ускоряющему процессу рыхления и размельчения суглинка и АКМПОБ при сушке, что позволит получить пресс-порошок с более равномерно распределенной влажностью и увеличить сменную производительность барабана.

По окончании первичной обработки суглинок и АКМПОБ просеивают, с помощью виброгрохота. С последующим хранением сырьевые компоненты в промежуточном бункере.

С помощью тарельчатого питателя смесь суглинка, АКМПОБ из бункера промежуточного хранения подают на совместный помол в шаровую мельницу непрерывного действия. Объем сырья, единовременного загруженного в мельницу, должно полностью заполнить пространство между шарами и сверху покрыть их тонким слоем. Первоначально помол ведется в две стадии: на первом этапе загружается АКМПОБ с последующим помолом в течение 45 минут, на втором этапе – суглинок. Общая продолжительность помола составляет 90 минут.

После совместного помола шихту подают в двухвальную лопастную мешалку с увлажнением паром, влажность шихты составляет 9%. В глиномешалке двухкомпонентная шихта полностью увлажняется и перемешивается до однородной смеси. После этого глиномешалка играет роль питателя формующего агрегата. Для уменьшения процента теплоносителя стенки и днище корыта глиномешалки покрывают слоем теплоизоляции. Необходимо, чтобы при работе валы мешалки были полностью засыпаны обрабатываемой

шихтой на высоту не менее, чем на  $1/3$  высоты лопастей валов, расположенных на верхних отметках.

Прессование сырца осуществляется на прессе с двухсторонней, многоступенчатой и длительной прессовкой, так как это обеспечит максимально равномерное уплотнение и удаление воздуха из пресс порошка, давление которой повышается в спрессованной массе до 5 атмосфер. При этом постоянно контролируются давление прессования, размеры и формы изделий (2–3 раза в смену) и прочность сырца, при прессовании принято оптимальное давление прессования 20 МПа, с двухступенчатой прессовкой.

Отпрессованный кирпич-сырец подают в сушку вагонетками. Сушка осуществляется в туннельной сушилке с механической загрузкой и разгрузкой, с автоматическим контролем и регулированием температуры сушки равной 90 °С. Тепло в ней распределяется вертикально, горизонтально–продольно и зигзагообразно, а по отношению к загруженному сырцу противоточно. Что обеспечит стадийность высушенных изделий с зональным распространением температуры и влажности в теплоносителе. На первом этапе сушки кирпич-сырец встречается с уже остывшим и увлажненным теплоносителем, что дает мягкий режим и позволяет снизить дефектообразование. На конечном этапе сушки, когда кирпич-сырец находится на этапе высушивания и усадочных процессов, он вбирает теплоноситель увеличенных температур, что обеспечивает окончание этапов сушки. Вагонетку прогоняют в туннель соединяя друг с другом и периодически подталкивают вперед толкателем. Теплоноситель, через подводящие трубы и каналы при открытом шибере, подают в сушилку со стороны, где ведется разгрузка прошедшего сушку полуфабриката и отводят с противоположного участка при этом второй шибер в отводной канал должен быть открыт, идущий к отводящему вентилятору. В качестве теплоносителя применяют смесь воздуха с выходящим топочным газом. Для повышения и ускорения процесса сушки применяют следующие методы: 1- введение в сушило

большого объема теплоносителя; 2 - повышение скорости перемещения теплового агрегата в туннеле; 3 - нижняя точечная подача газа, преимущественно на участке до начала сушки кирпича-сырца; 4 - использовать паропрогрев и пароувлажнение керамических масс. В отдельных случаях, возможно применение циклической подачи тепла – данный методика заключается в цикличности нагрева и охлаждения плоскостей кирпича-сырца, при этом протекает принудительное увеличение наружной и внутренней диффузии свободной влаги в кирпиче-сырце. При применении данной методики первоначально, например, 30 мин, происходит подача тепла в сушило, далее ее прекращают на 30 мин и далее опять возобновляют на такой же временной отрезок. На этапе приостановке подачи тепла плоскость кирпича-сырца охлаждается, а из нагретой внутренней части диффузия влаги увеличивается ввиду присутствия температурно-влажностного градиента. В связи с этим этап сушки можно уменьшить в 1,5-3 раза.

Окончания этапа сушки полуфабрикаты направляют на обжиг в туннельную печь, где образцы перемещаются в статическом состоянии отдельных тепловых зон печи. При этом температурные зоны и температурная кривая обжига остаются постоянной.

Основные технологические параметры:

– максимальная температура теплоносителя, подаваемого в зону сушки	90 °С;
– время сушки	3,5 час;
– максимальная температура обжига	1000 – 1050 °С;
– время обжига	4,0 час;
– допустимый перепад температур в зоне обжига	до 20 °С.

Обожженные изделия проходят выходной контроль качества и подают на склад готовой продукции.

Технологический процесс производства керамического кирпича, представлен на рисунке 1.



Рисунок 1 – Технологический процесс производства керамического кирпича

## Приложение Б. Акт о внедрении результатов научно-исследовательской работы

УТВЕРЖДАЮ:

Директор

ООО «ТД «Бузулукский кирпичный завод»



\_\_\_\_\_ Х.Г. Стафилов

«21» \_\_\_\_\_ 2016 г.

### А К Т

#### о внедрении результатов научно-исследовательской работы

Мы, ниже подписавшиеся, в лице директора ООО ТД «Бузулукский кирпичный завод» Х.Г. Стафилова с одной стороны и кафедры промышленного и гражданского строительства Бузулукского-гуманитарно технологического института (филиала) ОГУ в лице, доцент, д.т.н. В.А. Гурьевой, соискателя В.В. Дубинецкого, составили настоящий акт о нижеследующем.

На кафедре промышленного и гражданского строительства были проведены исследования по повышению технических характеристик керамического кирпича, полученного методом полусухого формования из глины Бузулукского месторождения («Южный фланг Бузулукского месторождения ранее списанных запасов кирпичных глин») с добавкой обработанного карбонатосодержащего отхода бурения в количестве 35%.

На основе разработанного опытного состава шихты (влажность 9%, давление формования 20 МПа) отформована партия в количестве 3 тыс. шт. Испытание кирпича после обжига показали повышенные качества изделия по прочности до 21,62 МПа и морозостойкости соответствующий 75 циклам.

*От предприятия:*

Директор ООО ТД «Бузулукский кирпичный завод» \_\_\_\_\_ Х.Г. Стафилов

*От института:*

Доктор технических наук, доцент \_\_\_\_\_ В.А. Гурьева

Соискатель \_\_\_\_\_ В.В. Дубинецкий

## Приложение В. Протокол испытания

ООО «ИСК СТС»

Испытательная лаборатория свидетельство №1861 от 29.12.2016 г

Протокол испытания № от 29 сентября 2015 года.

Испытание кирпича керамического. Межгосударственный стандарт ГОСТ 530-2012 «Кирпич и камень керамические. Общие технические условия», Межгосударственный стандарт 8462-85 Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе. Межгосударственный стандарт 7025-91 «Кирпич и камни керамические и силикатные. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости».

Предприятие изготовитель – аспирант Оренбургского Государственного Университета - Дубинецкий Виктор Валерьевич.

Дата протокола «29» сентября 2015 г. Дата отбора пробы «25-29» сентября 2015 г.

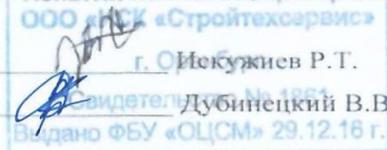
Нормативно-правовые ссылочные документы: Межгосударственный стандарт 530-2012 «Кирпич и камень керамические. Общие технические условия». Параграф 4.2.1 «Основные размеры». Параграф 4.2.3 «Отклонения от перпендикулярности смежных граней». Параграф 4.2.4 «Отклонение от плоскости граней изделий». Параграф 2 «Определение водопоглощения при атмосферном давлении в воде температурой (20±5) °С». Параграф 3 «Проведение испытаний».

Марка пробы		Длина (мм)		Ширина (мм)		Высота (мм)		Твердость и раскол грани (мм)				Прочность при сжатии (МПа)		Прочность при изгибе (МПа)		Водопоглощение не менее (%)	
		ГОСТ	Факт	ГОСТ	Факт	ГОСТ	Факт	ГОСТ	Факт	ГОСТ	Факт	ГОСТ	Факт	ГОСТ	Факт	ГОСТ	Факт
1.Керамический кирпич (состав %: глина 70, буровой шлам 30)	1	250±4	249	120±3	120	65±2	64	±3	-	±3	-		18,6		2,83	6	12,63
	2		248		120		64		-		-		19,2		2,91		11,91
	3		249		129		65		-		-		19,5		2,88		12,35
	4		249		120		64		-		-		20,1		2,94		12,19
	5		249		129		64		-		-		20,0		2,91		11,74
2.Керамический кирпич (состав %: глина 70, буровой шлам 30, стеклобой 5)	1	250±4	249	120±3	120	65±2	64	±3	-	±3	-		18,6		2,83	6	12,63
	2		248		120		64		-		-		19,2		2,91		11,91
	3		249		129		65		-		-		19,5		2,88		12,35
	4		249		120		64		-		-		20,1		2,94		12,19
	5		249		129		64		-		-		20,0		2,91		11,74

**Заключение:** Результаты испытания керамического кирпича с применением добавки в виде бурового шлама и стеклобоя в данном протоколе свидетельствуют о том, что испытанные образцы соответствуют требованиям ГОСТ 530-2012.

Начальник испытательной лаборатории \_\_\_\_\_

Аспирант ОГУ \_\_\_\_\_



г. Оренбург Искужиев Р.Т.

Свидетельство №1861 Дубинецкий В.В.

Выдано ФБУ «ОЦСМ» 29.12.16 г.