



**КЫРГЫЗСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
СТРОИТЕЛЬСТВА, ТРАНСПОРТА И АРХИТЕКТУРЫ
им. Н. ИСАНОВА**

**КЫРГЫЗСКО-РОССИЙСКИЙ СЛАВЯНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Б.Н. ЕЛЬЦИНА**

Диссертационный совет Д 05.17.553

На правах рукописи

УДК 666.712(575.2)(043.3)

САРДАРБЕКОВА ЭЛЬМИРА КАРАГУЛОВНА

**РАЗРАБОТКА ЭНЕРГО- И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ
ТЕХНОЛОГИИ СТЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ
ИЗ МЕСТНОГО СЫРЬЯ**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

Диссертация на соискание ученой степени

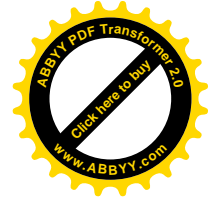
кандидата технических наук

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор

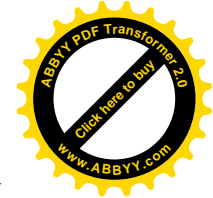
Мавлянов А.С.

Бишкек – 2018



ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
Глава 1. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ СТЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОВЫШЕННОГО КАЧЕСТВА	11
1.1. Способы активации свойств сырьевых смесей из местных глинистых пород	11
1.2. Анализ отечественной и зарубежной ресурсосберегающих технологий производства стеновой керамики	22
1.3. Исследование коагуляционных структур формовочных масс на основе многокомпонентных шихт	27
1.4. Физико-химические процессы формирования структуры керамических материалов в процессе сушки и обжига	32
Заключение по главе 1	42
Глава 2. ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	44
2.1. Характеристики сырьевых материалов, используемых в работе	44
2.2. Методики проведения исследований свойств сырья, керамических масс и изделий	52
2.3. Методика подготовки сырья для приготовления керамических масс	60
Заключение по главе 2	62
Глава 3. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ КОМПЛЕКСНО АКТИВИРОВАННЫХ ФОРМОВОЧНЫХ ЗОЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАСС	63



3.1. Влияние механической активации на основные свойства сырьевых материалов и подбор оптимального состава	63
3.1.1. Обоснование выбора аппарата для механической активации сырья	63
3.1.2. Влияние механической активации на гранулометрический состав и технологические свойства глинистого сырья	65
3.1.3. Исследование влияния механической активации сырья на процессы спекания керамического материала	69
3.1.4. Оптимизация процесса спекания керамического черепка из механоактивированных смесей методом экспериментально-статистического моделирования	77
3.2. Влияние комплексной активации глинозольных смесей на основные свойства.	82
3.2.1. Определение пластической прочности масс	87
3.2.2. Исследование реологических свойств керамических масс различных составов	90
3.2.3. Зависимость физико-механических свойств образцов из исходных и комплексно активированных сырьевых смесей от их составляющих и температуры обжига	98
3.3. Разработка оптимального режима обжига	105
Заключение по главе 3	116
Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНО АКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ И РАЗРАБОТКА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЕГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ	118
4.1. Исследование физико-химических процессов структурообразования золокерамического черепка из разработанных составов	118
4.2. Разработка технологической схемы стеновой керамики с	



использованием комплексной активации глинозольного сырья.	126
4.3. Свойства керамического кирпича из комплексно активированных глинозольных смесей	129
Заключение по главе 4	132
Глава 5 ВНЕДРЕНИЕ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЯЕМОЙ ТЕХНОЛОГИИ	133
5.1 Оценка снижения факторов экономической эффективности при использовании техногенного сырья в производстве керамических материалов	133
5.2. Полупромышленные испытания	135
5.3. Техничко-экономические показатели эффективности производства керамического кирпича с золой	137
Заключение по главе 5	139
ВЫВОДЫ	140
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	142
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	
Технологический регламент технологии производства керамического кирпича	
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	
Акт внедрения № 1	
Акт внедрения № 2	
Акт внедрения № 3	



ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

ДТА	— дифференциально-термический анализ
Зола БТЭЦ	— зола Бишкекской ТЭЦ
КА	— комплексная активация – механическая активация с последующей обработкой ПАВ (ПО-ПБ-7 – 0,1%)
K_c	— коэффициент чувствительности
МА	— механическая активация
ПО-ПБ-7	— пластифицирующая добавка – нафтенат натрия
СМА	— суглинок месторождения Аджидар
СМБ	— суглинок месторождения Баш-Карасуу
СМТ	— суглинок месторождения Токмок
ТГ	— термогравиметрический анализ
ε_0	— упругая деформация, мк
ε_2	— эластическая деформация, мк
$^{\circ}\text{C}$	— градус стоградусной шкалы Цельсия
Å	— Ангстрем (внесистемная единица длины: $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$)
$d\varepsilon'/d\tau$	— градиент скорости деформации, $10^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$
$G_{вл}$	— количество испаряемой влаги, приходящееся на 1 м^2 активной поверхности $\text{кг}/\text{м}^2$
P_m	— пластическая прочность, МПа
$R_{сж}$	— предел прочности при сжатии, МПа
$t_{доп.}$	— максимально допустимый перепад температур между поверхностью и центром степки изделия
$t_{обж}$	— температура обжига, $^{\circ}\text{C}$
W	— водопоглощение, %
$W_{онт}$	— формовочная влажность, %
τ	— время при фиксированных значениях нагрузки, сек.



$\tau_1 \dots \tau_4$ — периоды нагрева, час.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Принятая в Кыргызстане Государственная программа «Доступное жилье в Кыргызской Республике (КР)» на 2012 - 2020 гг. включает мероприятия по оснащению строительства стеновыми материалами, к которым относится керамический кирпич.

Производство керамического кирпича характеризуется большим расходом глинистого сырья и технологического топлива, затраты на которое составляют более 25%.

Заводы по производству кирпича в республике работают на лессовидных суглинках, относящихся к типу низкосортного отощенного сырья, получение качественной строительной керамики из которого требует новых подходов к технологии его переработки.

В Кыргызстане имеются многотоннажные отходы зол ТЭЦ свыше (1,6 млн.т.), которые могут служить модифицирующим компонентом при условии совместной комплексной активации сырьевых смесей.

В связи с вышеизложенным разработка энергоресурсосберегающей технологии для получения кирпича с применением активированных смесей из суглинков с золой и пластифицирующих добавок, обеспечивающих улучшение технико-эксплуатационных свойств материала, является актуальной.

Связь темы диссертации с крупными научными программами (проектами) и основными научно-исследовательскими работами. Работа выполнена в рамках «Государственной комплексной программы развития науки и техники, новых технологий КР (раздел «Строительство и стройиндустрия») по плановой научно-исследовательской тематике кафедры «Экспертиза и управление недвижимостью» КРСУ им. Б.Н. Ельцина.

Цель работы. Разработка энергоресурсосберегающей технологии и состава новой сырьевой смеси для производства керамического кирпича на основе активированных формовочных масс из лессовидных суглинков, зол



Бишкекской ТЭЦ и пластифицирующих добавок в активаторах нового типа с улучшенными техническими характеристиками.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- исследовать химико-минералогический состав и свойства сырьевых материалов;
- выявить влияние механической активации на технологические и обжиговые свойства лессовидных суглинков;
- оптимизировать процесс спекания керамического черепка из механоактивированных смесей методом экспериментально-статистического моделирования;
- установить особенности реологических и технологических параметров комплексно активированных глинозольных сырьевых смесей;
- определить основные свойства керамического черепка на основе комплексно активированного глинозольного сырья;
- обосновать основные закономерности процессов структурообразования керамического кирпича из комплексно активированных глинозольных масс;
- разработать работоспособную ресурсосберегающую технологию для получения нового стенового материала на основе комплексно активированного глинозольного сырья, апробировать ее в промышленных условиях и дать экономическую оценку результатов работы.

Научная новизна.

- Разработана ресурсосберегающая технология производства керамического кирпича на основе нового состава из лессовидных суглинков, зол БТЭЦ и модифицирующей добавки с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами.
- Впервые выявлены закономерности влияния механической и комплексной активации на структурно-механические, технологические свойства новых сырьевых смесей и физико-механические свойства керамического кирпича на их основе. Научная новизна выявленных



закономерностей подтверждена патентом КР №1701 (20130106.1) от 4.12.2013 г.

г. «Способ получения керамической массы».

- Впервые научно обоснованы способы управления фазообразованием и структурой строительной керамики улучшенного качества из комплексно активированных глинозольных сырьевых смесей.

Практическая значимость полученных результатов:

Обоснована эффективность технологического передела комплексной активации в активаторах нового типа, обеспечивающая повышение свойств низкокачественного сырья.

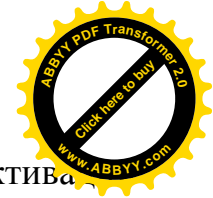
Разработанные составы комплексно активированных новых сырьевых смесей, содержащих 45-60% золы БТЭЦ, 55-40% лессовидного суглинка и 0,1% пластифицирующей добавки для производства керамического кирпича пластического формования, позволяют получить высолостойкий кирпич марки М125-150, морозостойкостью F25 при одновременном снижении расхода технологического топлива.

Разработанный технологический регламент энергоресурсосберегающей технологии нового керамического кирпича способствует снижению энергозатрат и расширению сырьевой базы для керамического производства в КР, а также решаются экологические вопросы утилизации и очистки окружающей среды за счет использования местных отходов промышленности.

Результаты, полученные в работе, реализованы на предприятиях ОсОО «Беловодский кирпичный завод» («БКЗ»), ОсОО «Нурзат Техстрой» (г. Бишкек) в промышленных условиях и использованы в учебном процессе при проведении лекций и практических занятий по дисциплине «Материаловедение» направлений «Строительство» и «Техносферная безопасность».

Экономический эффект от применения предложенной технологии керамического кирпича по сравнению с существующей (ОсОО «БКЗ») составляет 698 900 сом при условии выпуска 1000 000 шт. усл. кирпича.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:



- Результаты работы о целесообразности комплексной активации низкокачественного высококарбонатного глинистого сырья для производства кирпича с улучшенными строительно-техническими характеристиками с использованием активаторов нового типа.

- Научно обоснованные оптимальные комплексно активированные новые составы сырьевых шихт для производства керамического кирпича с повышенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.

- Фазообразование и структура строительной керамики из модифицированных комплексно активированных глинозольных сырьевых смесей.

- Разработанная ресурсо- и энергосберегающая технология нового стенового материала на основе комплексно активированных модифицированных составов.

- Результаты испытаний опытно-промышленной апробации золокерамического кирпича и технико-экономическая эффективность разработанной технологии.

Личный вклад соискателя.

Научная идея, цель и задачи исследований, методики исследований, а также формулировка и разработка всех положений, определяющих научную новизну и практическую значимость сформулированы совместно с научным руководителем.

Автором лично проведены экспериментальные и промышленные исследования, статистическая обработка, анализ и обобщение полученных результатов, формулировка выводов и заключения, оформление статей и заявок на выдачу патентов на изобретение, внедрение в учебный процесс.

Апробация результатов диссертации.

Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались: на ежегодных научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава Кыргызско-



Российского Славянского Университета им. Б.Н. Ельцина (2005-2014 гг.) международном семинаре «Проблемы моделирования и развития технологии получения керамики». Бишкек, МНТЦ, КРСУ, 2005 г.; международной научно-практической конференции «Архитектура, строительство и дизайн стран Центральной Азии в начале 10-х гг. нового тысячелетия» г. Бишкек, КРСУ, 2011 г.; международной научно-практической конференции «Строительное образование и наука», посвященной 60-летию системы высшего инженерно-строительного образования Кыргызстана, г. Бишкек, КГУСТА, 2014 г.; международной научно-практической конференции «Применение современных методов в анализе и исследовании веществ и материалов», Республика Таджикистан, г. Душанбе, 2017 г. и на ежегодных региональных конференциях молодых ученых (2010-2017 гг.).

Полнота отражения результатов диссертации в публикациях. Основные положения диссертационной работы представлены в 10 научных трудах, из них 7 опубликованы в рецензируемых научных изданиях, утвержденных президиумом ВАК Кыргызской Республики, а также получены 2 патента КР на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованной литературы и приложений. Полный объем работы составляет 157 страниц и содержит 34 рисунка, 23 таблицы, список использованных источников из 144 наименований на 16 страницах, а также приложения на 23 страницах.



ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ СТЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОВЫШЕННОГО КАЧЕСТВА

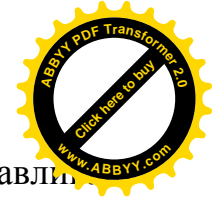
1.1. Способы активации свойств сырьевых смесей из местных глинистых пород

Основным сырьем для производства керамического кирпича в Кыргызской Республике являются лессовидные суглинки. [1,2].

Химико-минералогический состав лессовидных суглинков Кыргызстана в большинстве своем характеризуется высоким содержанием SiO_2 (50-60%) и низким содержанием глинозема Al_2O_3 – от 11 до 16%, что относит их к малопластичным и легкоплавким глинистым материалам. Содержание карбонатов ($CaCO_3$, $MgCO_3 \cdot CaCO_3$) колеблется в пределах от 15 до 30%. Оксиды кальция и магния встречаются, в основном, в виде кальцита и доломита, которые и обуславливают отличительную особенность кирпичных глин, активно участвующих в формировании пористого обожженного кирпича и образовании вторичной структуры. [1] По степени чувствительности к сушке суглинистое сырье относят к высокочувствительным, что приводит к образованию трещин, увеличению брака на предприятиях и снижению качества кирпича.

В лессовых суглинках преобладают пылеватые фракции 0,01-0,05 мм (около 50%), что характерно для лессов Средней Азии, содержание глинистых – $< 0,005$ оставляет около 10-20%, вследствие чего связность таких материалов незначительна и использование их в производстве строительной керамики сопряжено с большими трудностями [3]

В большинстве своем суглинки являются малопластичными, неспекающимися, карбонизированными, засоленными, с малым количеством



глинистых и значительным содержанием пылеватых частиц, что обуславливает неудовлетворительные технологические свойства сырья. Полученные на их основе керамические изделия обладают неудовлетворительной трещиностойкостью, низкой прочностью, морозостойкостью и повышенной склонностью к высолообразованию.

Применение низкопластичного глинистого сырья в производстве стеновой керамики высокого качества становится возможным за счет введения добавок, регулирующих свойства формовочных смесей и свойства готового черепка.

Многочисленные исследования показали, что качество кирпича улучшается при использовании в качестве добавки к сырьевой смеси добавок-отощителей в виде шамота, зол, шлаков, золошлаковых смесей [4-15] и отходов угледобычи [4, 16-22] ПАВ [3,15,23-25] или добавок-пластификаторов в виде легкоплавких пластичных и бентонитовых глин к лессовидным суглинкам [15,26].

Для качественного формования изделий, при любом способе производства, необходимо обеспечить качественную *подготовку глинистого сырья* – массоприготовление. Основные задачи этого технологического передела – разрушение природной структуры глинистого сырья, его дезагрегирование, удаление (измельчение) вредных примесей [27] и равномерное развитие вокруг глинистых частиц гидратных оболочек, необходимых для получения прочных связей между отдельными глинистыми частицами при дальнейшей обработке: сушке, обжиге, т.е. для упрочнения керамического полуфабриката.

Керамический кирпич производится тремя способами: экструзионным (пластичным, полужестким и жестким) формованием, полусухим прессованием.

Экструзионным способом могут быть отформованы изделия из пластической, полужесткой и жесткой глиномасс, при этом влажность формируемой массы и давление прессования должны быть различными.



Пластический – наиболее распространенный способ формования. В производстве изделий строительной керамики пластический способ применяют для изготовления кирпича путем продавливания массы через мундштук, основанный на явлении пластической деформации керамической массы под воздействием внешних сил. Непременным условием пластического формования изделий является использование достаточно вязких масс, у которых сумма сил внутреннего сцепления (когезия) больше сил сцепления с рабочей поверхностью формующего оборудования (адгезия), а коэффициент внутреннего трения больше коэффициента внешнего трения. [28] Пластическое формование кирпича, из глиномассы с влажностью от 19-22% производится на шнековом горизонтальном вакуумном прессе под давлением от 1,6-2,0 МПа. Полужесткое формование обеспечивает соблюдение заданных геометрических форм в процессе производства изделий из глиномассы с влажностью от 16-19% под давлением прессования от 2,5-4 МПа. Влажность глиномассы при жестком формовании должна быть от 12-15%, давление прессования от 5-10 МПа.

Полусухой способ производства кирпича предусматривает формование изделий из масс с влажностью 7–10% путем уплотнения пресс-порошков на прессах. Формуемость пресс-порошков определяет их способность равномерно заполнять формы различной конфигурации. Она зависит от зернового состава, формы зерен, их плотности, шероховатости поверхности, а также соотношения пластичных и непластичных компонентов. [15,28-29]

Несмотря на более совершенную кристаллизационную структуру керамики жесткого формования и полусухого прессования, на данном этапе в Кыргызстане предпочтение отдается пластическому формованию при изготовлении керамического кирпича. При пластическом способе производства возможна реализация простой и экономичной технологической схемы, исключая промежуточную сушку глин. [30] Однако пластический способ требует использования формовочных масс с определенным комплексом реологических и структурно-механических свойств, что в ряде случаев является непреодолимым препятствием для использования формовочных систем, не



обладающих достаточной пластичностью. Поэтому структурообразование глинистых дисперсных системах может быть описано с позиций физико-химической механики дисперсных структур. [23-25, 29-37].

Процессы направленного структурообразования в таких системах возможны лишь в условиях непрерывного разрушения структур с обратимыми (по прочности) контактами между частицами дисперсной фазы [38]. Изменение энергетического состояния вещества при этом принято называть *активацией*.

Способы активации глинистого сырья в технологии керамики в зависимости от характера воздействия подразделяют на физический (подогрев, вакуумирование, ультразвуковая обработка и др.), естественный (вылеживание, вымораживание), механический (дробление, помол, истирание и др.), химический [30,38-43], биологический и комплексный [27,29, 44-46].

К физической и естественной обработке относится *подогрев массы*. В глиносмесителе осуществляют паро- или газопрогрев глиномассы при температуре 50-80°C через систему нагревательных трубок, что облегчает работу головки пресса и подготавливает отформованное изделие - сырец к более быстрой сушке. Применение пара значительно улучшает формовочные свойства глины, уменьшает свилеобразование. В результате достигается более равномерное увлажнение формовочной массы, увеличение производительности пресса, следовательно, достигается сокращение расхода электроэнергии на формование изделий [15, 28, 29, 47]. Однако для удаления каменистых и карбонатных включений требуется дополнительная обработка в агрегатах-измельчителях.

Вакуумирование. При формовании керамического кирпича и камней используют пресса с вакуум-камерой, в которой создается разрежение порядка 600-740 мм рт. ст. При вакуумировании уменьшается на 1-2% влажность глиномассы и на 2,5-3,5 % уменьшается усадка керамических изделий при сушке и обжиге [28]. Необходимо отметить, что при формовании более пластичных масс вакуумирование должно быть более глубоким.



К физическим способам активации можно отнести также методы, обработка дисперсий высоковольтным импульсным разрядом, магнитная обработка воды затворения [48], использование ультразвуковой обработки [49, 50], гидротермальная обработка [51,52] и др. Конечная цель любой активации – *разрушение природной структуры материала.*

Вымораживание глинистой породы обладает высокой технологической эффективностью. Сущность способа заключается в том, что разрыхленную породу замачивают и в таком состоянии подвергают примерно годовичному вылеживанию на открытом воздухе. [28]

Вылеживание является распространенным способом активации глинистого сырья, когда добытая летом глина складывается в бурты шириной 1,5-2,0 м, высотой 0,75-1,00 м и заливается водой. В течение 3-4 лет глина подвергается воздействию природных факторов, включая замораживание и оттаивание, увлажнение и высушивание. Изменение структуры природного сырья и его реологических свойств при этом происходит за счет адсорбционного понижения прочности. В результате этого процесса улучшаются формовочные и сушильные свойства глины и снижается брак при формовании, сушке и обжиге изделий. [29]

Из химических методов активации глинистого сырья для улучшения реотехнологических свойств керамических паст часто применяют введение поверхностно-активных веществ (ПАВ), электролитов, пластификаторов.

Практический опыт химической активации суглинков с помощью ПАВ [14, 15, 30, 40-42, 53] показывает, что их использование улучшает не только реологические и сушильные свойства масс, но и качество обожженных изделий: марка кирпича повышается на 1-2 единицы. Кроме ПАВ в технологии широко используются электролиты [15, 28, 29, 54], например, жидкое стекло [12-14, 55], шламы газоочистки [13,14], побочные продукты лесохимии – кислоты жирные талловые омыленные [13], щелоче- и алюмосодержащие отходы [53, 56-58] кислотосодержащие добавки-отходы [53,59].



Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) [29,60], отх
нефтехимической [29,39,40,53] и металлообрабатывающей [53,61]
промышленности содержат 3-5 % эмульсии "вода-масло", водные растворы
органических продуктов с добавками эмульгаторов, ингибиторов коррозии,
легирующих и бактерицидных веществ. Использование СОЖ в керамическом
производстве возможно в качестве пластификаторов, регулирующих упруго-
пластические свойства керамической массы при формовании,
интенсификаторов процесса сушки.

Механоактивация или активация сырья измельчением – способ
интенсификации физико-химических процессов. В ее основе лежит изменение
реакционной способности твердых веществ под действием механических сил.
[62] Под измельчением понимают дробление частиц материала мелющими
телами и различают (по классификации Е.Г. Аввакумова) грубое (0.1...1мм),
среднее (0.01...0.1 мм) и тонкое (<0.01 мм) измельчение.

Для механической активации глинистого сырья применяются следующие
виды аппаратов-активаторов: ударно-стирающего действия (шаровые и
вибрационные мельницы); стирающего действия (валковые и роликовые
мельницы, виброистиратели); ударного действия (дезинтеграторы,
центробежно-ударные мельницы).

Измельчение материала в шаровой мельнице происходит при помощи
мелющих тел – шаров. При вращении барабана мельницы шары перемещаются
и измельчают материал ударами, раздавливанием или истиранием. Как
показано на рис. 1, *a* единственной силой, посредством которой
осуществляется процесс измельчения, является гравитация при ускорении
свободного падения (1g), что ограничивает эффективность работы мельницы.
Потому что при высоких скоростях вращения центробежная сила вынуждает
мелющие тела (шары) постоянно прижиматься к внутренней поверхности
барабана мельницы и измельчение прекращается. [62]

Аппараты стирающего действия (вальцы) представляют собой
устройства, в которых два цилиндрических барабана вращаются навстречу друг

другу. Измельчение материала происходит под действием истирания и раздавливания между движущимися мелющими телами (рис. 1, б). Недостатком такого измельчителя является измельчение частиц только в местах работы мелющих тел. На рис. 1, б схематично выделены зоны непрямоугольного истирания частиц.

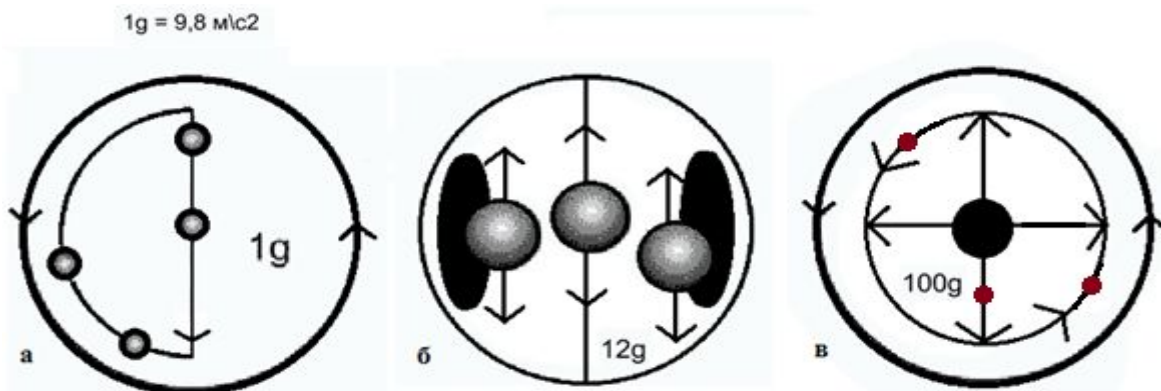
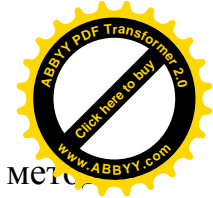


Рис. 1. Схемы движения мелющих тел и частиц при помоле в различных аппаратах-активаторах: а – шаровая мельница; б – виброистиратель; в – центробежно-ударная мельница. [63]

В центробежно-ударной мельнице била в виде лопаток закреплены на диске ротора (рис.1, в). Отбойные ребристые плиты посредством механизма регулирования подводятся близко к билам ротора. Измельчение-активация в таком агрегате происходит в результате удара частиц, отброшенных лопатками ротора на отбойные плиты. Эффективность работы ударно-центробежных мельниц как активаторов в литературе не освещена, но их применение в керамическом производстве позволяет предполагать, что с их помощью достигается высокая тонкость измельчения и, следовательно, высокая химическая активность порошков. [62]

Трудами таких ученых как В. В. Болдырев, П. А. Ребиндер, Б.В. Дерягин, Аввакумов, Н. А. Кротов, В.Д. Кузнецов, А.Н. Фрумкин, Г.И. Стороженко, Л.Н. Тацки и др., было положено начало созданию современного научного направления в области изучения и использования тонкодисперсных систем и физико-химических процессов, обусловленных диспергированием.



Основной теоретической предпосылкой для использования метода механической активации является положение о том, что вещества в тонкодисперсном состоянии, характеризуются не совсем обычными свойствами: [62-73] они становятся более химически активными, плавятся при более низких температурах, лучше спекаются, дают более прочные спеки и т. д.

Исследования авторов, изучавших влияние механоактивации при пластическом формовании керамических масс позволяют заключить, что при этом происходит: снижение чувствительности глиномассы к сушке, снижению термического расширения и резкому увеличению огневой усадки, а также увеличению механической прочности [3, 64-70], изменение коллоидно-химических свойств поровой составляющей пылеватых суглинков [64,65,67]; влияние механоактивации тем выше, чем меньше в сырье глинистой фракции [66, 72].

Известно также, что чем выше дисперсность, тем больше водозатворяемость, пластичность и воздушная усадка. Увеличение пелитовой фракции (менее 0,01 мм и мельче), обогащающие глины плавнями, способствует понижению температуры спекания [3].

Достижение частицами активированного вещества размеров, соизмеримых с размерами элементарной ячейки, приводит к значительному изменению его физико-химических свойств, проявляющихся, например, в аморфизации кристаллической решетки, повышении растворимости, химической активности [64]. Кроме того, образуются конгломераты по типу «оболочка-ядро». В качестве ядер выступают частицы кварца, а оболочки вокруг них образованы чешуйками глинистых минералов, полевыми шпатами и железистыми компонентами [65].

Пластическое деформирование при измельчении приводит к изменению кристаллической структуры кварца и кальцита. Кварц из кристаллического становится аморфным. [66]

Учеными [67] были внедрены разработанные технологии, включающие МА сырья, на следующих заводах: Зимогорьевский кирпичный завод, где

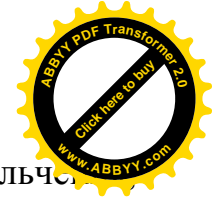


используются метаморфизированные глинистые сланцы, улучшил качество продукции за счет новой технологии, и перешел на выпуск трубного и лицевого кирпича марок 125 и 200; на Лебединском заводе строительных материалов, использующий малопластичные запесоченные суглинки, по новой разработанной технологии производства марка эффективного кирпича возросла с М50-75 до М125, за счет МА 20% местного суглинка и 10% пластифицирующей добавки; на Сумском заводе строительных материалов, который использует умеренно-пластичные монтмориллонитосодержащие суглинки высокочувствительные к сушке и выпускает кирпич марки «75», осуществлена опытно-промышленная проверка новой технологии с низкотемпературной дегидратацией и МА 50% шихты.

Е.Г. Аввакумов считает, что при МА смеси обеспечивается высокая однородность массы, активируются ее вяжущие составляющие. Обработка может проводиться при влажности, необходимой для обжига, поэтому значительно сокращаются энергозатраты на сушку массы. За счет активации уменьшаются температура и продолжительность обжига. [68]

Основанные на механической активации технологии переработки, применяются не только для глинистого сырья, но и промышленных отходов. Наибольший эффект достигается при изменении физико-химических свойств сырья [27, 38, 51, 72-76] вследствие разрушения структуры природных агломератов.

Для получения керамического кирпича с улучшенными сушильными и физико-механическими характеристиками казахстанские ученые [77] в глинистое сырье вводили эффективные механоактивированные добавки - шлак и уголь. Как показали результаты, у образцов из составов (лессовидный суглинок 80,0–85,0%; механоактивированная композиционная добавка 15,0–20,0%) с повышением содержания механоактивированного шлака и угля за счет уменьшения содержания лессовидного суглинка наблюдается увеличение прочности при сжатии и изгибе, а также морозостойкости.



Исследования показали [20], что оптимальная степень измельчения достигается при помоле 67% вскрышных пород, образующихся при добыче каолина, 28% терриконигов совместно с 5% красного шлама Николаевского глиноземного завода (Украина). Однако, отходы угледобычи, представленные крупным щебнем и песком, необходимо дополнительно подвергать измельчению в шахтной мельнице до полного прохождения через сито № 1,25, а совместная активация вскрыши с красным шламом составляет 0,5 часа.

Юрьевым И.Ю. и др. [78] выявлено положительное влияние диспергированных золошлаковых отходов ТЭС на технологические характеристики сырца, а также готовых изделий. Введение в шихту диспергированной золы, служащей отощителем для глин, приводит к уменьшению усадочной деформации керамического изделия, а также расширяет интервал спекания. Однако в работе использовалась пластичная глина, а также оптимальное время механической активации, необходимое для измельчения золы составляет 4 часа.

Кафедрой химической технологии силикатных материалов Московского института коммунального хозяйства и строительства были проведены обширные исследования по разработке технологии с использованием золы-унос ТЭС [79]. За основу разработанной технологии был принят полусухой и шликерный способ формования. Особенность технологии заключается в совместном массоприготовлении глинистого сырья и золы. На Кучинском керамическом комбинате прошли испытания опытной партии керамического кирпича, полученной из массы: глина Лукошкинского карьера – 75%, зола-унос Люберецкой ТЭС – 25%. Необходимо отметить, что использованное сырье относится к светложгущимся тугоплавким глинам с числом пластичности более 20.

Юрьевым Н.Б. установлено [38], что совместное вибрационное воздействие на систему смешения дисперсных фаз, уплотнений систем и их деформации в период преимущественного коагуляционного структурообразования приводит к легкому разрушению крупных рыхлых



агрегатов с образованием более мелких и прочных. Разрушение крупных агрегатов влечет снижение вязкости и пластической прочности системы.

Также образованию агрегатов при диспергировании золы препятствуют [80] измельченные несгоревшие угольные частицы, которые требуют малой энергоемкости при измельчении золы, чем при измельчении шлаков и отходов угледобычи.

Авторами [81] запатентован способ изготовления керамических изделий, представляющий совместное измельчение глины 70% и золы 30% в течение 8 минут. В результате «принудительного динамического контакта» глины и золы адсорбционная и осмотическая влага глины вступают в реакцию ионного обмена с водорастворимыми солями золы, в результате чего происходит перевод части адсорбционной воды в капиллярную, тонкодисперсные глинистые частицы коагулируются. Все это способствует улучшению сушильных свойств, повышению трещиностойкости, сокращению сроков сушки, заготовок из высокочувствительных к сушке глин. Однако длительное время измельчения смеси может привести к удорожанию энергопотребления.

Анализ литературных источников свидетельствует о большом количестве исследований и разработок по механической активации глинистого сырья. Анализ приведенных примеров показывает, что механическая активация сырья увеличивает количество появляющегося расплава в процессе обжига, способствует получению изделий, с пониженной пористостью, что положительно сказывается на водопоглощении и морозостойкости изделий, также высокая дисперсность составляющих массы, однородность и гомогенность приводят к повышению прочности кирпичных изделий и стабилизации коэффициента усадки.

Однако улучшение свойств низкокачественного суглинка способом комплексной активации при совместном модифицировании глинозольных масс и пластифицирующих добавок не рассматривалось и представляет значительный теоретический и практический интерес.



1.2. Анализ отечественной и зарубежной ресурсосберегающих технологий производства стеновой керамики

В основе ресурсосберегающих технологий стеновой керамики лежит использование отходов промышленности, отличающихся большим разнообразием свойств и по-разному влияющих на качество продукции на их основе.

Источниками различных отходов являются тепловая энергетика и топливная промышленность (золы и шлаки), угледобыча и углеобогащение (пустые породы, угольный шлам, хвосты флотации); горно-добывающие отрасли (вскрышные и попутно-добываемые породы); черная и цветная металлургия (доменные, ферросплавные, ферриткальциевые, ваграночные шлаки, сталеплавильные шлаки, нефелиновые, красные шламы, продукты обогащения руд); химическая промышленность (железистые, известь- и гипсосодержащие отходы, соле- и гидроксидсодержащие шламы, фосфорные шлаки, пиритные огарки); промышленность строительных материалов (керамический и стеклянный бой, переработки асбестовых, тальковых и других руд, отходы от пиления и обработки камня и металла), лесная и деревообрабатывающая промышленность (опилки, лигнин) и др. [53]

В производстве строительных материалов наибольшее значение имеют минеральные отходы. Так, на территории Кыргызской Республики в отвалах и хранилищах накопилось около 100 млн.т. различных отходов [82], что резко обострило экологическую обстановку. Поэтому проблема утилизации приобретает особую актуальность.

Среди промышленных отходов ценным и распространенным



минеральным сырьем для керамического производства являются отходы горнодобывающей промышленности. Так, отходы добычи и обогащения углей могут применяться как топливные и отошающие компоненты шихты [16-22].

Столбоушкиным А.Ю. с соавторами разработана ресурсосберегающая технология переработки отходов углеобогащительных фабрик и предприятий по обогащению железных руд [83-84]. Полученные, в результате разделения отходов на фракции, тонкодисперсная малоуглеродистая часть отходов углеобогащения и шламистая силикатная часть отходов обогащения железных руд могут быть использованы в качестве основного компонента (до 70... 80 мас. %) для производства кирпича [83].

Из обширного класса отходов металлургической промышленности перспективны для применения в производстве строительной керамики ферриткальциевые, ватержакетные и ваграночные шлаки, бокситовый шлам и т.д. Эффективность применения ваграночных шлаков в керамическом производстве подчеркивалась в работах А.С. Мавлянова [85,86]. Введение гранулированного ваграночного шлака в шихту уменьшает формовочную влажность, снижает температуру обжига.

В химической промышленности образуются многочисленные отходы, которые в свою очередь, находят применение в производстве строительных материалов [30, 39-42, 56-61, 77-91]. Например, отходы алюминиевого производства [56-58, 92], отходы нефтедобычи [39,40], отходы серной кислоты – пиритные огарки [57], отходы производства соли – минеральные шламы [41] и др.

Интерес представляет механическая активация отходов металлообрабатывающего производства для получения качественного керамического материала [60, 61]. Разработана технология металлоармированного кирпича с введением стеклобоя методом полусухого прессования. Введение 2,5% структурирующей добавки увеличивает марку кирпича с М100 на М150-200 [61]. Однако керамический кирпич, полученный полусухим прессованием в Кыргызстане выпускают единичные заводы, а также



металлообрабатывающего производства в промышленных масштабах у нас имеется.

Среди огромного количества различных техногенных продуктов, используемых с целью ресурсо- и энергосбережения в керамическом производстве наиболее перспективным как с точки зрения минералогического состава, так и по объему накопления представляют золы и золошлаковые отходы энергетического комплекса. В Кыргызстане, как и в ряде стран ближнего и дальнего зарубежья самыми многотоннажными являются отходы от сжигания топлива, которые могут быть сокращены и в дальнейшем ликвидированы только при рациональном их использовании в производстве строительных материалов, в том числе керамическом производстве.

Уровень утилизации (ЗШО) в Кыргызстане и России составляет около 4–5 %; в ряде развитых стран – около 50, во Франции и Германии – 70, в США – от 17 до 21%, в Японии – около 42%. Наиболее качественно вопрос утилизации ЗШО решается в Финляндии – около 90 % их текущего выхода. В этих странах применяются в основном сухие золы и проводится государственная политика, стимулирующая их использование. Так, в Польше резко повышена цена на землю под золоотвалы, поэтому ТЭЦ доплачивают потребителям с целью снизить собственные затраты на складирование отходов. В Китае золы доставляются потребителям бесплатно, а в Болгарии сама зола бесплатна. В Великобритании действуют пять региональных центров по сбыту зол. [93]

Известны также работы, выполненные за рубежом по получению стеновых изделий на основе золы-уноса с добавками шлака, кварцевого песка, бентонитовых глин, растворимого стекла и т.д. Так, в университете штата Западная Виргиния (США) разработан процесс изготовления керамических изделий из золы-уноса методом полусухого прессования с прочностью на сжатие до 13,6 МПа. В штате Северная Дакота разработана технология изготовления кирпича из смесей, содержащих от 55 до 73% золы бурых углей [94]. В Австралии [95] запатентован способ изготовления кирпича, состоящий из 100% золы-уноса с прочностью на сжатие более 40 МПа. Использование данной



технологии позволяет получить высококачественный кирпич пониженной плотности, без высолов и трещин, а также обеспечивает экономию в топливе до 25% при производстве. Недостатком данного способа является повышенная температура обжига 1000-1030 °С, а также дефицитные и дорогостоящие для Кыргызстана добавки.

Португальскими учеными из университета Нова-де-Лиссабон [96] получены опытные образцы, обожженные при температуре обжига 900 °С, повышенной плотности и прочности на сжатие, без высолов, при добавлении 20% золы-уноса в керамическую массу.

В Чехии вследствие истощения запасов природного глинистого сырья происходит постепенное освоение техногенных месторождений. Так, зола-унос теплоэлектростанции в г. Детмаравичи стала основным сырьем для производства керамической черепицы полусухого прессования [97].

Сотрудниками Лаборатория Экологических Технологий (ЛТА) Федерального Ун-та штата Паранб (Бразилия), созданная для разработки методов утилизации промышленных отходов, рассмотрена принципиальная возможность утилизации промышленных отходов для производства строительной керамики. Промышленные отходы: завода черной металлургии (шлак), машиностроительного завода (горелая формовочная земля), гальванического завода (отход микросфер стекла), завода переплавки свинцовых аккумуляторов (соли нейтрализации кислоты) с использованием традиционного материала природной глины (10-25%) смешивали в заданных пропорциях влажностью 12-15%, прессовали образцы, сушили и обжигали при температуре обжига 1020 °С. [98]

Изготовление строительного кирпича из золы ТЭС не требует разработки глиняных карьеров, транспортировки сырья и его многомесячного содержания в запасниках [99].

По данным В.Н. Бурмистрова применение топливосодержащих добавок – зол ТЭС позволяет уменьшить расход кондиционного топлива, также позволяет улучшить прочность и морозостойкость кирпича [100].



В настоящее время использование золошлаковых отходов отражено в многочисленных исследованиях Абдрахимова В.З., Сайбулатова С.Ж. и др. [5-11]. Достоинство заключается в том, что в их составе содержатся как минеральные частицы, так и остатки несгоревшего угля, которые образуют готовый отощающе-выгорающий комплекс [5, 7,9, 11].

Комплексная технология по разработке и освоению производства керамических стеновых изделий была успешно внедрена на предприятии ОАО «Тольяттинский кирпичный завод». [6, 8] Золошлаковая смесь состояла из 70% среднedisперсной глины и 30% шлаковых включений, представленных стеклом в виде крупнозернистых гранул неправильной формы. Керамическая масса для изготовления кирпича методом пластического формования готовилась при влажности 18-22% . Из шихты получен эффективный кирпич марок М125-150. Условно-эффективные и рядовые изделия марок М100-175 получены из шихты состава: зола или золошлак 50%, глина 50%. Средняя плотность изделий колеблется от 1290 до 1880 кг/м³ в зависимости от состава и вида изделий. [6,8] Однако в этих работах использовалось качественное глинистое сырье.

В работе В.З. Абдрахимова с соавторами [11] обоснована возможность использования для производства керамического материала шлака от сжигания бурого угля Канско-Ачинского бассейна на Красноярской ТЭЦ-2. Получены теплоизоляционные и высокомарочные кирпичи без применения природных традиционных материалов с высокими физико-механическими показателями. Шлак Красноярской ТЭЦ-2 (используются бурые угли) имеет повышенные содержания оксидов железа, кальция и щелочей, что способствует спеканию керамических материалов при относительно невысоких температурах обжига.

Ряд работ Лоховой и др. [13-14] посвящен исследованиям керамического материала на основе высококальциевого золы-уноса с добавками микрокремнезема, модифицированного жидкого стекла, пыли газоочистки ферросплавов и т.д. Так, при обжиге 850...950 °С образцов на основе золы-уноса 65% и пыли газоочистки ферросплавов 35% происходит полное связывание опасных свободных оксидов кальция и магния в высокопрочные



долговечные минералы типа полевых шпатов и диопсида.

Введение вторичного сырья в состав масс для получения керамики делает производство ресурсосберегающим, менее дорогостоящим и способствует решению экологических проблем окружающей среды [87].

Причинами медленного освоения техногенного сырья, как показывает практика, являются нестабильность его свойств, недостаточная изученность как самого сырья, так и физико-химических процессов, протекающих в керамических массах при термической обработке.

Анализируя вышеизложенное можно отметить, что представляет интерес использование местного золошлакового материала в разработке ресурсо- и энергосберегающей технологии на основе местного глинистого сырья.

Для разработки таких технологий в керамическом производстве, включающих введение техногенных отходов, необходимо учитывать современные методы массоподготовки. Это касается физических способов воздействия на материал, механической и химической активации.

С применением методов механохимической активации могут быть реализованы технологические схемы с использованием вторичных минеральных ресурсов для производства стройматериалов, которые являются менее энергозатратными и более экологически чистыми. [65, 68, 70, 71, 78] Таким образом, для создания ресурсосберегающих технологий при производстве керамических изделий, необходимо осуществить не только глубокие исследования вещественного состава и технологических свойств техногенного сырья, но и управление структурой и свойствами керамических стеновых материалов на основе малопластичного неспекающегося природного сырья, а также использование экономически эффективных современных методов массоподготовки.

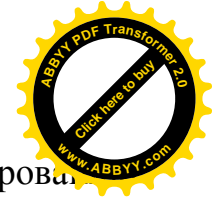
1.3. Исследование коагуляционных структур формовочных масс на основе многокомпонентных шихт



В технологическом процессе подготовки и переработки формовочной массы большое значение приобретают вопросы образования коагуляционных структур, представляющих собой коллоидные системы с жидкой средой. Коллоидная система обладает определенными механическими свойствами, характеризующимися следующими не зависящими друг от друга структурно-механическими константами: модулем быстрой (упругой) эластической деформации, модулем медленной эластической деформации, условным статистическим пределом текучести, наибольшей пластической вязкостью. Упруго-пластично-вязкие свойства коагуляционной структуры определяются также показателями – эластичностью, пластичностью, периодом истинной релаксации. Эти свойства связаны со структурой подобных систем, поэтому их называют структурно-механическими или реологическими свойствами.

Основополагающие исследования по реологии дисперсных систем приведены П.А. Ребиндером, С.И. Нечипоренко, Л.М. Толстым, В.И. Воларовичем, И.И. Круглицким, Ф.Л. Овчаренко.

П.А. Ребиндер утверждает [101], что образование изделий из строительной керамики связано с тремя типами структур: кристаллизационная, конденсационно-кристаллизационная и коагуляционная структуры. Кристаллизационная структура образована силами химических связей атомов, молекул или кристаллических сростков с их упорядоченным расположением. У конденсационно-кристаллизационной структуры связи между частицами образованы за счёт главных валентностей. Коагуляционной называется структура, образованная межмолекулярным сцеплением беспорядочно расположенных коллоидных частиц (в пасте или суспензии). Эти структуры возникают в результате взаимодействия между твердыми частицами (ванн-дер-ваальсовские, электростатические силы), полностью осуществляемые через разделяющие их прослойки жидкости. Особенностью коагуляционной структуры является тиксотропность, т.е. способность к обратимому восстановлению после механического разрушения.



Известны исследования [31-38,4257,65,84,85,100-102,] по формированию коагуляционных структур дисперсных материалов в различных средах и при различных воздействиях. Разработаны методы регулирования структурно-механических свойств дисперсных систем в областях ионного обмена [102], составления смесей различных сырьевых материалов [33-36,57,85,86,101,103], введения электролитов-минерализаторов [25,31], активационного диспергирования [31,65,102], химической обработки [30,31] и другие.

Известно, что увеличение дисперсности масс строительной керамики в общем случае снижает их эластичность и период релаксации и повышает пластичность [33,34,65]. В исследованиях Стороженко Г.И. [65] механическая активация Назаровского суглинка приводит к снижению эластичности керамической массы в на 25-30%, периода истинной релаксации практически в 2 раза и увеличению пластичности по Волоровичу в 3,2 раза за счет роста модулей упругости и эластичности, что свидетельствует об увеличении упруго-эластических свойств системы. Это происходит за счёт увеличения числа контактов на единицу объёма формовочной массы, что является следствием уменьшения размера частиц твёрдой фазы [31]. В целом, увеличение дисперсности сырья ухудшает формовочные свойства массы. Поэтому, для управления структурно-механическими свойствами формовочных масс рекомендовано [33] вводить в шихту глину с большим содержанием глинозема (Al_2O_3) типа огнеупорных глин или бентонитов [33,34,36] в качестве пластификаторов или ПАВ [30,31].

Так, авторами [31] было изучено влияние механохимической обработки на свойства формовочных масс. Активацию сырья проводили в лабораторной ролико-кольцевой вибромельнице (частота колебаний 930 мин). Было установлено, что с увеличением времени активации глинистого сырья с добавлением поливинилового спирта в качестве ПАВ, в формовочных массах наблюдается рост доли пластических деформаций, в основном, за счет снижения быстрых эластических. Также уменьшается время истинной релаксации. По мнению авторов, активирование с помощью ПАВ позволило



улучшить и другие характеристики формовочных масс: пластическая прочность повысилась более чем в 5 раз, в то время как после диспергирования сырья без добавок эта величина у формовочных масс увеличивается более чем в 2 раза.

Авторы считают [20], что активация суглинка, проведенная сухим помолотом в мельнице, загруженной цельпесками, за счет диспергации кремнеземных и деламинации глинистых частиц приводит к увеличению пластичности суглинка до 15 %.

Регулирование коагуляционных структур осуществляют также введением в глинистые смеси различных наполнителей, таких как, золы [103], песок [35,104], которые уменьшают межмолекулярное воздействие между глинистыми частицами, вследствие чего получают преобладающее развитие медленные эластические деформации.

Исследованиями Абдрахимова В.З. и др. [57] установлено, что при добавлении отощителей в виде шлака, пиритных огарков в монтмориллонитовую глину плавно снижается пластическая прочность структуры, что положительно сказывается на процессах их переработки. Кроме того, авторы утверждают, что изменение реологических свойств керамических масс путем добавления отощителей способствуют уменьшению процессов разрушения, происходящие во время формовки и сушки керамических изделий.

Авторами [104] изучалось влияние добавок в количестве 15-20%: волластонита, гранулированного доменного шлака Кузнецкого металлургического комбината, речного песка и осадка, образующегося при очистке речной воды на структурно-механические характеристики керамической массы на основе суглинка Камышенского месторождения Новосибирской области. Добавки к суглинку осадка и волластонита уменьшили период релаксации и увеличили медленные эластические деформации. Однако, добавки доменного шлака и кварцевого песка способствовали развитию упругих и снижению пластических деформаций.

Значительное влияние на структурно-реологические свойства керамических паст оказывает влажность. Автором [105] установлено, что с



увеличением влажности керамической массы на основе шлакового порошка глины на 1% (по сравнению с формовочной влажностью) пластическая вязкость, условные модуль деформации и статический предел текучести закономерно снижаются соответственно на 8-10%. Это объясняется уменьшением ван-дер-ваальсовых сил межмолекулярного притяжения вследствие развития сольватных слоев и появления в системе значительных количеств свободной воды, а также уменьшением капиллярных сил вследствие увеличения расстояний между частицами, что может привести к нарушению процесса формования и искажению структуры гранул.

Изменения технологических характеристик коагуляционной структуры глинистых паст улучшают их формовочные свойства вследствие их пластификации гелеобразными гидроксидами железа высокой дисперсности. При этом формовочная влажность снижается с 23 до 18% [106].

Как было сказано выше, введение отощителя облегчает развитие медленных эластических деформаций и в то же время сдерживает развитие пластических [34]. Авторы установили [107], что введение в керамические массы шлака в количестве 20-30 % и бентонита в количестве 5% позволяет получить наиболее прочную коагуляционную структуру с пластической прочностью 1,33-1,89 МПа.

Автором [35] был принят оптимальный состав шихты: суглинок 60%, барханный песок 20% и бентонит 20%, отличающийся более низкими значениями структурно-механических констант - модули быстрой и медленной эластической деформаций, условный статистический предел текучести и повышенными эластичностью и вязкостью в сравнении с чистым суглинком.

Таким образом, для повышения пластичности масс, определяющегося увеличением дисперсности и увеличением количества глинистого вещества может быть рекомендовано введение в шихту высокодисперсных глин с высоким содержанием глинозема или ПАВ; введение в шихту отощителей ослабляют силы межмолекулярного взаимодействия в керамической массе,



повышается эластичность и плавно снижается пластическая прочность структуры.

Несмотря на большое количество работ по изучению реологических свойств глинистых масс вопросы создания оптимальных коагуляционных структур на основе суглинков и золы совместно с пластификаторами не изучены, поэтому исследования структурно-механических свойств керамической массы на основе комплексно активированного глинозольного сырья представляет интерес.

1.4. Физико-химические процессы формирования структуры керамических материалов в процессе сушки и обжига

После формования важными переделами в производстве стеновой керамики являются *сушка* и *обжиг*. После сушки полуфабрикат керамических изделий имеет невысокую механическую прочность из-за наличия в массе влаги, количество которой зависит от способа производства, минерального состава массы и других факторов. Это затрудняет транспортирование изделий, кроме того, в процессе сушки происходит усадка изделий. Значительное уменьшение объема изделий при удалении из них влаги может привести к деформации или треску, а при быстром нагреве к взрывным разрушениям сырца. Поэтому перед обжигом изделия сушат на крытом цеху и в специальных сушильных устройствах. [15,28,29]

В процессе сушки происходят физико-механические, коллоидно-физические и биохимические изменения, во многом определяющие качество получаемой продукции. Доминирующее влияние на сушку отформованных изделий оказывает *влажность*.

В зависимости от величины и природы энергии связи, по П.А. Ребиндеру, различают три формы связанной воды с дисперсными системами: химическую, физико-химическую и физико-механическую.



Химическая связанная вода входит в состав кристаллической решетки и удаляется при температурах 450-500 °С, что характерно для процесса обжига. В процессе сушки химически связанная вода не удаляется. При этом образуется новая структура, в которую может входить вода.

Физико-химическая, или связанная влага испаряется во второй половине процесса сушки и не вызывает или вызывает незначительные изменения.

Физико-механическая вода содержится в макро- и микро-капиллярах керамических масс. Эта связь слабая и может быть удалена полностью при нагреве материала до 100-110°С.

Чем больше формовочная влажность, тем дольше продолжительность сушки. При сушке удаляется от 65 до 70% воды, содержащейся в формовочной массе [28]. Сушильные свойства глинистого сырья, такие как *воздушная усадка, чувствительность к сушке и теплопроводность* глины отражают изменения, которые происходят в глиняной массе при ее сушке [54].

Известно, что сушка керамического изделия-сырца пластического формования должна быть ступенчатой [3, 18]: мягкой – в период формирования структуры материала (происходит усадка и частицы сдвигаются одна относительно другой, нельзя форсировать сушку из-за опасности появления на изделии трещин) и интенсивной – после окончания этого процесса (усадка кончилась, сушку можно проводить быстро).

Режим сушки может быть условно разделен на три периода [3, 28, 108]: в I период материал прогревается от начальной температуры до температуры насыщенного воздуха (при данном влагосодержании); период II слабого подъема температуры и малого снижения влажности (*критическая влажность*) теплоносителя; период III значительного повышения температуры и снижения влагосодержания после прекращения усадки.

Учитывая, что период прогрева материала (I период) сравнительно невелик, его совмещают со II периодом, и тогда весь процесс сушки делят на период постоянной сушки и период падающей скорости сушки. [28] Так, во Вьетнаме, стране с влажным жарким климатом, период сушки керамического



сырца с формовочной влажностью до критической авторы рекомендуют проводить на площадке с использованием энергии солнечной радиации, а следующий период сушки – в искусственных сушилках.

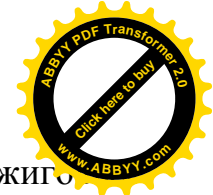
Объемное отношение усадочной воды к воде пор [109] условно названо коэффициентом чувствительности глин к сушке, характеризующий их трещиностойкость в этом процессе. Причиной возникновения трещин является неодинаковая величина усадки по сечению и по поверхности изделия, в результате чего на поверхности изделия или внутри него возникают напряжения. [54, 109]

Коэффициент чувствительности глин K_q к сушке по З.А. Носовой [109], если K_q менее единицы, то глина малочувствительна к сушке; если K_q близко 1,5, то глина – средней чувствительности; если K_q более 2, то глина весьма чувствительна при сушке и в изделиях легко дает трещины. Однако А.С. Беркман и И.Г. Мельникова показали, что глина с $K_q < 0,5$ также обнаруживает низкую трещиностойкость в сушке и должна быть отнесена к классу высокочувствительных [54].

По А.Ф. Чижскому [110] значения уменьшаются по мере отощения глины. Малочувствительные к сушке глины имеют $K_q = 0,46-1,2$; высокочувствительные глины 1,8-3,8.

Сушильные свойства, регулируются вводом различных добавочных материалов (отощающих, выгорающих и др.), изменяющих условия внутренней и внешней диффузии влаги.

Положительные результаты научных исследований, направленных на улучшение сушильных свойств керамических изделий, достигались путем ввода в керамические массы различных добавок (отощающие и др.) [5-22,35-37,52-61,77-81,83-100], введением электролитов [25,53], ПАВ [3,24,25] и обработкой в виде: механической активации [20,64,65,67,70-73,111-113], пароувлажнение и прогрева глин [15,28,29,47], вакуумирования [28]. Авторами [48] было установлено, что применение активированной воды (электрической и магнитной активации) для затворения керамических масс с последующим



пластическим формованием изделий вызывает изменение дообжиговых свойств, а именно: уменьшаются воздушная усадка и коэффициент чувствительности.

Дообжиговые свойства улучшаются при добавлении в керамическую шихту зол или золошлаковой смеси [5-14]: понижается формовочная влажность, происходит более равномерное распределение влаги в смеси. Сушильные свойства массы с добавкой золы улучшаются во всех случаях: воздушная усадка, коэффициент чувствительности к сушке уменьшаются, а теплопроводность увеличивается. Для каждой золы это отношение различное и определяется экспериментальным путем [7]. Изделия из сырьевой шихты на основе зол рационального состава можно в два раза быстрее сушить, чем изделия из обычной глины [7,85,86]. Это объясняется тем, что водоудерживающая способность золы значительно меньше, чем у глины. В общем случае с увеличением добавки золы средняя плотность керамического изделия уменьшается, от чего улучшаются технологические свойства, а его водопоглощение увеличивается. Изделия на основе глины и тонкодисперсной золы имеют, как правило, пониженную трещиноватость в сушке [7]. При этом зола играет роль как отощителя, так и выгорающей добавки.

Завершающей операцией в технологии производства керамических изделий является *обжиг*, определяющей качественные и эксплуатационные показатели готовой продукции: прочность, плотность, морозостойкость, цвет и т.п.

Обжиг, как процесс формирования керамического тела, обуславливается физико-химическими и физическими процессами, происходящими в изделиях, которые, в свою очередь, зависят от минералогического состава сырья, его структуры, характера и количества примесей, максимальной температуры обжига, скорости нагрева (охлаждения) и др. факторов.

В технологии керамики основным сырьевым материалом являются глинистые породы, роль которых в процессах формирования фазового состава



и структуры черепка является определяющей, так как все основные кристаллические фазы образуются на основе глинообразующих минералов.

Интенсивность и интервал протекания этих процессов зависят от химического и минералогического составов глин и содержания глинистых минералов. При нагревании до $120\text{--}180^{\circ}\text{C}$ из глин удаляется межпакетная вода. В интервале температур $150\text{--}800^{\circ}\text{C}$ из глинистых минералов удаляется химически связанная вода, т.е. происходит дегидратация. Наиболее интенсивное удаление этой воды, сопровождающееся разрушением их кристаллических решеток, происходит при температурах $540\text{--}560^{\circ}\text{C}$. Некоторая часть химически связанной воды сохраняется до более высоких температур. Полное разрушение структуры глинистых минералов происходит при температурах $800\text{--}900^{\circ}\text{C}$.

Одновременно с дегидратацией глинистых минералов происходит дегидратация и разложение примесей, содержащихся в глинах. При температурах $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$ разлагается гидроксид железа – гетит, наиболее часто встречающийся в глинах [3,15,83,92, 114]. При температурах $340\text{--}460^{\circ}\text{C}$ выгорают органические примеси. При температурах $850\text{--}950^{\circ}\text{C}$ происходит разложение кальцита.

Дегидратация глин сопровождается образованием аморфизированных продуктов в виде кремнезема, глинозема и метакаолинита [28, 54, 114]. При этом аморфные продукты разложения представляют собой не просто механическую, а тонко дисперсную смесь глинозема и кремнезема с взаимным проникновением компонентов и частичным сохранением каолиновой решетки и характеризуются высокой реакционной способностью [3,28, 54, 114].

С момента завершения интенсивной дегидратации глинистых минералов протекание процессов в глинах при обжиге усложняется. Параллельно и накладываясь друг на друга, протекают *твердофазовые* процессы, образование и увеличение количества расплава, его участие в спекании и взаимодействии с кристаллическими фазами. Скорость протекания этих процессов зависит от количества глинистых и примесных частиц и их контактных комбинаций.



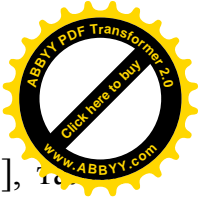
[2,3,28,54,114,115] Твердофазовое (диффузионное) спекание сопровождается ростом зерен – рекристаллизацией. Чрезмерно большой рост кристаллов ухудшает механические свойства керамики, вызывая увеличение напряжения на границах между кристаллами.

В глинистых породах наиболее благоприятной диффузионной средой являются аморфизированные глинистые минералы. Диффузия модифицирующих катионов приводит к образованию легкоплавких эвтектик и формированию расплава. [14]

Образующиеся двух- и трехкомпонентные эвтектики, содержащие оксиды натрия, кальция, магния, железа и кремния, плавятся в пределах 725–1170⁰С, а сложные многокомпонентные – еще при меньших температурах. Поэтому вполне вероятно, что температура появления *жидкой фазы* при обжиге глин соответствует 725–750⁰С.

Первоначальное образование жидкой фазы при обжиге глин происходит за счет наиболее легкоплавких эвтектик в системах $(R_1R_2)O-Al_2O_3-nSiO_2$. После образования первых, самых легкоплавких, эвтектик количество жидкой фазы с повышением температуры непрерывно увеличивается за счет плавления при более высоких температурах все новых эвтектик. Вследствие взаимодействия между жидкой и кристаллической фазами в расплав вовлекаются более тугоплавкие SiO_2 и Al_2O_3 . При отсутствии достаточного количества плавней из аморфизированных продуктов глинистых минералов образуются новые кристаллические фазы: чаще муллит [10,11, 20,21, 56, 58, 87-89, 92,108, 114-117], при избытке MgO – шпинель [26, 56, 114-117 и др.], при избытке CaO – волластонит [21,55], анортит [10, 21, 56, 88, 90], геленит [14,16,17]. Образование этих фаз – результат твердофазовых реакций, протекающих параллельно формированию расплава.

Образованию жидкой фазы способствуют присутствующие в глинах примеси полевых шпатов, кальцита и оксидов железа. Введение в шихту таких добавок как: полевошпатсодержащие породы [87,115], нефелиновые сиениты, перлиты, шлаки, гидрослюдистые породы [85,86,92], бой стекла [61,115]



образуют расплав за счет собственного плавления, а мел, доломит [39], CaO [112] образуют расплав при взаимодействии с глинистым веществом, кварцем и другими компонентами. Известно, что CaO , несмотря на высокую температуру плавления является сильным плавнем, вследствие образования с Al_2O_3 и SiO_2 сравнительно легкоплавких соединений [21]. Наличие крупных включений CaO в шихте (до 1,5-2 мм) является наиболее опасным, т.к. при обжиге образуют пустоты, поэтому такое сырье необходимо подвергать механической активации [15, 65, 71, 108].

При максимальной температуре обжига материал состоит из расплава, реликтовых остатков исходных минералов (в основном кварца) и кристаллических фаз новообразований. С увеличением количества образующегося расплава у обожженных материалов меняется степень спекания, а при определенном его количестве и присутствии газообразователя и степень вспучивания. При последующем охлаждении основная часть расплава фиксируется в виде стекломассы, которая омоноличивает более тугоплавкие зерна и в совокупности с кристаллической фазой формирует ключевые свойства строительной керамики. [14]

Анализ исследований керамических изделий, изложенных в научной и технической литературе показывает, что конечными фазами, присутствующими в них, обычно является муллит, кристобалит, кварц, анортит, стекла в количествах, зависящих от исходного состава и условий технологической обработки [3, 20, 21, 24, 26, 39, 40, 51, 54, 58, 60, 87, 89, 92]. Инструментом для управления составом сырьевых масс на основе глин и побочных продуктов промышленности может служить химический состав керамической шихты, который играет решающую роль при спекании керамического материала, обеспечивая то или иное количество жидкой фазы в обжигаемом материале. Поскольку жидкая фаза выступает в качестве цементирующей связки, то от ее количества зависит механическая прочность изделий. [118, 119]

Образование жидкой фазы происходит лишь в узкой зоне, преимущественно на границах контактов дегидратированных глинистых частиц



с легкоплавкими частицами. Следовательно, чем выше содержание примесей в глинах и чем выше содержание глинистых частиц в них, тем большее количество контактных точек образования расплава создается в глинах при низких температурах обжига.

Поэтому, образование структуры тесно связано с процессами, которые предшествуют обжигу. Широкий спектр способов активации глинистого сырья, в частности механической [20, 51,54, 62-81, 92,111-114] позволяет повысить дисперсность глинистого сырья, что способствует интенсификации процесса спекания.

Основным энергетическим источником процесса спекания является *свободная энергия поверхности частиц* на границах раздела фаз: кристалл – газ и жидкость – газ. При спекании, т. е. при образовании из пористого конгломерата более монолитного тела, уменьшаются межфазовые поверхности раздела и связанная с ними свободная энергия системы. Роль поверхностной энергии повышается, т.к. при более тонком измельчении материалов (при увеличенной удельной поверхности) спекание всегда интенсифицируется. [118]

Действительный процесс спекания обусловлен разнообразием формы, размеров припекающихся частиц и конфигурацией контактов между ними; присутствием других источников образования и стока вакансий; наличием не только объемной, но и поверхностной диффузии.

Образующиеся в процессе обжига сырьевой массы легкоплавкие соединения проявляют себя двояким образом. [3] Во-первых, они действуют химически, растворяя частицы минералов, образуя жидкую фазу и выделяя из раствора новые, более устойчивые минералы, именуемые эвтектическими смесями. Во-вторых, они действуют физически, благодаря своей энергии поверхностного натяжения, сближая и уплотняя твердые тугоплавкие частицы сырьевой смеси.

Стеклофаза обеспечивает спекание и образование керамического черепка. С физической стороны действие стеклофазы характеризуется усадкой изделия.



В зависимости от степени развития стеклофазы в керамическом черепе формируется та или иная пористость и прочность.

Кроме того, к настоящему времени с помощью механической активации реализован синтез большого числа соединений и установлены некоторые закономерности протекания механохимических реакций [64,68]. Показано, что скорость синтеза соединений при близких значениях энергий Гиббса реакций зависит от разности в твердости реагирующих компонентов. Чем пластичнее вещества, участвующие в твердофазной реакции, тем больше контакт между частицами и тем выше скорость синтеза. [68]. Установлена корреляция между скоростью твердофазной реакции и размером реагирующих частиц: чем меньше размер, тем выше скорость реакции взаимодействия [120].

Попытка добиться улучшения спекания глин и повышения их свойств за счет увеличения количества жидкой фазы не дает положительных результатов. Увеличение количества жидкой фазы выше 20–25% при обжиге глин сопровождается вспучиванием глин или оплавлением и деформацией образцов [118]. Поэтому для изготовления керамических изделий к пластичному глинистому сырью подбирают непластичные компоненты и плавни, регулирующие спекание, фазообразование и свойства керамики.

С целью создания ресурсосберегающих технологий проводятся многочисленные исследования в области кинетики фазовых превращений, образовании жидкой фазы, процесса спекания, формирования кристаллических фаз и других структурных изменений в керамических массах, разработанных на основе вторичного сырья. С использованием различных видов промышленных отходов получены керамические материалы с довольно высокими механическими показателями [3-14,16-22, 35-37, 40-42,44-48,56, 58, 60, 61, 77-79, 83-92, 94-98, 115-117].

Исследования показали высокую эффективность применения углесодержащих [5-8, 16-23, 77, 87, 88], алюмосодержащих [10, 13,76,78, 79, 90,91], железосодержащих [20, 56, 81, 84, 90], кремнеземсодержащих [12-14, 40]



отходов промышленности для регулирования структуры керамической черепки.

Научными основами производства керамических строительных материалов с использованием отходов энергетической промышленности (зол и шлаков) должны служить результаты исследования структурообразующей роли этих отходов на всех этапах производства изделий строительной керамики, т.е., начиная со стадии формования и завершая стадией обжига. Механизм воздействия золы на керамическую шихту при обжиге изучен недостаточно. Процессы, связанные с фазовыми превращениями в глинах и золах, изучались Павловым В.Ф., Шлыковым А.В., Абдрахимовым В.З., Сайбулатовым С.Ж и многими другими учеными республик СНГ [6,7, 114,116,119,120]. В процессе обжига глинозольного полуфабриката при получении пористых заполнителей, содержащего органические вещества, наряду с обычными химическими взаимодействиями и превращениями в твердых фазах, в обжигаемой керамической массе протекают сложные окислительно-восстановительные процессы, механизм которых подробно освещен А.В. Шлыковым в работах [5, 121]. Несгоревшие угольные частицы в золе, имеющие различную степень метаморфизма, присутствуют обычно в виде кокса или полукокса. Они полностью сгорают при температурах 900-1000 °С [5, 7, 9, 36]. Кроме того, активное действие присутствующих в золе кристаллических фаз, являющихся центрами кристаллизации и способствующих росту кристаллов после образования эвтектических расплавов в глинозольной массе, приводит к нарастанию ее прочности [6,122,123].

Известно, что из-за отсутствия связности в золу рекомендуется вводить пластифицирующие (корректирующие) добавки. Исследованиями Сайбулатова С.Ж. было установлено, что введение высокопластичной айнабулакской глины в качестве пластификатора в количестве 10% и малопластичного бурундайского суглинка – 30% в золу (алматинской и ермаковской ГРЭС) интенсифицирует процессы фазообразования: с увеличением температуры



обжига от 950 °С и выше увеличивается содержание муллита и стеклофазы. Отличные результаты были получены при обжиге 1100 °С. [6].

Положительным эффектом введения золы и золошлаковой смеси в керамическую массу является создание окислительно-восстановительной среды внутри её, которая понижает температуру спекания керамической массы на 50-100 °С [7].

Заключение по главе 1

1. Анализ состояния проблемы разработанных ресурсосберегающих технологий получения керамических стеновых материалов повышенного качества, изучения коагуляционных структур формовочных масс и процессов структурообразования керамических материалов в процессе спекания позволяет сделать следующие выводы:

- технологические особенности производства керамических изделий с использованием различных материалов, которые заключаются в дополнительном введении технологического передела активации исходных сырьевых материалов, их обязательном исследовании на возможность получения обжиговых материалов с определенными эксплуатационными характеристиками, которые связаны с физико-химическими процессами формования, сушки и обжига.

- использование техногенных модификаторов с пластифицирующей добавкой и технологических приемов комплексной активации при подготовке сырьевых компонентов и керамических масс обеспечивают возможность использования малопластичного, неспекающегося, низкодисперсного, карбонизированного суглинистого сырья для изготовления строительных керамических изделий повышенного качества.

- для повышения пластичности масс, определяющегося увеличением дисперсности и увеличением количества глинистого вещества может быть рекомендовано введение в шихту ПАВ; введение в шихту отощителей ослабляют силы межмолекулярного взаимодействия в керамической массе,



повышается эластичность и плавно снижается пластическая прочность структуры.

2. Установлено, что улучшение технологических свойств золокерамических материалов сопровождается уменьшением средней плотности и увеличением водопоглощения, связанными с особенностями процессов структурообразования для пористых эффективных золокерамических изделий. А структурно-механические свойства золокерамических сырьевых шихт и процессы сушки, спекания комплексно активированных глинозольных смесей с пластифицирующей добавкой не исследованы.

3. Комплексная активация сырья повышает качество стеновой керамики, т.к. повышенная дисперсность составляющих массы, однородность и гомогенность приводят к повышению прочности и стабилизации коэффициента усадки, а увеличение количества силикатного расплава в процессе обжига, формирование муллита, анортита, синтезу изделий с пониженной общей пористостью с одновременным увеличением замкнутых пор, что положительно сказывается на высолостойкости и морозостойкости изделий.

Рабочая гипотеза исследований: учитывая технологические особенности низкокачественного сырья необходимым является комплексная активация сырьевых смесей с использованием техногенных модификаторов и пластифицирующих добавок, регулирующих структуро- и фазообразование, при котором интенсивность спекания керамического кирпича может быть повышена, а температура спекания снижена с повышением его прочностных и эксплуатационных характеристик.



ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Характеристики сырьевых материалов, используемых в работе

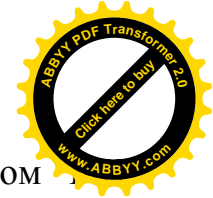
В качестве сырьевых материалов использованы лессовидные суглинки месторождений Башкарасу (СМБ), Токмок (СМТ), Аджидар (СМА), химический состав которых представлен в табл. 2.1.

Таблица 2.1 - Химический состав сырьевых материалов [45]

Месторожде- ния	Химический состав, % по массе									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Ппп	Σ
СМБ	55,45	11,88	3,30	9,42	3,35	0,82	3,1	1,86	10,64	99,82
СМТ	61,79	15,88	5,02	4,46	2,10	0,3	2,55	1,07	7,55	100
СМА	52,4	12,9	4,1	11,3	3,1	0,9	1,01	1,28	11,5	99,79
Зола БТЭЦ	51,57	21,87	3,70	3,09	1,24	1,47	0,52		16,54	100

Суглинки характеризуются большим количеством оксида кремния (52,4...61,79). СМБ и СМА относятся к кислому (Al₂O₃ – 11,88% и 12,9%), СМТ – к полукислому (15,88%) с высоким содержанием красящих оксидов (Fe₂O₃ > 3%). Содержание CaO в суглинках (до 11,3%) свидетельствует о присутствии кальцита, что подтверждается рентгенофазовым и термическим анализами. Оксиды кальция и магния встречаются в основном в виде кальцита и доломита, которые и обуславливают отличительную особенность суглинков.

Результаты исследований гранулометрического состава суглинков (табл.2.2) позволили установить, что по ГОСТ 9169-75 [124] СМБ и СМА являются грубодисперсным (менее 0,005 мм – 9,6 и 12,5%), у сырья СМТ фракций менее 0,005 мм содержится 16,29%, что относит его к низкодисперсному.



Исследования гранулометрического состава суглинков методом Рутковского (табл. 2.3.) показали, что песчаные частицы (фракции от 1 до 0,05 мм) глинистого сырья содержатся 11-20,02%, представленные в основном кварцем, кальцитом.

Таблица 2.2 - Гранулометрический состав суглинков

Месторождения	Фракции, мм					
	менее 0,005мм	0,005-0,01мм	0,01-0,25мм	0,25-0,5 мм	0,5-1 мм	1-2 мм
СМБ	9,6	41,5	42,65	2,05	1,2	3,0
СМТ	16,29	11,16	48,12	6,71	10,31	7,41
СМА	12,5	31,34	52,98	1,3	1,7	0,18

Таблица 2.3 - Гранулометрический состав суглинистого сырья по методу Б.И. Рутковского

Месторождение	Массовое содержание фракций, %		
	Песчаные частицы 1-0,05 мм	Пылеватые частицы 0,05-0,005 мм	Глинистые частицы менее 0,005 мм
СМБ	14,78	75,22	10
СМТ	20,02	63,58	16,4
СМА	11	76,65	12,35

До 76,65% глинистого сырья составляют пылеватые частицы (фракции 0,05...0,005), содержащие полевой шпат, кремнезём. В глинистом сырье СМТ преобладает коллоидно-илистая фракция менее 0,005 мм – 16,4%.

По содержанию включений размером более 0,5 мм (табл. 2.2.), СМБ и СМА относятся к сырью со средним содержанием грубых включений, СМТ – сырьё с низким содержанием крупных включений [124]. Вещества данных фракций представлены кварцем, полевым шпатом.

Глинистые минералы представлены каолинитом и гидрослюдой. Минералогический состав глинистого сырья [1] приведен в табл. 2.4.

СМБ доставлены с карьера Баш-Карасуу. По данным Кыргызской методической экспедиции геолого-экономических исследований [2,125] желтовато-серого цвета, плотного строения, мелкопористые,



слабозапесоченные. Содержание водорастворимых солей – 0,36 % (среднезасоленное сырье). Согласно классификации глин по сушильным свойствам [126] СМБ относятся к классу В – среднечувствительные к сушке, обладают средней воздушной усадкой. Лабораторными, керамико-технологическими и полужаводскими испытаниями установлено, что по своему качеству суглинки являются сырьем для производства обыкновенного глиняного кирпича марки 100.

Таблица 2.4 - Минералогический состав сырьевых материалов [1]

Материалы	Содержание минералов, %						
	Глинистые минералы	Кварц	Слюды и хлориты	Полевые шпаты	Карбонаты	Оксиды железа	Органические примеси
СМБ	20-25	30-35	10	20-25	10-15	3	5-7
СМТ	30	25-30	10-15	25-30	10	5	5-10
СМА	20-25	30	10	25	15-20	3	5-10

СМТ добывается в карьере, расположенном в долине реки Токмок [2,125] и является сырьем для производства кирпича в керамическом цехе объединения «Силикат». Цвет глины – серо-бурый, строение – плотное, мелкопористое. Содержание водорастворимых солей – 0,36 % (слабозасоленное сырье). [85] Отличается хорошими сушильными свойствами [126] (класс А) – малочувствительные с небольшой воздушной усадкой. По данным лабораторных, керамико-технологических и полужаводских испытаний суглинок пригоден для производства обыкновенного кирпича марок 75 и 100.

СМА расположено в Иссык-Атинском районе Чуйской области в 23 км к югу от пгт Ивановка. Суглинки лессовидные, серо-желтого цвета, плотные, с включениями гипса [44,125] и относятся к классу кирпичных глин с плохими сушильными свойствами [126] (класс В), но позволяющими при применении

15-30 % отощителя получать изделия высокой прочности (марок 100 и выше).
 Содержание водорастворимых солей – 0,81 % (среднезасоленное сырье).

Химический, гранулометрический и минералогический составы суглинков представлены в табл. 2.1., 2.2, 2.3, 2.4. Технологические свойства суглинков представлены в табл. 2.5

Таблица 2.5 - Технологические свойства глинистого сырья

Суглинки месторождения	Число пластичности	Коэффициент чувствительности	Воздушная усадка, L_{6030} %	Интервал спекания, °С
СМБ	5,1	1,4	5,51	1120-1150 [60]
СМТ	7	1,2	4,6	1100-1120[60]
СМА	5,7	1,57	6,4	1100-1120[60]

Из табл. 2.5. видно, что по числу пластичности СМТ относится к умереннопластичному, а СМБ и СМА – к малопластичным.

Результаты рентгенофазового анализа приведены на рис. 2.1., термограммы на рис. 2.2.

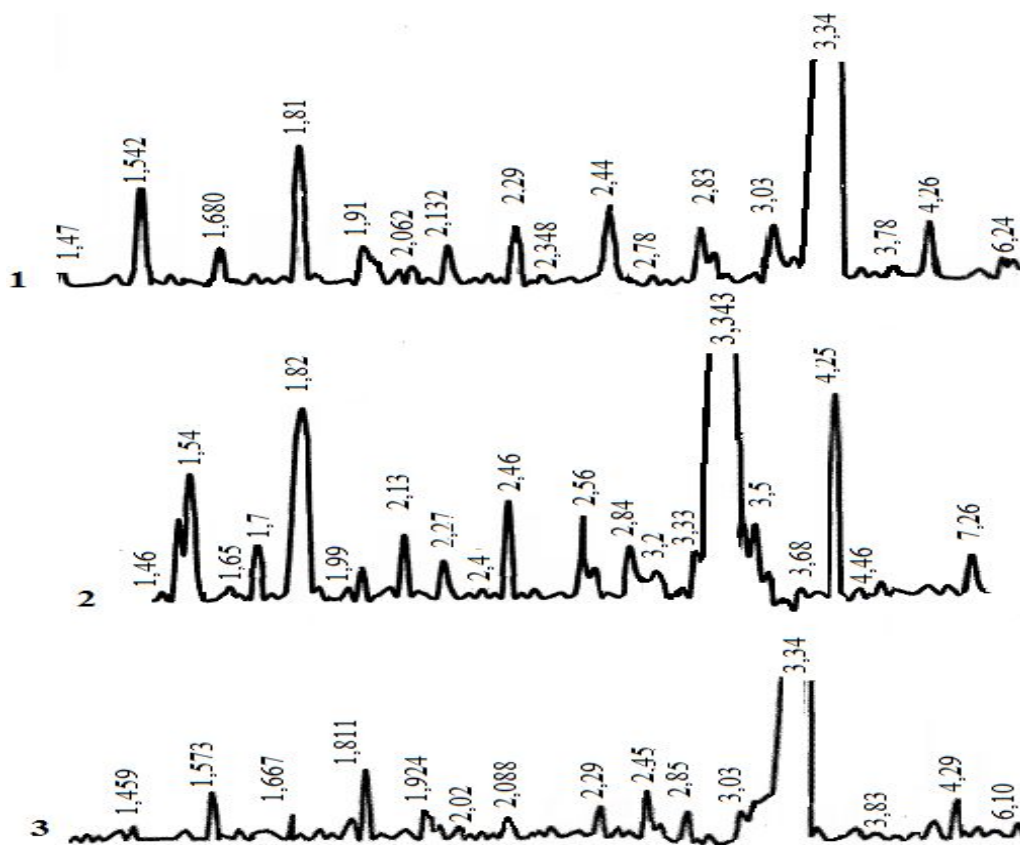


Рис. 2.1. Рентгенограммы глинистого сырья: 1 – СМБ; 2 –СМТ; 3 – СМА.



По данным рентгенофазового анализа сырьевые материалы характеризуются содержанием глинистых минералов - каолинита $d = 7,26; 3,78; 3,83 \text{ \AA}$ и гидрослюды $d = 6,24; 6,10; 1,99 \text{ \AA}$. На рентгенограммах наблюдаются линии дифракционных отражений кварца: $d = 4,29; 4,26; 4,25; 3,34; 2,46-2,44; 2,29; 2,13; 1,810-1,820; 1,667; 1,680; 1,573; 1,542; 1,540; 1,459; 1,460; 1,47; \text{ \AA}$. О наличии кальцита и доломита свидетельствуют дифракционные расстояния: $4,46; 3,68; 3,33; 3,03; 2,85; 2,29; 2,27; 2,132; 2,062; 2,02; 1,924; 1,91; 1,81 \text{ \AA}$ и небольшого количества оксидов и гидроксидов железа – $1,667; 1,68-1,7; 3,68; 2,56; 2,29; 2,348 \text{ \AA}$

Данные рентгенофазового анализа коррелируют с результатами исследований дифференциально-термического анализа (ДТА) (рис. 2.2).

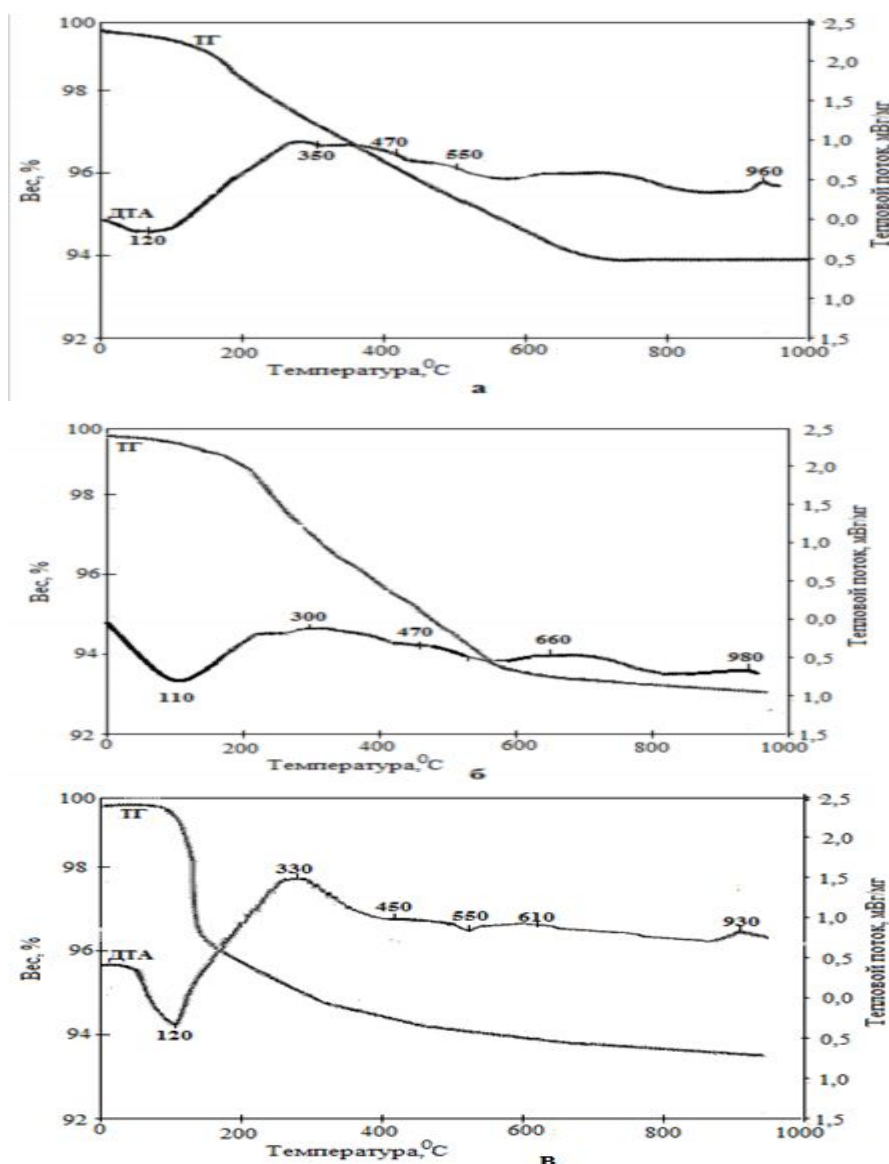


Рис. 2.2. ДТА: а - СМБ, б - СМТ и в – СМА [1]



Идентичность характера кривых ДТА суглинков подчеркивает единообразие их минеральной природы и говорит о типичности выбранного в данном исследовании сырья для суглинков Чуйской области Кыргызстана.

Первый эндоэффект наблюдается при температуре 110-120 °С, связанный с потерей адсорбционной воды, второй – при 600-660 °С эндоэффект сопровождается выделением химически связанной воды из глинистых минералов, что характерно для гидрослюд. Малоаметный экзоэффект при 300-350 °С связан с выгоранием органических веществ.

Экзоэффект при температурах 930-980 °С, по-видимому, обусловлен полным разрушением кристаллической решетки и образованием новых химических соединений.

В качестве техногенного сырья в работе использовалась зола Бишкекской ТЭЦ (БТЭЦ). Кристаллическая составляющая которой включает слабоизмененные зерна минералов кварца, полевого шпата, карбоната кальция и магния, а также новообразования, выделившиеся из расплава: двухкальциевый силикат, моноалюминат кальция, муллит и др. [85,127]

По химическому составу (табл. 2.1) зола характеризуется высоким содержанием кремнезема и глинозема. Повышенное содержание потерь массы при прокаливании, которые косвенно характеризуют количество остаточного топлива (8-10%), позволяет использовать золу в качестве выгорающей добавки, что приводит к снижению расхода топлива на обжиг изделий. [85] Гранулометрический состав золы БТЭЦ представлен в табл. 2.6.

Таблица 2.6 - Гранулометрический состав золы Бишкекской ТЭЦ [127]

№ п/п	Остатки на ситах, %									
	номера сит, мм									
	10	5	3	2	1	0,5	0,25	0,15	прошло через сито	Σ
1	11,04	4,26	2,98	3,64	3,21	10,02	10,28	14,75	47,93	100
2	9,78	5,81	2,53	1,69	4,06	3,57	9,63	12,29	50,63	100
3	11,16	4,34	3,11	2,02	3,83	2,94	12,16	13,92	46,86	100



Частицы золы, в основном, характеризуются шероховатой поверхностью, что способствует их плотной агрегации [127]. Также присутствуют частицы, представляющие собой шарообразные агрегаты с наклонностью к глобулизации. На фото (рис. 2.3) можно видеть прозрачные оплавленные частички сферолитового строения размером от 10 до 50 мкм.

Удельная поверхность и гранулометрический состав зол зависят от вида сжигаемого топлива, условия сжигания и способа удаления золы за пределы котельной или ТЭС. [127] Так как зола является продуктом обжига минеральной части топлива, то состав последнего, в первую очередь, и обуславливает свойства золы. Исследуемая зола БТЭЦ представляет собой рыхлый материал черно-серого цвета средней плотностью 870 кг/м^3 , удельной поверхностью $2240 \text{ см}^2/\text{г}$, что относит ее к среднедисперсным. [85,128] Содержание водорастворимых солей – 0,28 % (незасоленное сырье). Интервал плавкости составляет $120\text{-}140 \text{ }^\circ\text{C}$.

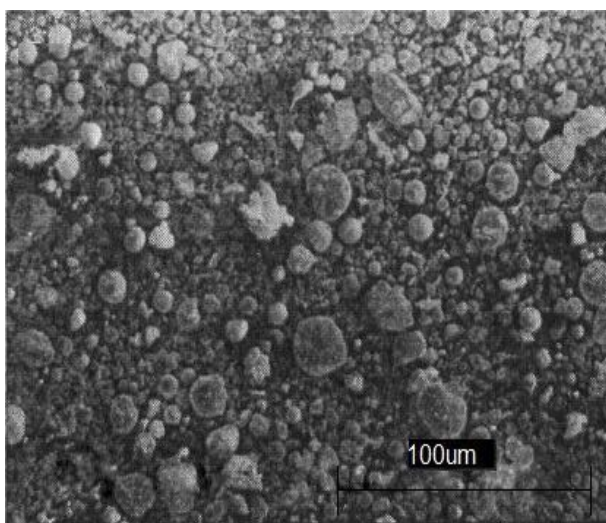


Рис. 2.3. Микрофотография золы БТЭЦ при $\times 100$ -кратном увеличении

По данным рентгенограммы (рис. 2.4) зола БТЭЦ характеризуется следующими основными минералами [127]: кварц $d = 4,104; 2,119; 1,651; 1,453$; муллит $d = 5,391; 3,382; 2,873; 2,536; 2,191; 1,817 \text{ \AA}$.

Карбонаты представлены бесцветными мелкими образованиями кальцита и доломита, представленные на рентгенограмме линиями с менее интенсивными пиками: $3,338$ и $3,681 \text{ \AA}$. Окислы железа присутствуют в виде

гематита: 1,912; 2,690 Å. Обнаружено наличие однокальциевого алюминия 3,709; 1,847Å.

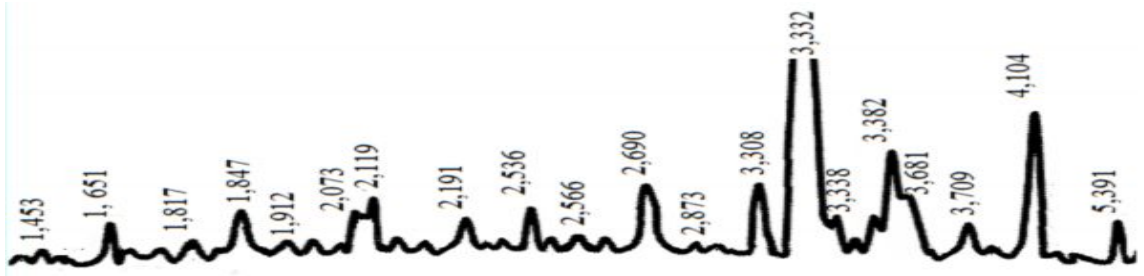


Рис. 2.4. Рентгенограмма золы Бишкекской ТЭЦ [127]

Эндотермические эффекты в ходе дифференциально-термического анализа (рис. 2.5) наблюдаются при температуре 110 °С, связанные с испарением адсорбционной воды и сопровождаемый значительной скоростью потери массы, и при температуре 540 °С, показывающий на происходящие реакции окисления железистых окислов. [127]

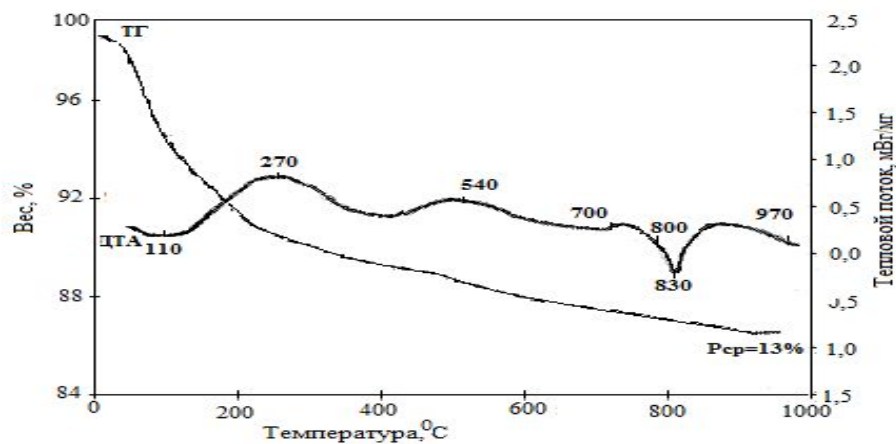


Рис. 2.5. Рис. Термограмма золы Бишкекской ТЭЦ [[127]

Экзотермический эффект на ДТА при 700-800 °С связан с характеристикой и количеством полукоксовых и коксовых остатков в золе. При 800-830 °С происходит декарбонизация. [127]

В качестве поверхностно-активного вещества использована пластифицирующая добавка «ПО-ПБ-7», изготовленная по ТУ 0258-001-57548485-2003. ПАВ представляет собой водный раствор нафтената натрия (мылонафт) $C_5H_9(CH_2)_nCOONa$ и модифицирующей добавки. По основным показателям ПО-ПБ-7 относится к пластифицирующе-воздухововлекающему и гидрофобизирующему видам добавок. Нафтенат натрия получают из



щелочных отходов нефтехимического производства. По внешнему виду реагент представляет собой легкоподвижную жидкость темно-коричневого цвета плотностью 1,01—1,03 г/см³, массовая доля, %: нефтяных кислот - 42; минеральных масел - 56; натриевых солей – 2.

2.2. Методики проведения исследований свойств сырья, керамических масс и изделий

Механическую активацию проводили с помощью следующих активаторов-измельчителей: турбулентный смеситель-активатор принудительного действия, вращающемся со скоростью 1000 об/мин. в лаборатории строительных материалов и изделий кафедры «ЭУН» КРСУ; измельчитель вибрационный ИВ-3 в центральной лаборатории Государственного агентства по геологии и минеральным ресурсам КР, шаровая мельница лаборатории ПЭСМИК КГУСТА и смеситель-активатор, работающий по принципу центробежно-ударной мельницы (рис. 2.6) в лаборатории кафедры «Эксплуатация транспортных и технологических машин».

Смеситель-активатор работает следующим образом. При вращении диска 9 с разгонными лопатками 10 в центре ротора 6 создается разрежение, за счет чего в смеситель через загрузочную камеру 7 вместе с исходным материалом поступает и воздух, который выполняет в смесителе функцию среды. [129]

Частицы исходного материала при попадании на диск разгонными лопатками вращающегося ротора отбрасываются к отбойной поверхности 2 корпуса смесителя-активатора 1. При ударе об отбойную поверхность происходит измельчение частиц. При ударном разрушении каждой исходной частицы материала образуются новые частицы в широком диапазоне крупности. Более крупные (недоизмельченные) частицы отскакивают от отбойной поверхности 2 и попадают под удар отбойных лопаток 11 ротора. При этом, частично разрушаясь, подвергаются повторному ударному разрушению. [129]

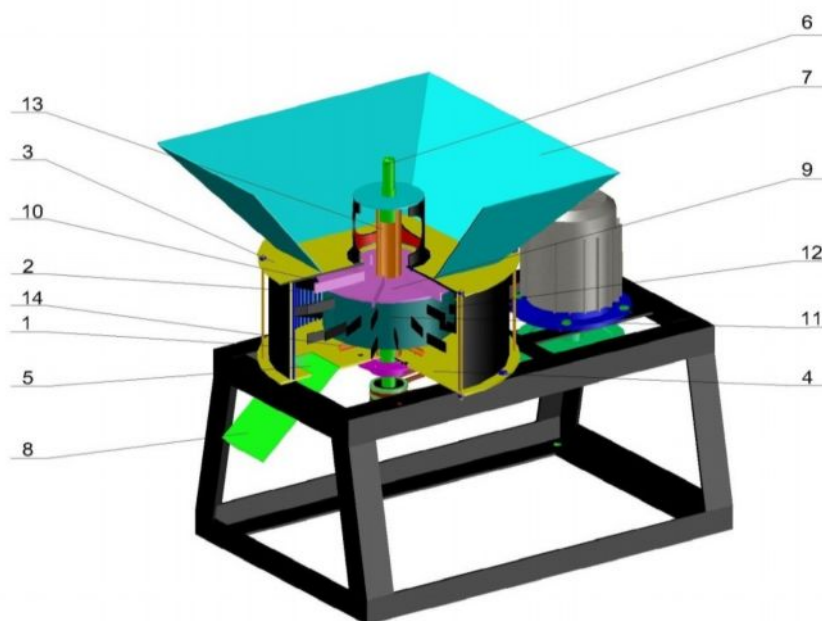


Рис.2.6. Центробежно-ударный смеситель-активатор [129]:

1 – корпус, 2 – отбойная поверхность, 3 – крышка корпуса, 4 – днище, 5 – разгрузочное окно, 6 – ротор, 7 – загрузочная камера, 8 – разгрузочный патрубок, 9 – диск, 10 – разгонные верхние лопатки, 11 – цилиндрическая обечайка, 12 – отбойные лопатки, 13 – вал ротора.

Гранулометрический состав глинистого сырья определяли пипеточным методом по ГОСТ 21216.2-93. [130] Метод основан на количественном распределении частиц материала по крупности в зависимости от времени их оседания в жидкой среде и последующем весовом определении полученных фракций по крупности, вычислении их выхода в процентах от массы навески, взятой для седиментационного анализа. [12,130,131] Грансостав золы определяли на ситовом механическом приборе на приборе «Ротап» с размером ячейки от 0,5 до 10 мм, механоактивированных суглинков – на ситовом механическом приборе ASM 200 (№№ 50...10 мкм), лаборатории физики твердого тела КРСУ и методом Б.И. Рутковского. Метод основан на способности глинистых частиц набухать в воде и на различной скорости падения частиц в воде в зависимости от их размеров [132] .

Определение формовочной влажности осуществлялась на органолептически), т.е. на ощупь. Это влажность, при которой глиняное тесто,

не прилипая к руке и к металлу, способно формироваться под действием P_2 человека. [132]

Пластичность глинистого сырья определялась в соответствии с ГОСТ21216.1-93 [130] по разности между влажностью на границе текучести W_l и влажностью на границе раскатывания W_p . [132]

Структурно-механические свойства глиняных, зологлиняных масс до и после комплексной активации определялись с помощью пластометра конического портативного ПЛ-1 и на приборе Д.М. Толстого в НАН КР, с параллельно смещающейся пластинкой и индикаторным отсчетом (рис. 2.7).



Рис. 2.7. Прибор для исследования структурно-механических характеристик керамических масс (Прибор Толстого)

Основные детали прибора:

- пластинки, между которыми помещается образец массы;
- гнездо для установки нижней пластинки;
- регулятор положения нити, к которой подвешивается груз;
- прибор для измерения деформации (индикатор часового типа ИЧ-1 с ценой деления 0,001 мм).

Размеры пластинок: 50x20x5 мм. Плоскости пластинок, примыкающие к исследуемой массе, имеют рифление, направленное в сторону,



противоположную направлению усилий, деформирующих массу. На верней пластинке установлен стержень для контакта с подвижной частью индикатора часового типа и крюк для присоединения нити и подвески грузов. Гнездо снабжено приспособлением для крепления нижней пластинки и ограничителем верхней пластинки во избежание её отрыва. Точность отсчета при измерении деформаций составляла 1 мкм.

С помощью этой установки определили величины деформаций по соответствующим кривым $\varepsilon = f(\tau)$ графическим методом.

На основании этих кривых графическим методом определяются константы упруго-пластичных свойств глиняных масс с практически не разрушенной структурой.

Эксперименты проводили следующим образом из керамических масс на основе исходных, механоактивированных глиняных и глинозольных, а также комплексно активированных глинозольных смесей формовали образцы в форме параллелепипедов, несколько больше размера пластин. Пластинки с массой помещались под ручной пресс и сжимались до тех пор, пока толщина массы между пластинками становилась равной 6 мм. Излишки массы срезались вровень с краями пластинок.

Во избежание высыхания стороны образцов покрывались тонким слоем машинного масла. Затем образцы помещались в эксикатор и выдерживались в течение суток. За это время в результате тиксотропного упрочнения массы, успевало завершиться восстановление значительной части разрушенной структуры. После этого образцы подвергали испытанию. Образцы испытывали при нагрузках F от 400 до 2450 г. Деформация замерялась по истечении времени τ 1, 5, 10, 20, 30, 45 секунд. Затем с тем же порядком записи отсчетов производилась разгрузка. [102,103]

Коэффициент чувствительности шихт к сушке (K_c) определяли по методу З.А. Носовой [85,109]. По физическому смыслу K_c пород к сушке характеризует отношение величины объемной усадки к объему свободных пор высушенного образца:



$$k_{\text{ч}} = \frac{V_2}{V_1 \left(\frac{m_1 - m_2}{V_1 - V_2} - 1 \right)}, \quad (2.4)$$

где V_2 - объем образца, высушенного при температуре 20 °С, см³;

V_1 - объем влажного образца, см³;

m_1 - масса влажного образца, г;

m_2 - масса образца, высушенного при температуре 20 °С, г. [131]

Определение линейной воздушной и общей усадок определялось в соответствии с методикой, изложенной в ГОСТ 19609.20-89 на образцах-плиточках размером 50x50x5 мм.

Расчет воздушной, огневой и общей усадки (в %) производят по следующей формулам [132,133]:

$$L_{\text{возд.}} = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \cdot 100, \quad L_{\text{огн.}} = \frac{l_1 - l_2}{l_1} \cdot 100, \quad L_{\text{общ.}} = \frac{l_0 - l_2}{l_0} \cdot 100, \quad (2.5)$$

где l_0 – расстояние между метками на отформованном образце; l_1 – расстояние между метками на образце после сушки, мм; l_2 – расстояние между метками после обжига. [132]

Спекаемость изучали согласно ГОСТ21216.9-81 методом последовательных обжигов образцов-цилиндров диаметром 20 мм и высотой 30 мм при температурах 900, 950,1000,1050 °С в лабораторной печи. Скорость подъема температуры составляла 3 °С в минуту с выдержкой при максимальной температуре 0,5-1,5 часа. Образцы остывали в течение 10-12 часов, затем определялась средняя плотность и испытывались на водопоглощение. [131-133]

Водопоглощение и *средняя плотность* спеченных образцов проводились по методике, изложенной в ГОСТ 7025-91. [131-133]



Прочность на сжатие определялась согласно ГОСТ 8462-85. [131-] на гидравлическом прессе мощностью 10 т.

Морозостойкость кирпича ГОСТ 7025-91 определяли методом объемного замораживания в морозильной камере. Для этого высушенные образцы-кирпичи в количестве 5 шт. насыщали водой, погружали в контейнер и замораживали при температуре -20°C . Оттаивание производили также в контейнерах. После окончания образцы полностью погружали в воду с температурой $+20^{\circ}\text{C}$. Через каждые 10 циклов образцы оценивались на степень повреждения. [133]

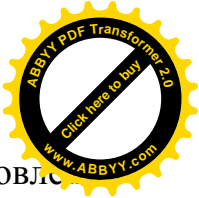
Прочность нормального сцепления с раствора с кирпичом (КМС 21.60.01:2000; ГОСТ 24992-81) определялась путем испытания на осевое растяжение на образцах в количестве 5 шт., изготовленные на растворе марки 50 одного замеса в лаборатории.

Подбор состава строительного раствора выполняли в соответствии с ГОСТ 28013. Ориентировочный состав раствора - 1:1:8 (цемент : известковое тесто : песок). В качестве заполнителей использовали портландцемент М400 и песок средней крупности (ГОСТ8736-85), просеянный через сито 2,5.

Толщина швов раствора между двумя кирпичами, составляющих образец, составляла 10-15 мм.

Маркированные образцы после 28 суточного хранения закрепляли в зажимном устройстве. Нагрузка, подаваемая образцы, возрастала с постоянной скоростью 0,006 МПа/с до отрыва кирпича. При этом фиксировалось максимальное усилие при предельной нагрузке.

Характер разрушения образцов фиксировали (по поверхности контакта кирпича и раствора, по кирпичу или по раствору) и определяли общую площадь контакта кирпича с раствором с погрешностью до 1 см^2 . Затем вычисляли предел прочности сцепления раствора с кирпичом при осевом растяжении с погрешностью до 0,01 МПа, Испытания производили пять раз и вычисляли значение результатов как среднее арифметическое значение. Испытания на



предел прочности проводили по истечении 7 или 14 сут. после изготовления образцов.

Теплопроводность керамических изделий определяли на приборе ИТ-1 методом цилиндрического зонда согласно ГОСТ 30256-94. Для этого были изготовлены образцы-кубы в количестве 3 шт. с размерами 20x20x20. В просверленное в центре куба отверстие диаметром 6 мм вставляли зонд прибора ИТ-1, затем вилку шнура от питания подключали к розетке сети. Нажатием кнопки «сеть» включали питание и прогревали прибор течение 5 минут. [135]

На табло прибора фиксировалось показание R_0 , соответствующее температуре (в условных единицах) среды в начальный момент времени. С пуском секундомера включают нагревательный элемент нажатием кнопки «зонд», при этом фиксируют показания R_i в моменты времени – 2; 2,5; 3; 4; 5; 6 минут.

Коэффициент теплопроводности λ , Вт/ м °С, определяется по формуле:

$$\lambda = R_0 \cdot [K + a \cdot C \cdot \rho] \cdot (\ln \cdot (\tau_n / \tau_b)) \cdot \frac{1}{3} \cdot \sum \Delta \cdot R_i \cdot 10^3,$$

где R_0 – температура среды испытания в начальный момент времени (условные единицы), определяемые по показаниям прибора; K – удельная мощность нагрева зонда, зависит от начальной температуры, определяется по графику; a – коэффициент теплообмена в зоне контакта, м²/ч; C – удельная теплоемкость материала, кДж/кг °С; ρ – плотность материала, кг/м³. [135]

Состав и содержание водорастворимых солей определяли методом водной вытяжки из образцов опытных материалов (ГОСТ21216.6-93;ГОСТ 21216.7-93).

Определение наличия высолов производили путем испытания на капиллярный подсос по ГОСТ 530-2012 п. 7.8. Испытуемый образец раскалывали на две примерно одинаковые половинки, одну из которых помещают отбитым торцом в сосуд с дистиллированной водой на глубину 1-2 см и выдерживают в течение 7 суток (уровень воды в сосуде должен



поддерживаться постоянным). По истечении 7 суток половинку издс высушивают в сушильном шкафу при температуре $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ до постоянной массы, а затем сравнивают со второй половинкой, не подвергавшимся испытанию на капиллярный подсос. [134]

Налет оценивали визуально последующей градации: налета нет, есть незначительный налет и значительный налет. [134]

Дифференциально-термический анализ (ДТА) выполняли на дериватографе ОД-12. Суть ДТА состоит в регистрации тепловых эффектов (экзотермических и эндотермических), которые сопровождают превращения в условиях изменения температуры. Полученные кривые ДТА позволяют выявить природу термических эффектов или минеральный состав и анализировать фазовые превращения, происходящие в исследуемом материале. Расшифровку термограмм производили с помощью справочных данных путем сравнения полученных термограмм с эталонными [136].

Рентгенофазовый анализ осуществлялся на дифрактометре ДРОН-3М. Использовались рентгеновские трубки БСВ-24 с CuK_α -излучением ($2\theta = 10-90$ град.). Скорость съемки 2-4 град/мин, напряжение анод-катод 30-40 кВ, анодный ток 15-25 мА. [12,136]

При расшифровке полученных дифрактограмм использовали справочные литературные данные [137-138]. На основании сравнения двух дифрактограмм, снятых с одного и того же образца при одинаковых условиях, отбирались совпадающие линии в пределах $\pm 0,05^\circ$.

Электронно-микроскопический анализ. проводился при помощи растрового электронного микроскопа РЭМ BS-300 Selmi в режиме вторичных электронов. Разрешающая способность микроскопа во вторичных электронах в режиме высокого вакуума не более 4 нм, в отраженных электронах в режиме низкого вакуума не более 6 нм. Диапазон измерения линейных размеров от 0,2 мкм до 5 000 мкм. Диапазон изменения увеличения от 15 крат до 300 000 крат. Диапазон регулировки ускоряющего напряжения от 0,5 кВ до 30,0 кВ.



Давление в колонне микроскопа не более $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Время откачки микроскопа до $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. не более 30 мин. Время смены объекта не более 10 мин. Время поддержания рабочего давления в колонне при выключенных форнасосах не менее 20 мин. [136]

2.3. Методика подготовки сырья для приготовления керамических масс

Механически активированное сырье.

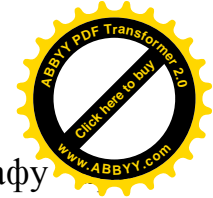
Для проведения экспериментов глинистое сырье высушивалось в сушильном шкафу при температуре 105°C . Высушенное глинистое сырье измельчалось в лабораторных бегунах, просеивалось через сито с размером отверстий 1 мм и подвергалось механической обработке в смесителе-активаторе при скорости 800 об/мин., в течение трех и шести минут, в результате чего происходило более тонкое измельчение глинистых частиц.

Необходимое количество воды подбиралось, основываясь на органолептическом определении нормальной формовочной влажности для пластического метода формования (22-24%) и вылеживалось в течении 10-ти суток.

Далее производилось формование пластическим методом образцов-цилиндров диаметром 20 мм и высотой 30 мм по 6 шт. для каждой шихты, а также образцы-плиточки размером 50x50x5 мм для определения линейной воздушной и общей усадки в количестве 10 шт для каждой шихты.

Сформованные образцы сушили в естественных условиях в течение суток и далее – в сушильном шкафу при $105-110^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы (6-7 часов). Высушенные образцы осматривались, измерялись и обжигались при температуре обжига 900, 950, 1000, 1050°C с выдержкой 1 час при конечной температуре.

Комплексно активированное сырье. Для совместного механоактивированного сырья была использована зола БТЭЦ.



Зола БТЭЦ высушивалась в лабораторном сушильном шкафу температуре 105-110 °С и просеивалась через сито №063. Затем готовили смесь из глинистого сырья и золы БТЭЦ, добавка которой варьировалась в количестве от 0 до 75%. После совместной механической активации суглинка и золы в течение 3 минут в смесителе-активаторе, полученную смесь затворяли водой в соответствии с формовочной влажностью (22-24%) с пластифицирующей добавкой ПО-ПБ-7 в количестве 0,1% и вылеживали в течении 10 суток.

Далее производилось формование пластическим методом образцов-цилиндров диаметром 20 мм и высотой 30 мм по 6 шт. для каждой шихты с целью определения физико-механических свойств, а также и образцы-плиточки размером 50x50x10 мм для определения линейной воздушной и общей усадки в количестве 10 шт для каждой шихты.

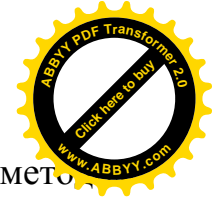
Далее образцы подвергались сушке 24 часа в естественных условиях, затем – в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 100-105 °С в течение 2-3 часов.

Обжигались образцы в лабораторной печи при температурах обжига: 900, 950 и 1000 °С. Скорость подъема температуры составляла 100 град/ч.

Параллельно проводили исследования по выбору оптимального времени изотермической выдержки золокерамических образцов при конечной температуре в течение 30, 60 и 90 минут.

Планирование эксперимента и математическая обработка результатов исследований.

Экспериментально-статистическая обработка результатов исследований сушильных и обжиговых свойств механически активизированного глинистого сырья была проведена с помощью двухфакторного плана эксперимента. Рецептными параметрами были выбраны: X_1 – время механической активации смесителе-активаторе (0,3,6 мин.); X_2 – температура обжига (900, 950, 1000 °С). Критерии оптимизации: Y_1 – прочность на сжатие (МПа); Y_2 – водопоглощение (%) [44].



Расчет коэффициентов математической модели проводился методом наименьших квадратов по программе «PlanExp B-D13», графические образы моделей рассчитывались по программе «ДПЭ.В2».

Заключение по главе 2

1. Исследование сырья, оценка его пригодности для технологии керамических материалов и исследование физико-механических свойств выполнялось в соответствии с существующими современными и стандартными методами испытаний. При определении свойств и структуры материала в работе использовался комплекс физических, физико-химических методов анализа (рентгенофазовый, дифференциально-термический), а также стандартные методы испытания сырья, материалов и изделий.

2. В исследованиях использовалось экспериментально-статистическая обработка экспериментов.

3. В результате проведенных исследований сырья определено, что минералогический состав лессовидного суглинка представлен в основном минералами гидрослюда, каолинита и кварца; зола БТЭЦ представлена кварцем, кальцитом и муллитом.



ГЛАВА 3.

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ КОМПЛЕКСНО АКТИВИРОВАННЫХ ФОРМОВОЧНЫХ ЗОЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАСС

3.1. Влияние механической активации на основные свойства сырьевых материалов и подбор оптимального состава

3.1.1. Обоснование выбора аппарата для механической активации сырья.

Для выбора аппарата высушенное суглинистое сырье подвергали МА до верхнего предела измельчения - 0,5 мм в активаторах-измельчителях, приведенных в табл. 3.1.

Таблицы 3.1. – Характеристики аппаратов-активаторов, применяемых для помола глинистого сырья

	Наименование активатора	Характеристики двигателя, об/мин	Фракционный состав, %		Время измельчения, мин.
			1-0,5 мм	0,5 мм	
1	Турбулентный смеситель-активатор принудительного действия	1000	5-10	85-90	0,5
2	Измельчитель вибрационный ИВ-3	3000	5-10	85-90	5
3	Шаровая мельница	-	25	60-70	30
4	Центробежно-ударный смеситель-активатор	800	0	99,9	0,5

Из табл. 3.1. видно, что наибольшее время измельчения производится в шаровой мельнице, т.к. используются только свободные ударные и истирающие механические воздействия. Выход сырья размером 0,5 мм и менее составляет всего 60-70% при измельчении в течение 30 минут



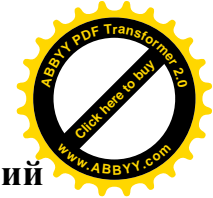
Измельчение-активация в вибрационном измельчителе ИВ-3 позволяет получить 85-90% частиц размером менее 0,5 мм за 5 минут, т.к. измельчение в таком агрегате производится только в местах работы мелющих тел. Кроме того, при 3000 об/мин. энергонапряженность ИВ-3 значительно выше, чем у остальных активаторов.

Более эффективное измельчение происходит в турбулентном смесителе-активаторе (табл. 3.1). Для получения частиц верхнего предела измельчения - 0,5 мм достаточно измельчение в течение 0,5 минут. Частицы, двигаясь в турбулентном потоке, ударяются об лопасти и стенки агрегата. При этом происходит отрыв пограничных слоев среды от поверхности частиц. Однако, ввиду работы только одной лопасти от рабочего органа, не все частицы подвергаются разрушению, неразрушенные частицы (5-10%) оседают на дно агрегата.

В центробежно-ударном смесителе-активаторе время активации для получения частиц размером 0,5 мм (99,9%) составляет 0,5 минут (табл. 3.1).

Измельчение происходит в результате удара частиц, отброшенных лопатками ротора на отбойную поверхность корпуса активатора. Вновь образовавшиеся мелкие частицы разлетаются вдоль отбойной поверхности, а более крупные (недоизмельченные) частицы отскакивают в радиальном направлении и подвергаются повторному разрушению [129]. В отличие от других аппаратов все частицы подвергаются измельчению – выход частиц более 0,5 мм составляет 0%. Кроме того, при 800 об/мин. энергонапряженность значительно ниже, чем у остальных аппаратов-активаторов.

При проведении сравнительных испытаний выявлено преимущество центробежно-ударного смесителя-активатора перед остальными активаторами. Поэтому далее в работе использовали смеситель-активатор с отрегулированной скоростью 800 об/мин.



3.1.2. Влияние механической активации на гранулометрический состав и технологические свойства глинистого сырья

МА суглинистого сырья проводили в активаторе-смесителе в течение 3 и 6 минут. Гранулометрический состав сырьевых материалов до (0 мин. МА) и после (3 и 6 минут) определяли ситовым методом (рис. 3.1-3.3), а также методом Рутковского (табл. 3.2.).

Из приведенных гистограмм распределения частиц по размерам (рис. 3.1-3.3) видно увеличение дисперсности после МА: фракция от 20 до 10 мкм увеличилась до 22-28,6%, в неактивированном сырье она составляла 3-15%. Частицы размером 100-63 мкм, составляющие 3,5-10,4% в исходных суглинках в процессе измельчения полностью исчезают.

Максимальное содержание фракций 42-32 мкм СМБ и СМА (рис. 3.1 и 3.3) в результате 3 минутной МА резко снизилось с 47,3 до 17,8% и с 44,1 до 18%, а при 6 минутах МА повысилось: с 17,8 до 29,6% и с 18 до 20% соответственно.

3-минутная МА в значительно увеличила содержание частиц размером 32-20 мкм (рис. 3.1, б и 3.3,б), однако при 6 минутах МА максимальное количество частиц оказалось в диапазоне 42-32 мкм (рис. 3.1, в и 3.3,в). Очевидно, что при длительности МА до 6 минут частицы агрегируют (объединяются, слипаются), вследствие уменьшения удельной поверхности частиц в результате длительного диспергирования.

У суглинка СМТ наблюдается более равномерное распределение частиц по размерам (рис. 3.2, а). Частицы размером 50-40 мкм с содержанием 24,3% уменьшились до 32-20 мкм с содержанием частиц 30,2% при 3 минутах МА (рис. 3.2, б) и 29,4% при 6 минутах МА (рис. 3.3 в).

Для проверки изменений размеров пылевой фракции (50-5 мкм) в результате механической активации, а также для определения глинистых частиц (менее 5 мкм) применяли метод Рутковского. Согласно этому методу при оценке зернового состава выделяют три фракции: глинистые – менее 5 мкм;

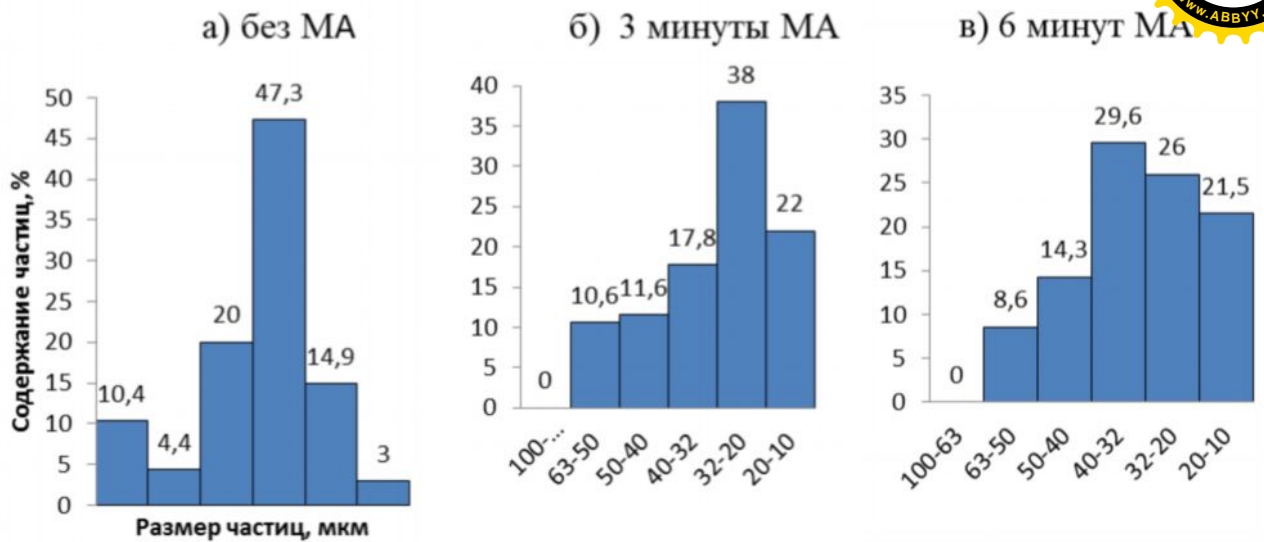


Рис. 3.1. Распределение частиц по размерам СМБ

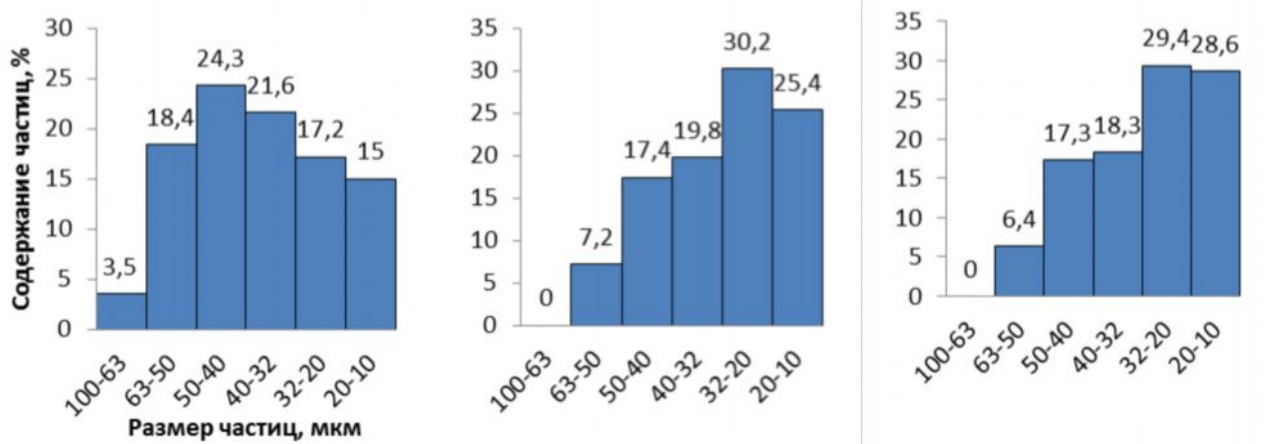


Рис. 3.2. Распределение частиц по размерам СМТ

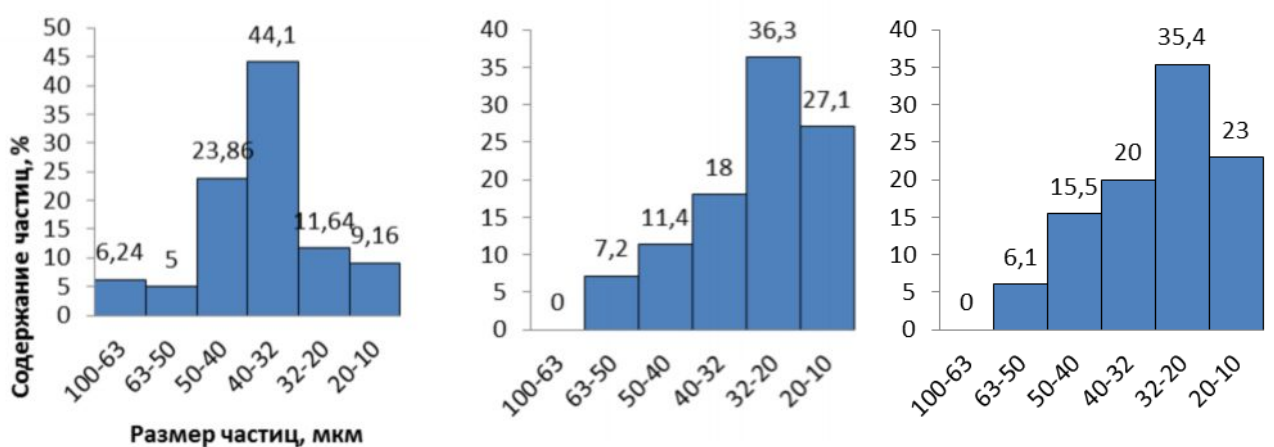
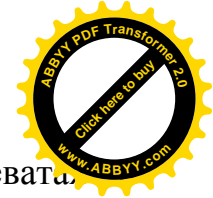


Рис. 3.3. Распределение частиц по размерам СМА

пылеватые – 5-50 мкм и песчаные – 50 мкм и более. Результаты приведены в табл. 3.2. Из полученных данных табл. 3.2. видно, что с увеличением времени



активации уменьшаются песчаные частицы, увеличиваются пылеватая глинистая фракции. Увеличение частиц менее 5 мкм объясняется тем, что при измельчении вследствие механической активации полностью «освобождаются» глинистые частицы из-за разрушения природных агрегатов сырья, а также получаются частицы (песок, полевые шпаты, карбонаты), соизмеримые с глинистой фракцией.

Механическая активация увеличивает содержание фракции с размером частиц менее 5 мкм. Если до МА эта фракция составляла 10-16,4%, то после МА в течение 3 минут это значение возросло до 21,35-27,7%, т.е. на 113,5% у СМБ, на 94,4% у СМА и на 68,9% у СМТ.

Таблица 3.2 - Влияние времени механической активации на гранулометрический состав суглинистого сырья

Месторождение	Время активации, мин.	Массовое содержание частиц, %, в интервале с граничными радиусами, мкм.		
		Песчаные более 50 мкм	Пылеватые 50-5 мкм	Глинистые менее 5 мкм
СМБ	0	14,78	75,22	10
	3	10	68,65	21,35
	6	8,64	70,36	21
СМТ	0	20,02	63,58	16,4
	3	7	65,3	27,7
	6	6	65,4	28,2
СМА	0	11	76,65	12,35
	3	7	68,99	24,01
	6	6,5	70,19	23,31

Относительно меньшее увеличение частиц менее 5 мкм у СМТ. Это связано с тем, что при МА глинистые частицы подвержены большей молекулярно плотной агрегации, содержание которых в СМТ больше чем у остальных суглинках, что совпадает с результатами других исследователей [83, 107,116]. У СМБ и СМА при МА до 6 минут глинистые частицы уменьшились незначительно, почти в пределах ошибки эксперимента. А у СМТ частицы менее 5 мкм незначительно возрастают с увеличением времени МА.



Известно, что изменяя гранулометрический состав лессов, можно в широких пределах влиять на технологические и физико-технические свойства в процессе производства и эксплуатации керамических изделий.

Важными показателями, определяющими свойства масс, являются число пластичности, воздушная усадка и коэффициент чувствительности. Результаты исследования влияния МА на эти свойства и позволили определить оптимальную степень активации суглинка (табл. 3.3).

Как видно из табл.3.3. число пластичности увеличивается на основе МА суглинков. Обуславливается это освобождением молекулярных связей за счет разрушения водопрочных оболочек глинообразующих минералов [54], а также частичным разрушением и аморфизацией самих минералов. Формовочная влажность при этом повышается. Как известно, диспергирование глинистых минералов образует мелкодисперсные частицы с повышенной поверхностной энергией, а также возникновение дефектов в кристаллической решетке минерала. При этом растет их реакционная способность, глина гидратируется, присоединяя к себе большее количество свободной воды. Воздушная усадка при этом увеличивается.

Таблица 3.3 - Технологические свойства сырьевой смеси

Месторождение	Время МА, мин.	Формовочная влажность, %	Число пластичности	Воздушная усадка, %	Коэффициент чувствительности
СМБ	0	24	5,1	5,51	1,4
	3	25	9	5,6	1,5
	6	26	7	5,2	1,54
СМТ	0	24	7	4,6	1,3
	3	28	11	4,8	1,35
	6	28,5	12	5,6	1,35
СМА	0	23	5,7	6,4	1,5
	3	24	9	7,3	1,55
	6	24,5	9	7,4	1,63



При МА до 6 минут технологические показатели суглинков меняются незначительно.

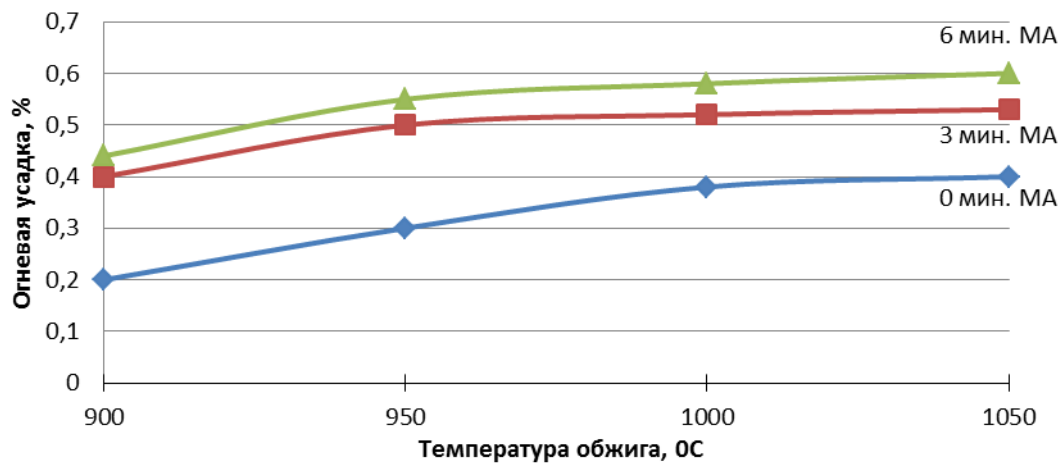
Увеличение коэффициента чувствительности в образцах на основе всех МА суглинков объясняется разрушением грубодисперсных частиц, в частности, песчаных и большей дисперсностью пылеватых частиц.

Вследствие чего усиливается межмолекулярное взаимодействие между частицами, снижая при этом эластичность керамической массы, которая обуславливает развитие упругих задержанных деформаций. Это способствует тому, что керамические массы воспринимают и компенсируют большие тепловые напряжения без нарушения сплошности. [33] Масса с пониженной эластичностью становится более чувствительна к сушке. Для повышения эластичности необходимо вводить отошающие компоненты в керамическую массу, например пески или золы.

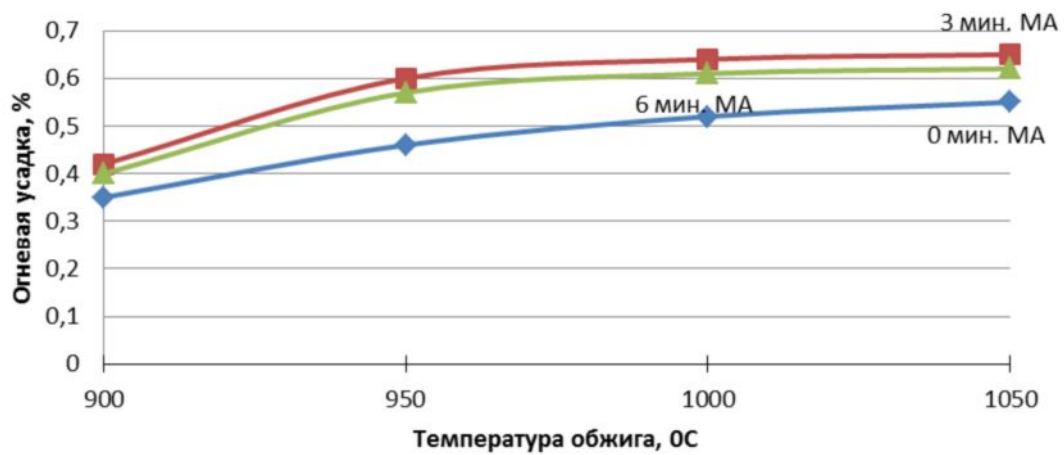
Установлено, что механическая активация пылеватых суглинков обеспечивает более высокую дисперсность: количество песчаных частиц (100-50 мкм) уменьшается, а частиц менее 5 мкм увеличивается в 1,7-2,2 раза; пластичность керамических масс на основе механоактивированного сырья увеличивается на 57-76% и повышается формовочная влажность. Коэффициент чувствительности к сушке и воздушная усадка на основе МА глинистого сырья повышаются.

3.1.3. Исследование влияния механической активации сырья на процессы спекания керамического материала

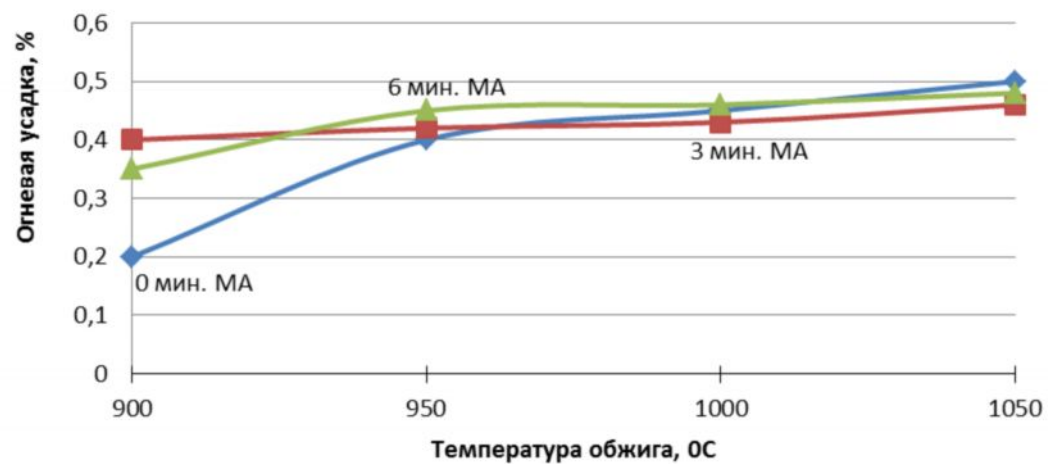
Спекание МА керамических масс оценивали по изменению значений огневой усадки и водопоглощения (рис. 3.4, 3.5). Для этого были изготовлены образцы-цилиндры пластическим способом с формовочной влажностью 22-24%.



а)



б)



в)

Рис.3.4. Зависимость огневой усадки от времени МА и температуры обжига образцов на основе: а – СМБ; б – СМТ; в – СМА.

После высушивания образцов при 105-110 °С обжигались в интервале температур 900-1050 °С с шагом 50°С и изотермической выдержкой 1 час в

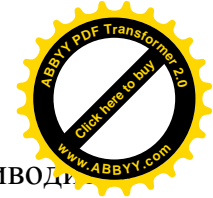


лабораторной муфельной печи. Физико-механические испытания проводятся по действующим методикам в соответствии с требованиями ГОСТа.

Анализ изменения огневой усадки показал, что в целом процесс спекания наиболее интенсивно происходит в образцах на основе МА масс (рис. 3.4, а-в). Так, у 3-минутноактивированного сырья на основе всех суглинков огневая усадка при 900 °С увеличилась с 0,2...0,35% до 0,4...0,42%, а у 6-минутного – до 0,38...0,44%, т.е. почти равной огневой усадке (0,4%) на основе исходного сырья, полученной при температуре обжига 950-1050°С (рис. 3.4, а-в). Дисперсность частиц, вызванная МА способствует ранней перегруппировке частиц твердой фазы (начало жидкофазного спекания), уплотнению (усадке) дисперсной системы. Это вполне согласуется литературными источниками [3, 68,108, 111,114,118,136]: скорость сближения частиц, т.е. относительная усадка $\frac{\Delta L}{L_0}$ в единицу времени прямо пропорциональна поверхностному натяжению $\sigma_{жг}$ и обратно пропорциональна размеру частиц r .

Следовательно, чем меньше размер частиц твердой фазы, тем больше усадка. Дальнейшее уплотнение системы в процессе спекания зависит от степени растворимости твердой фазы в расплаве [118], что создает возможность более плотной упаковки твердой фазы. Поэтому последующая усадка образцов инициирована увеличением дисперсности зерен, что усилило степень растворимости их в жидкой фазе.

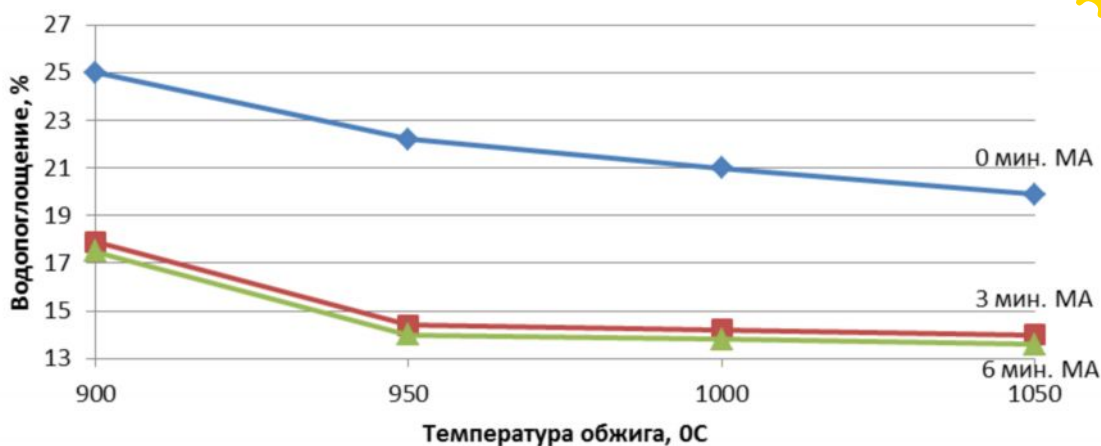
На основе СМБ при повышении температуры обжига до 950 °С усадка составляет 0,5 и 0,55% при 3 и 6 минутах МА соответственно (рис.3.4, а), у образцов на СМТ – до 0,6 и 0,57% соответственно (рис. 3.4,б). На графике зависимостей значения огневой усадки образцов на основе СМА (рис. 3.4, в) наиболее интенсивное уплотнение при 950 °С происходит на основе МА 6 минут – усадка увеличивается с 0,35 до 0,45%, а при 3 минутах МА - с 0,4 до 0,42%. По-видимому, 3 минут МА сырья оказывается достаточным для завершения процессов уплотнения и частичного растворения частиц в расплаве и образования структурного малоподвижного каркаса.



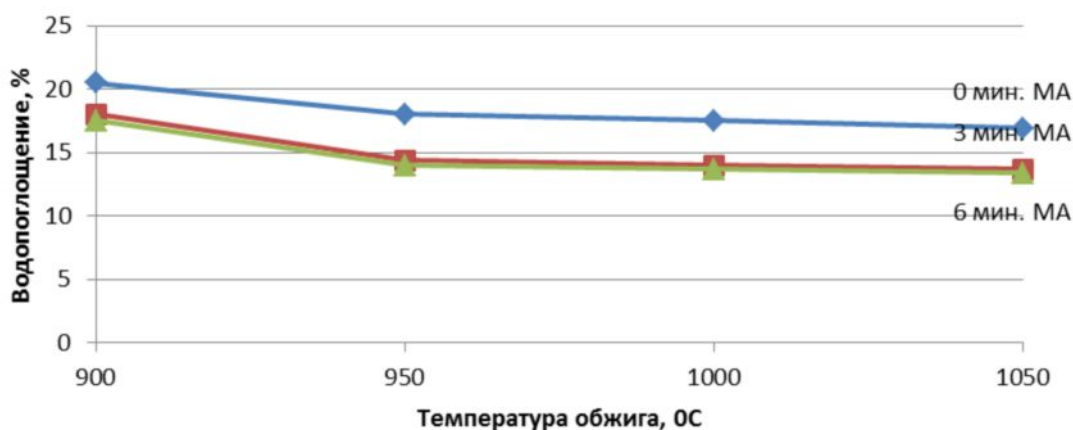
Дальнейшее увеличение температуры до 1000 и 1050 °С приводит к незначительной усадке из-за уменьшения скорости спекания.

Об уменьшении скорости спекания свидетельствуют значения водопоглощения, характеризующие, в данном случае пористость материала, наглядно представленные на рис. 3.5, *а-в*. Большое значение водопоглощения керамических образцов обусловлено высоким содержанием кальцита и доломита (табл. 2,4; рис. 2.2; 2.3) в составе суглинков, которые активно участвуют в формировании пористого черепка.

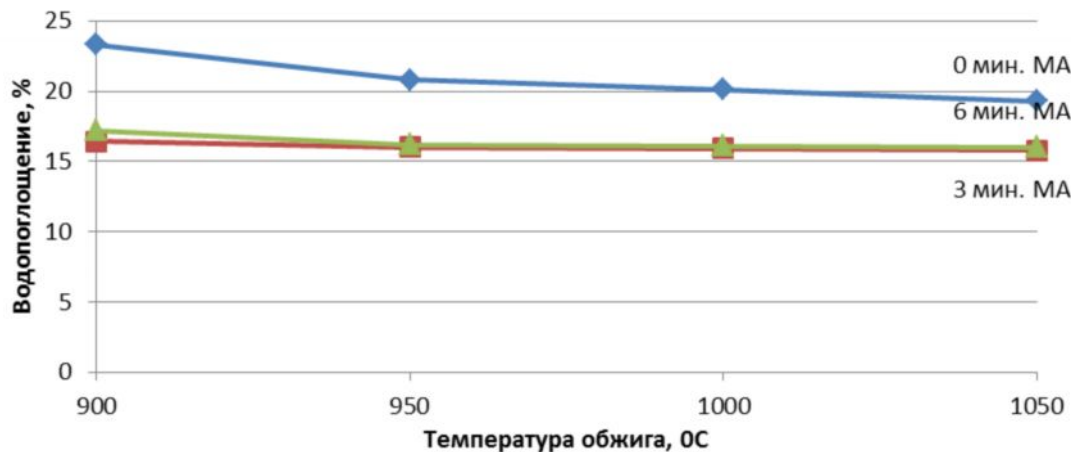
Диспергирование сырья путем МА значительно уменьшает это значение. Водопоглощение керамического черепка определяется пористостью отдельных зерен массы и межзерновой пористостью. Поэтому уменьшение водопоглощения можно объяснить уменьшением зерен кальцита, его декарбонизацией [62,66] и накоплением дефектов структуры вследствие измельчения. Кроме того, механическая активация способствует уменьшению межзерновой пористости, что обусловлено плотной упаковкой МА дисперсных частиц. Как видно из рис. 3.5, водопоглощение образцов на основе СМБ (рис. 3.5, *а*) при 3 и 6 минутах МА снижается при температуре 900 °С с 25% до 17,9 и 17,5%, при 950 °С до 14,4 и 14% соответственно, на основе СМТ (рис. 3.5, *б*) – при 900 °С: с 20,5 до 18 и 17,5% и при 950 °С – до 14,4 и 14%, соответственно, т.е. происходит интенсивное уплотнение материала, связанного с исчезновением межфазовых границ (твердое тело-пора) [139]. Следовательно, температура спекания керамического черепка на основе СМБ и СМТ находится в интервале температур 900-950°С, дальнейшее увеличение до 1000-1050 °С приводит к незначительному понижению водопоглощения – до 14 и 13,4... 13,6% при 3 и 6 минутах МА. Значительное уменьшение пористости наблюдается у образцов на основе СМА (рис. 3.5, *в*) при МА при температуре 900 °С: значение водопоглощения снижается с 23,3 до 16,4% у 3 минутноактивированного и до 17,2% у 6 минутноактивированного сырья. Дальнейшее увеличение температуры ведет к незначительному уменьшению водопоглощения.



a



б



в

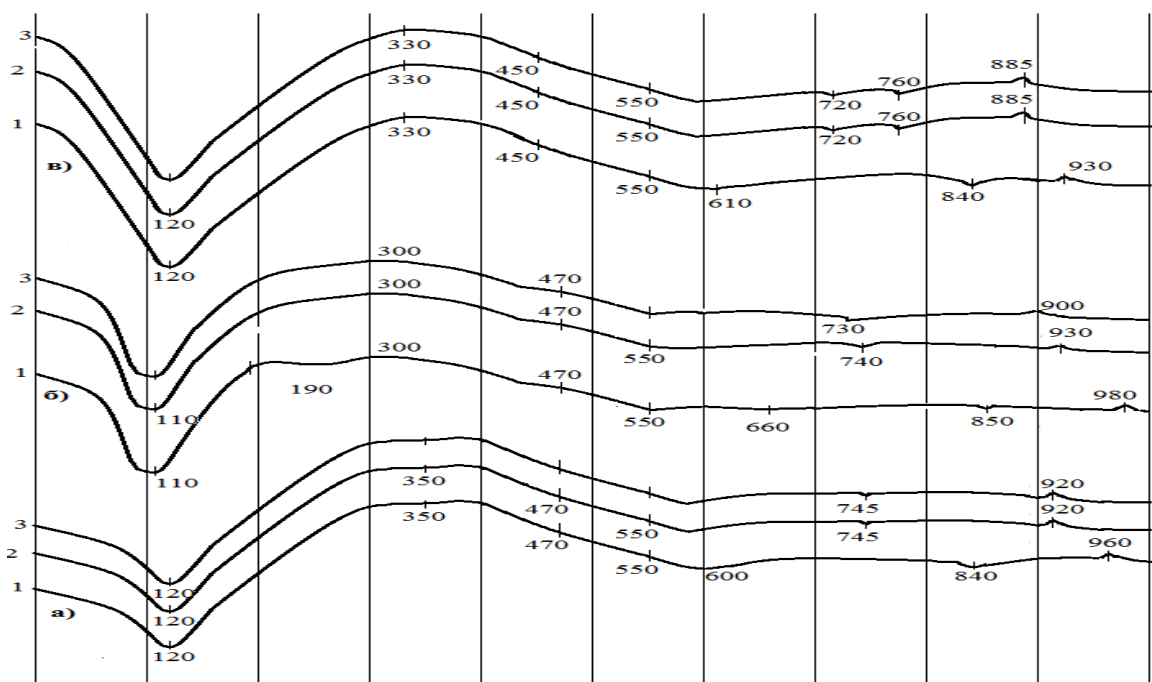
Рис.3.5. Зависимость водопоглощения от времени МА и температуры обжига образцов на основе: *a* – СМБ; *б* – СМТ; *в* – СМА .

Активизирующее влияние дисперсности сырья на спекание подтверждают дифференциально-термические анализы (ДТА) и значения прочности и плотности, представленные на рис. 3.6. и в табл. 3.4.

На ДТА суглинков видно (рис. 3.6), при нагревании до 110-120 °C из суглинков удаляется адсорбционная вода. На ТГ можно увидеть выгорание

органических примесей при 300-350 °С с потерей массы 0,38-0,7. Эндозэффект в интервале температур 600-660°С связан с полной потерей воды и дегидратация глинистых минералов. Эффект при 840-850 °С связан с разложением карбонатов. Экзоэффект при 930-980 °С соответствует образованию новых фаз.

ДТА



ТГ

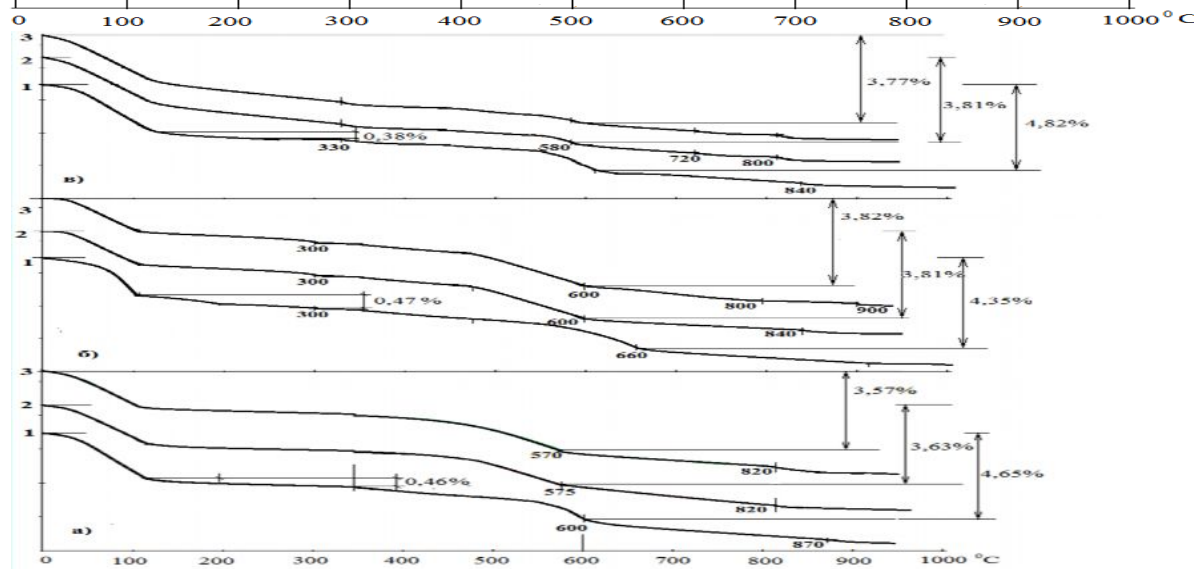
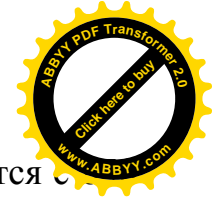


Рис. 3.6. ДТА и ТГ масс 1- до МА; 2 – после МА в течение 3 минут; 3 - после МА в течение 6 минут; а) СМБ; б) СМТ; в) СМА

ДТА керамических масс на основе МА суглинков показал, что у СМБ (рис. 3.6, а) процессы декарбоназации смещаются с 840 до 745 °С, а процесс кристаллизации новообразований – с 960 до 920 °С.



В МА СМТ (рис. 3.6, б) разложение карбонатов при МА сдвигается до 740°C при 3 минутах МА и до 730°C при 6 мин. МА. Начало процесса кристаллизации новообразований смещается с 980 до 930°C при 3 минутах МА и до 900°C при 6 мин.

У керамических масс на основе СМА (рис. 3.6, в) разложение кальцита происходит при 840°C , а у МА при 3 и 6 минутах этот процесс имеет двухступенчатый прогиб 720 и 760°C . Снизился также процесс кристаллизации новообразований – с 930 до 885°C .

На ТГ суглинков процесс удаления адсорбционной воды происходит в одну стадию, а повышение скорости деструкции глинистых минералов МА суглинков наблюдается наклоном кривой ТГ (2,3) в интервале температур 470 - 600°C .

Из табл. 3.4 видно, что значение предела прочности при сжатии $R_{сж}$ образцов растет при повышении температуры обжига и при увеличении времени МА. $R_{сж}$ из МА глинистого сырья в течение 3 и 6 минут выше, чем у образцов из неактивированного сырья. Причем максимальные значения получены при МА в течение 3 минут: $R_{сж}$ растет с $10,3$ - $15,9$ МПа до $13,3$ - $20,4$ МПа; в течение 6 минут значения $R_{сж}$ – до $12,9$ - $20,9$ МПа.

Это связано как с увеличением содержания частиц менее 5 мкм в сырьевой смеси, так и развитием деформаций или искажением кристаллической решетки частиц, вызванные механической активацией, что привело к максимальной упаковке припекающихся частиц и увеличению количества контактных точек образования расплава, т.е. интенсифицируется процесс спекания, а следовательно, увеличивается прочность и плотность черепка по мере увеличения времени МА.

У керамического образца на основе 3 минутноактивированного СМА $R_{сж}$ растет с $13,1$ МПа до $20,4$ МПа при 900°C , снижается с $20,4$ МПа до $13,3$ МПа при 950°C , несмотря на повышение плотности (табл.3.4) и уменьшение водопоглощения (рис. 3.6,б). На основе 6 мин. МА СМА $R_{сж}$ растет с $10,1$ МПа до $18,4$ МПа при 900°C , падает с $14,3$ МПа до $12,9$ МПа при 950°C и

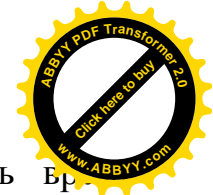


повышается с 15,9 до 19,9 МПа при 1000 °С со значениями плотности 1,79, 1,85 г/см³.

Таблица 3.4 - Влияние времени механической активации на физико-механические характеристики образцов

$t_{обж}$, °С	Время активации, в мин.					
	0		3		6	
	$R_{сж}$, МПа	ρ , г/см ³	$R_{сж}$, МПа	ρ , г/см ³	$R_{сж}$, МПа	ρ , г/см ³
СМБ						
900	10,3	1,62	15,5	1,77	16	1,78
950	13	1,67	18	1,8	20,9	1,8
1000	15,6	1,72	20,0	1,83	19,9	1,82
СМТ						
900	11,9	1,68	14,9	1,8	15,1	1,79
950	13,2	1,71	18,2	1,85	18,5	1,86
1000	15,6	1,74	20,0	1,87	19,2	1,87
СМА						
900	10,1	1,62	20,4	1,8	18,4	1,79
950	14,3	1,69	13,3	1,83	12,9	1,8
1000	15,9	1,7	20,1	1,79	19,9	1,85

То есть, прочность образцов при МА повышается, но уменьшается при повышении температуры обжига. Возможно произошла быстрая кристаллизация вязкой стеклофазы при охлаждении, что приводит к дополнительной хрупкости керамических образцов и снижению прочности на сжатие.



Для устранения вышеописанного процесса можно увеличить время изотермической выдержки для более глубокого созревания черепка и замедлить охлаждение.

Таким образом, для глинистого сырья месторождений СМБ и СМТ оптимальными параметрами можно считать: 3 мин. МА и температура обжига 950 °С, для СМА – 3 минуты МА и 900 °С.

Установлено, что спекание керамического материала напрямую зависит от дисперсности частиц, вызванной МА в течение 3 минут.

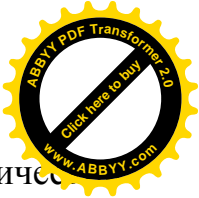
У керамических масс на основе МА суглинков процессы кристаллизации новообразований происходят на 40-80°С, а разложение кальцита на 80-120 °С раньше, чем у исходных масс.

Увеличение прочности и плотности черепка обусловлено максимальной упаковкой припекающихся частиц и увеличением количества контактных точек образования расплава вследствие уменьшения размера частиц и развития деформаций или искажением кристаллической решетки частиц, вызванные МА.

МА сырья в течение 3 минут интенсифицирует процесс спекания, снижая интервал спекания: при 900-950 °С можно получить изделие с повышенной прочностью с некоторым повышением плотности. Однако, полученные образцы характеризовались высолообразованием и морозостойкостью до 15 циклов. Кроме того при формовании образцов были обнаружены напластования (свилы), а после сушки – микро- и макротрещины.

3.1.4. Оптимизация процесса спекания керамического черепка из механоактивированных смесей методом экспериментально-статистического моделирования

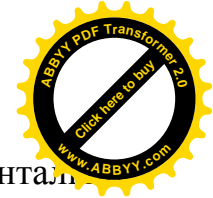
Для определения оптимальных технологических параметров керамического черепка за механоактивированных смесей был поставлен двухфакторный эксперимент на 3 уровнях (табл.3.5). [44]



Рецептурными параметрами были выбраны: X_1 – время механической активации (0,3,6 мин.); X_2 – температура обжига (900, 950, 1000 °C). Критерии оптимизации: Y_1 – прочность на сжатие (МПа); Y_2 – водопоглощение (%).[44]

Таблица 3.5 – Двухфакторный план эксперимента

№№ п/п	План эксперимента		Натуральные значения		Выходные параметры оптимизации опытов			
	X_1	X_2	X_1	X_2	$Y_1 (R_{сж}, \text{МПа})$		$Y_2 (W, \%)$	
					$R_{сж1}$	$R_{сж2}$	W_1	W_2
СМБ								
1	-1	-1	0	900	10,3	10	25	26
2	+1	-1	6	900	16	15,5	17	17
3	-1	+1	0	1000	15,6	15	19,9	21
4	+1	+1	6	1000	19,9	20	13	13,3
5	-1	0	0	950	13	13,5	22,2	21
6	+1	0	6	950	20,9	21	14	13,5
7	0	-1	3	900	15,5	16	17,9	18
8	0	+1	3	1000	20	20,3	14	14,6
9	0	0	3	950	18	18,5	14,4	13
СМТ								
1	-1	-1	0	900	11,9	12	20,5	20,3
2	+1	-1	6	900	15,1	15	17,5	17
3	-1	+1	0	1000	15,6	15	16,9	17
4	+1	+1	6	1000	19,2	19	13,4	13
5	-1	0	0	950	13,2	13	18	18,5
6	+1	0	6	950	18,5	19	14	13,2
7	0	-1	3	900	14,9	15	18	18
8	0	+1	3	1000	20	20,1	13,7	13
9	0	0	3	950	18,2	18	14,4	13,2
СМА								
1	-1	-1	0	900	10,1	10,5	23,3	23
2	+1	-1	6	900	18,4	19	17,2	17
3	-1	+1	0	1000	15,9	16,6	19,3	19
4	+1	+1	6	1000	19,9	18	16	15
5	-1	0	0	950	14,3	13	20,8	20
6	+1	0	6	950	12,9	12	16,2	16
7	0	-1	3	900	20,4	18	16,4	16
8	0	+1	3	1000	20,1	22	15,9	14,8
9	0	0	3	950	13,3	12	16	15



По результатам экспериментов были построены экспериментальные статистические модели (3.1-3.10) и номограммы влияния факторов на свойства керамического черепка (рис. 3.10). [44]

СМБ

$$R_{сж} = 17,687 + 3,161X_1 + 2,281X_2 - 1,84X_1^2 - 0,545X_2^2 - 0,432X_1X_2 \quad (3.1)$$

$$W = 15,032 - 4,128X_1 - 2,447X_2 + 2,958X_1^2 + 1,244X_2^2 + 0,249X_1X_2 \quad (3.2)$$

СМТ

$$R_{сж} = 16,746 + 2,19X_1 + 2,12X_2 - 1,919X_1^2 - 0,131X_2^2 + 0,227X_1X_2 \quad (3.3)$$

$$W = 15,169 - 2,111X_1 - 2,051X_2 + 1,355X_1^2 + 0,701X_2^2 - 0,185X_1X_2 \quad (3.4)$$

СМА

$$R_{сж} = 15,183 + 1,532X_1 + 1,659X_2 - 2,058X_1^2 + 5,226X_2^2 - 2,212X_1X_2 \quad (3.5)$$

$$W = 15,484 - 2,48X_1 - 1,264X_2 + 2,79X_1^2 - 0,015X_2^2 + 0,727X_1X_2 \quad (3.6)$$

Значимость коэффициентов моделей определяли по критерию Стьюдента, адекватность уравнений моделей – по критерию Фишера (табл. 3.6).

Анализ моделей (3.1) показывает, что наибольшее влияние на увеличение $R_{сж}$ СМБ оказывает МА (наибольшие коэффициенты находятся при X_1 и X_1^2). На увеличение $R_{сж}$ у СМТ и СМА (3.3, 3.5) МА и температуры обжига оказывают влияние почти одинаково.

Из табл. 3.6 видно что коэффициент X_2^2 у СМТ менее табличного значения критерия Стьюдента, т.е. незначим. Поэтому, увеличение температуры обжига у СМТ приводит к незначительному снижению $R_{сж}$.

Также наблюдается уменьшение водопоглощения с увеличением времени МА и температуры обжига (3.2, 3.4, 3.6). Однако, с увеличением температуры обжига и времени активации их взаимовлияние на уменьшение водопоглощения незначимо.

По критерию Фишера (табл. 3.6) уравнения математических моделей являются адекватными, т. е. применимы для решения производственных задач.

Оптимизация состава керамического материала проводилась по основным характеристикам, к которым предъявляются требования ГОСТ для стеновых материалов – $R_{сж} \geq 10$ МПа; $1,6 \leq W \leq 16$ %.

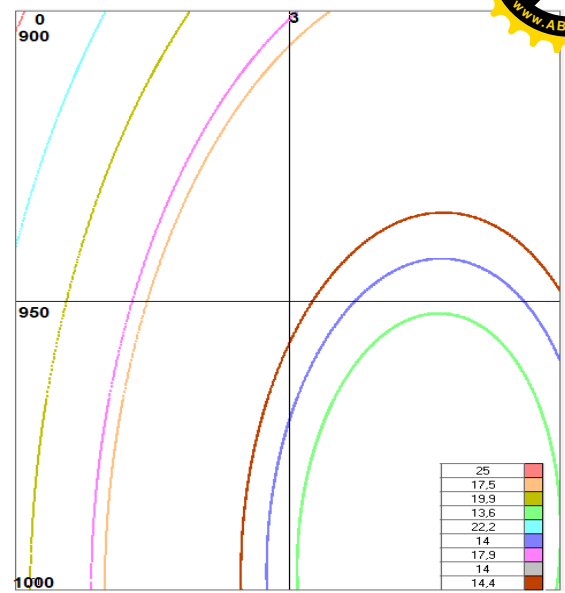
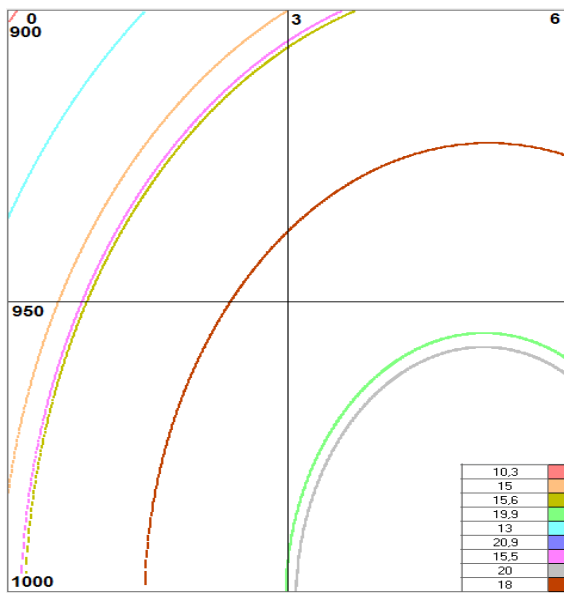


Таблица 3.6 - Статистическая оценка адекватности моделей

СМБ												
$Y(R_{с.ж})$							$Y(W)$					
	b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{12}	b_{22}	b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{12}	b_{22}
*t-критерий	67,975	28,384	20,482	8,548	3,254	2,532	26,67	17,112	10,144	6,344	0,866	2,668
*Значимость	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1
Дисперсия адекватности математической модели	0,302						0,366					
Число степеней свободы при значимых коэффициентах	-						1					
Табличное значение критерия Фишера	4,96						3,33					
Расчетное значение критерия Фишера	3,87						3,1					
СМТ												
$Y(R_{с.ж})$							$Y(W)$					
	b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{12}	b_{22}	b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{12}	b_{22}
*t-критерий	91,016	27,811	26,935	12,608	2,418	0,861	41,761	13,579	13,193	4,509	0,998	2,333
*Значимость	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	0	1
Дисперсия адекватности математической модели	0,183						0,516					
Число степеней свободы при значимых коэффициентах	1						1					
Табличное значение критерия Фишера	4,96						3,71					
Расчетное значение критерия Фишера	4,69						3,39					
СМА												
$Y(R_{с.ж})$							$Y(W)$					
	b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{12}	b_{22}	b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{12}	b_{22}
*t-критерий	13,888	3,27	43,54 6	2,276	3,965	5,778	35,595	13,321	6,789	7,753	3,275	0,042
*Значимость	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1
Дисперсия адекватности математической модели	4,673						0,665					
Число степеней свободы при значимых коэффициентах	-						1					
Табличное значение критерия Фишера	3,71						3,33					
Расчетное значение критерия Фишера	3,39						3,05					

*Критерии Стьюдента и значимость коэффициентов модели (1/0 - значимый/незначимый)

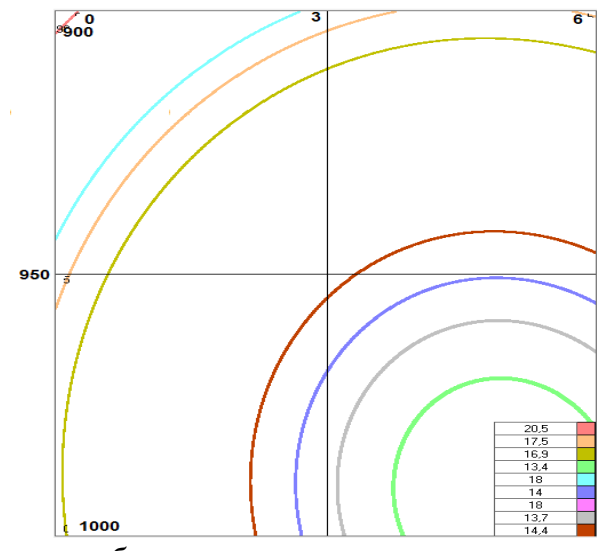
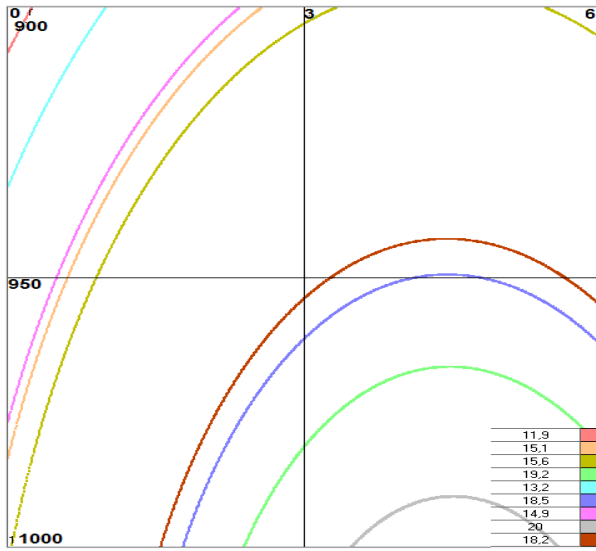
1)



a

б

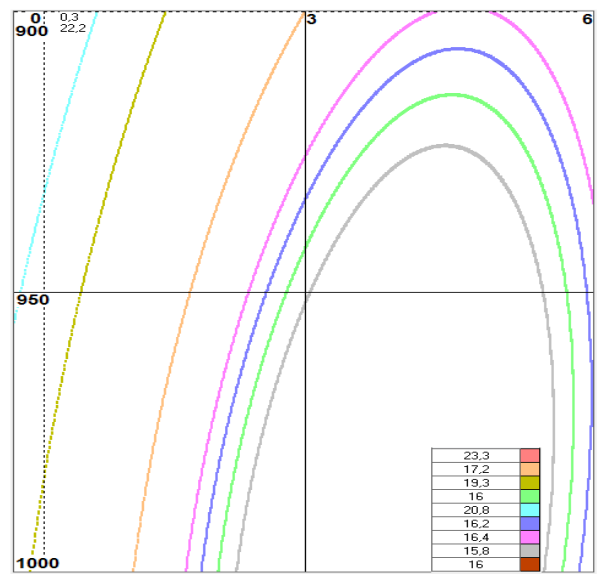
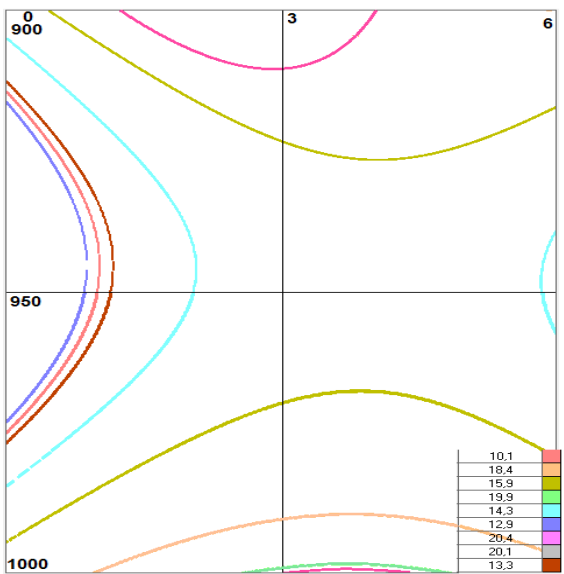
2)



a

б

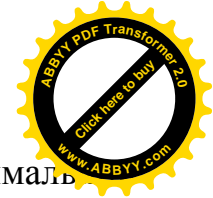
3)



a

б

Рис.3.7. Номограммы свойств керамического черепка на основе : 1) СМБ; 2) СМТ; 3) СМА: а) – прочность на сжатие $R_{сж}$; б) – водопоглощение W



По полученным номограммам видно, что для СМБ оптимальная область с $X_1 = -0,3...+1$ (рис. 3.7). Значения экстремумов составляет $R_{сж} = 17,413$ и $W = 14,743$ со значениями факторов: $X_1 = 0,339$ (2,433 мин.) и $X_2 = -0,4$ (930 °С).

Увеличение прочности и уменьшение водопоглощения для СМТ происходит одинаково – $X_2 = -0,2... +1$. На номограммах хорошо видно резкое уменьшение $R_{сж}$ и увеличение W с уменьшением времени МА. Поэтому были приняты факторы: $X_1 = 0,461$ (3,339 мин.) при $X_2 = -0,2$ (940 °С). При этом $R_{сж}$ и W составляют 16,794 МПа и 14,97% соответственно.

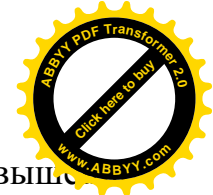
Анализ модели прочности на сжатие керамических образцов на основе СМА (3.9) и ее графического образа (рис. 3.7, 3)-а) показал, что по мере увеличения времени механоактивации до 6 минут прочность растет от 10 МПа до 16 МПа. Более высокие показатели прочности, до 20 МПа находятся в области $X_1 = -0,5$ до $+0,5$, т.е. время активации от 2 до 4 минут. Дальнейшая активация глины ведет к снижению прочности. Температуру обжига можно снизить до 900 °С. Из рис. 3.7, 3)-б) видно, что область с минимальным водопоглощением образцов из СМА находится в пределах $X_1 = -0,5$ до $+1$, $X_2 = -1$; $+1$. Экстремумы функций отклика $R_{сж} = 20,524$ МПа и $W = 15,756\%$ соответствуют значениям факторов: $X_1 = 0$ (3 мин.) при $X_2 = -1$ (900 °С).

Фактор X_1 для СМБ и СМТ был скорректирован с $X_1 = 0,339$ (2,433 мин.) и $X_1 = 0,461$ (3,339 мин.) на $X_1 = 0$ (3 мин.), фактор температуры обжига при этом составил $X_2 = 0$ (950 °С).

Таким образом, оптимальными параметрами можно считать: 3 минуты активации и температура обжига для СМБ и СМТ – 950 °С и СМА – 900 °С.

3.2. Влияние комплексной активации глинозольных смесей на основные свойства

При использовании МА суглинков установлена интенсификация спекания и повышение прочностных характеристик с некоторым уплотнением изделий,



однако основные недостатки кирпича из суглинка – повышение высолочности, низкая морозостойкость полностью не устраняются.

Известно, что критерием разработки энерго- и ресурсосбережения является использование отходов производства. Из литературных источников известно, что наибольшим эффектом в производстве керамического кирпича является использование золы. Поэтому, чтобы усилить эффективность воздействия на повышение качественных характеристик изделия в работе применялась комплексная активация суглинков с золой с пластифицирующей добавкой.

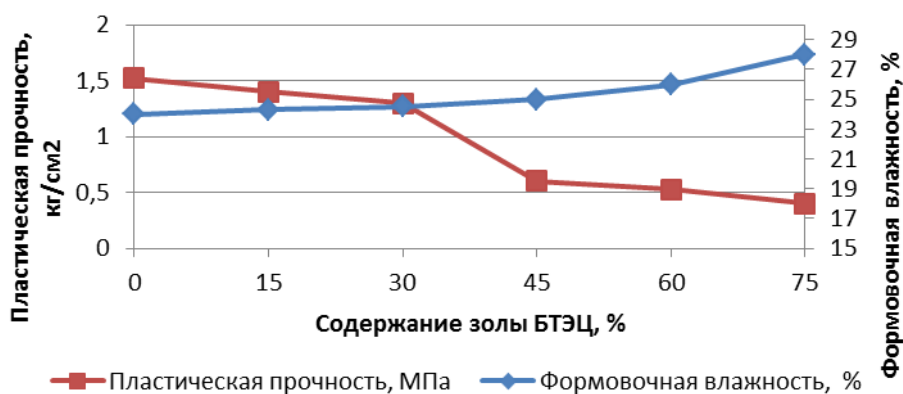
Для этого были составлены смеси с содержанием золы от 0 до 75% и определялись число пластичности и пластическая прочность глинозольной массы. Образцы изготавливались по пластичной технологии и после сушки были определены воздушная усадка и коэффициент чувствительности. Результаты экспериментов представлены на рис 3.8 и 3.9.

Проведенные исследования показали (рис. 3.8), что пластическая прочность глиномассы уменьшается с увеличением формовочной влажности. Это, как известно, связано с уменьшением ван-дер-ваальсовых сил межмолекулярного притяжения. На твердых частицах развиваются гидратные оболочки, в системе появляется свободная вода и ослабляется действие капиллярных сил. Кроме того, добавка золы играет дезагрегирующую (пептизирующую) роль, увеличивающая степень гидратации частиц.

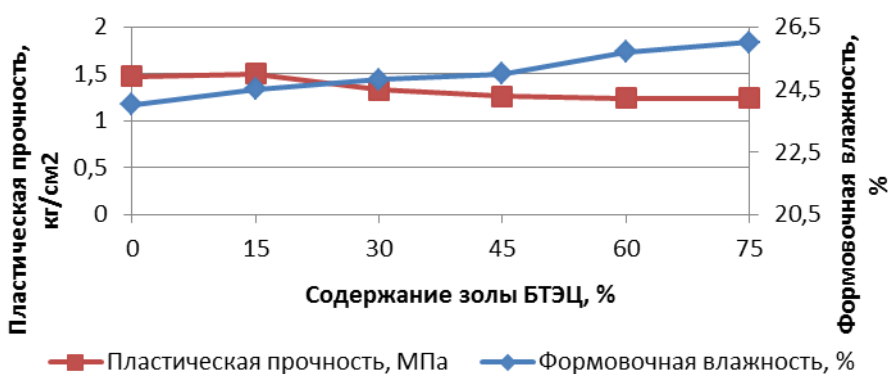
При добавлении 45% золы в СМБ (рис. 3.8, а) происходит незначительное увеличение формовочной влажности (с 24,5% до 25%), что резко снижает пластическую прочность массы с 1,3МПа до 0,6МПа.

Вероятно, это связано с ослаблением и разрушением отдельных связей в системе, ввиду малой связности золы и уменьшением числа непосредственных контактов между частицами золы и глины.

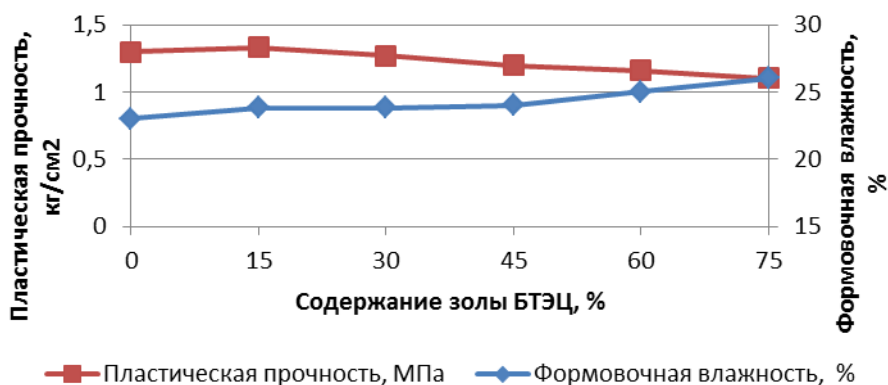
Число пластичности (рис. 3.9) уменьшается с увеличением золы, что благотворно влияет на усадочные свойства керамических масс.



а)



б)



в)

Рис. 3.8. Влияние формовочной влажности на пластическую прочность зологлиняных масс на основе а) СМБ; б) СМТ; в) СМА.

При определении сушильных свойств образцов на основе глинозольных смесей различного состава (рис. 3.9) было выявлено, что зола оказывает значительный отошающий эффект: с увеличением добавки от 0 до 75% коэффициент чувствительности (K_v) и воздушная усадка ($L_{возд.}$) существенно снижаются.

Наиболее эффективно у образцов на основе токмокского суглинка (рис. 3.9, б) : при добавлении до 75% золы K_v уменьшается на 70%, в то время как у

остальных суглинков – на 50-53%. Так, из разряда среднечувствительных суглинки с содержанием золы переходят в разряд малочувствительных к сушке.

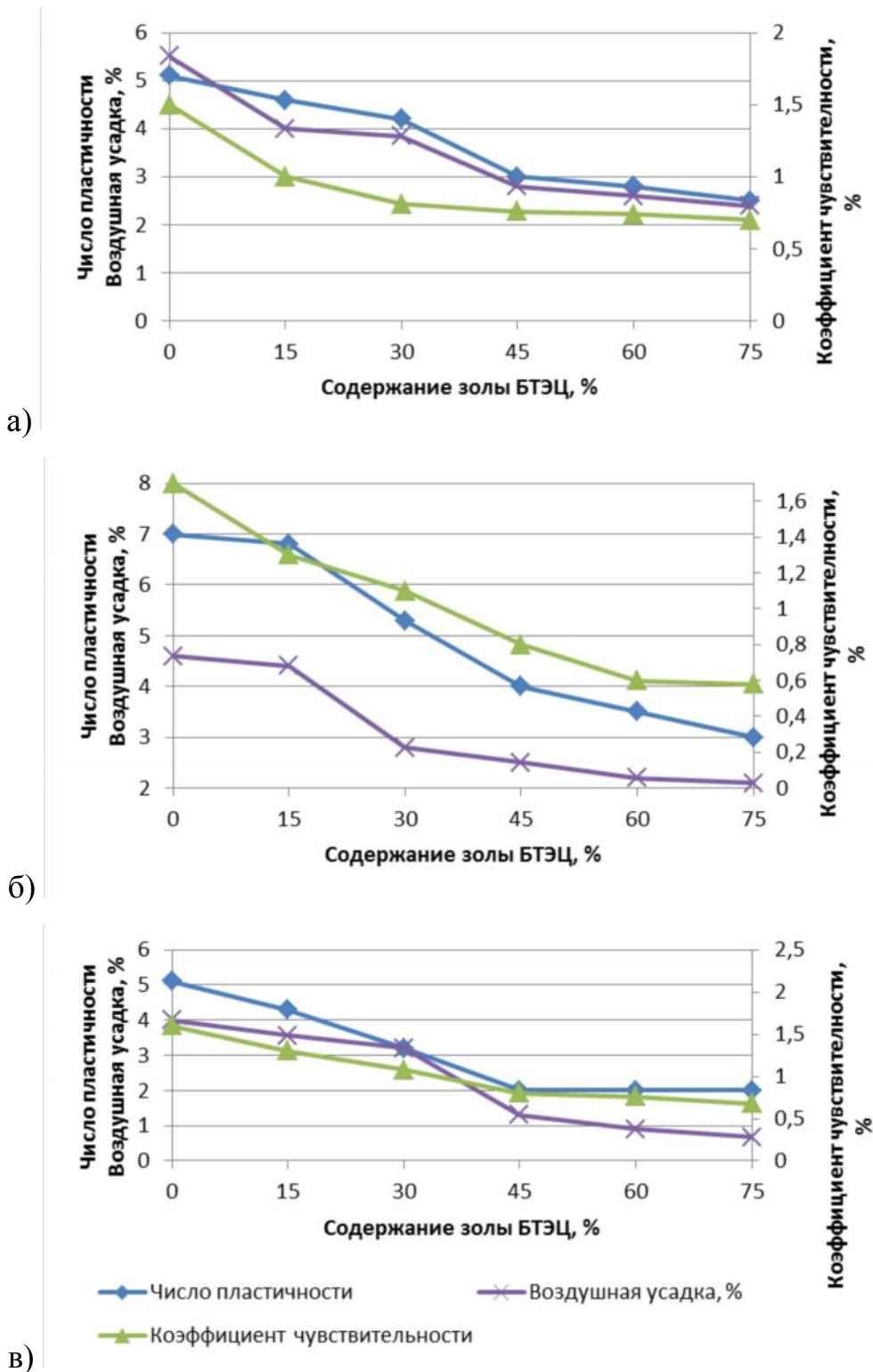


Рис. 3.9. Влияние добавки золы на технологические свойства суглинков зологлиняных масс на основе на основе
 а) СМБ; б) СМТ; в) СМА.



Воздушная усадка образцов из СМБ и СМА (рис. 3.9, а, в) $L_{возд}$ содержанием золы до 30% снижается плавно, затем происходит резкий спад. Из СМТ (рис. 3.9, б) с содержанием золы более 45% $L_{возд}$ резко снижается, незначительное повышение усадки объясняется небольшим увеличением формовочной влажности.

Таким образом, установлено, что ввод золы в суглинистое сырье от 0 до 75% уменьшает коэффициент чувствительности и воздушную усадку. Однако, снижается пластическая прочность структуры и число пластичности, формовочная влажность при этом увеличивается.

Для увеличения сил межмолекулярного притяжения частиц глинозольное сырье необходимо подвергать совместной МА.

При этом измельченные частицы золы, в том числе несгоревшие угольные, сферолитовые, аморфизированные глинистые и др., перетираясь друг с другом и частицами суглинка будут способствовать образованию реакционноспособных участков частиц. Для улучшения процессов распределения влаги в глинозольной смеси, а также устранения пептизирующей роли золы в МА глинозольную смесь следует вводить ПАВ, которые будут адсорбироваться на наиболее реакционноспособных участках частиц. Как известно [23,66,140], процесс адсорбирования протекает более интенсивно на дисперсных частицах порошков, являющиеся всегда более активными адсорбентами чем крупные зерна. Т.е. данная комплексная активация будет обладать гидрофобно-пластифицирующим эффектом.

В качестве пластифицирующей добавки был выбран нафетенат натрия ПО-ПБ-7, изготовленный на основе отходов нефтехимической промышленности, который применяется как воздухововлекающе-пластифицирующая добавка в бетоны и растворы в количестве 0,05-0,3%. Для керамического производства применяется впервые.

Оптимальное время механической активации для всех суглинков составляет 3 минуты, поэтому смеси с различным содержанием золы подвергали совместной механической активации в активаторе-смесителе в



течение 3 минут. Для получения комплексно активированных смесей механоактивированные смеси вводили пластифицирующую добавку – нафтенат натрия ПО-ПБ-7 в количестве 0,1% от массы с водой затворения. Данная дозировка обусловлена тем, что при введении более 0,1% ПО-ПБ-7 будет способствовать вовлечению в смесь более 5% воздуха, что может увеличить пластичность, но снизить при этом пластическую прочность структуры.

Из совместно механоактивированных (МА) и комплексно активированных (КА) и увлажненных глинозольных смесей и формовались образцы-цилиндры методом пластического формования.

3.2.1. Определение пластической прочности масс

С целью выяснения влияния КА на реотехнологические свойства и для регулирования их у глинозольных масс различного состава были исследованы технологические и упруго-пластично-вязкие свойства масс. Для исследований был выбран суглинок месторождения Баш-Карасуу, как наиболее разрабатываемое месторождение и наиболее характерный представитель местных суглинков. Составы смесей и технологические свойства приведены в табл. 3.7.

Пластическая прочность структуры P_m является одним из критериев оценки формования, которую определяли графическим путем как точку пересечения кривых зависимостей P_m от абсолютной влажности W . На рис. 3.10 видно, что кривые представлены двумя прямолинейными участками, которые имеют различные наклоны к оси абсцисс.

На первом участке, где пластическая прочность P_m выше значения P_m от оптимальной влажности W_{opt} недостаточно развиты гидратные оболочки из-за содержания в дисперсной системе преимущественно связанной воды. На втором участке происходит полное развитие гидратных оболочек. Увеличивается число контактов, по которым действуют вандерваальсовы силы, что улучшает деформационные свойства массы. Здесь масса приобретает, так



называемое, рабочее состояние. Дальнейшее увеличение влажности приводит к резкому изменению свойств массы, обусловленное большим количеством иммобилизованной воды, масса теряет связность и перестает формоваться.

Таблица 3.7 – Технологические характеристики составов

Состав	Шифры	Добавка зола, %	Форм. влажн. $W_{онм}, \%$	Пласт. прочн. P_m , МПа	$ctg\beta$	Коэффициен т чувств. K_χ
Исходные	I	0	24	1,52	1,7	1,4
	II	15	24,3	1,4	1,2	0,9
	III	30	24,5	1,1	1	0,73
	IV	45	25	0,6	0,8	0,49
	V	60	26	0,53	0,7	0,4
	VI	75	28	0,4	0,6	0,37
МА	I'	0	25	1,7	1,5	1,5
	II'	15	23	1,59	1,9	1,08
	III'	30	23,5	1,5	2	0,88
	IV'	45	24	1,28	2,2	0,55
	V'	60	25	1	2	0,5
	VI'	75	26	0,8	1,7	0,45
КА	I''	0	19	1,87	2,1	1,5
	II''	15	19,6	1,87	2,2	0,89
	III''	30	20	1,8	2,4	0,6
	IV''	45	20,6	1,68	2,5	0,44
	V''	60	22,5	1,36	2	0,35
	VI''	75	23	1,2	1,8	0,3

Для выбора оптимальных составов за критерий формуемости было принято значение угла β верхнего прямолинейного участка кривой P_m к оси абсцисс (рис.3.10). Из данных заводской практики максимально допустимый предел колебаний давления, передаваемого массе ленточным прессом,

выражающийся как предел колебаний P_m , и соответствующий ему максимальный допустимый предел колебаний влажности W , приняты равными 0,1 МПа и 2% соответственно, поэтому $ctg \beta$ не должен быть меньше 2 [25,33].

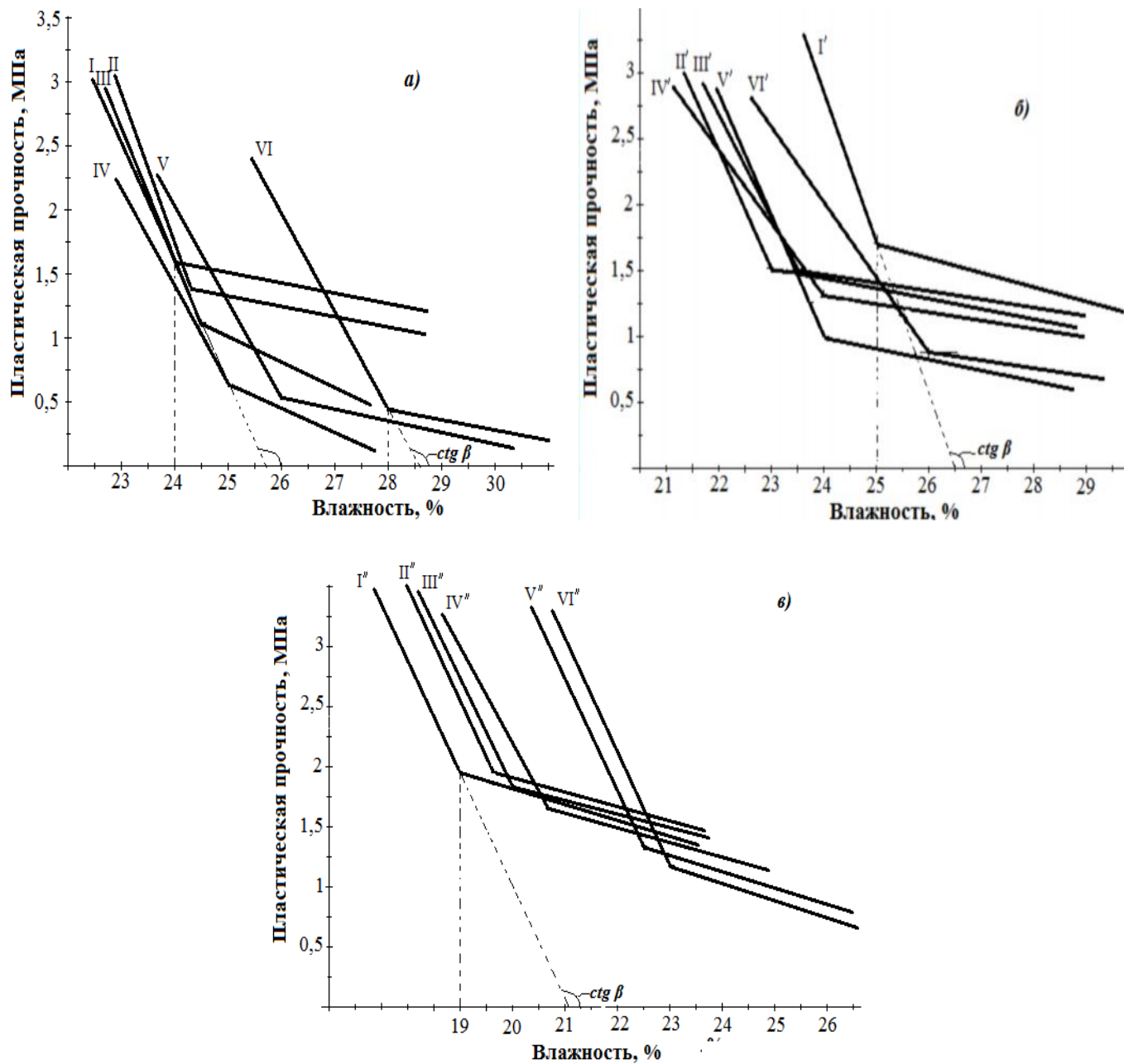
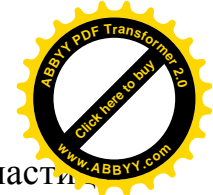


Рис. 3.10. Влияние формовочной влажности на пластическую прочность: а – исходных, б – МА, в – КА золглиняных масс

Исследованиями установлено, что пластическая прочность P_m и угол $ctg \beta$ у исходных масс (рис. 3.10, а) уменьшаются, формовочная влажность W_ϕ увеличивается с увеличением добавки золы. Это связано с уменьшением ван-



дер-ваальсовых сил межмолекулярного притяжения. На твердых частицах развиваются гидратные оболочки, в системе появляется свободная вода и ослабляется действие капиллярных сил.

В МА составах (рис. 3.10, б) уменьшение P_m и увеличение W_ϕ с увеличением количества добавки золы происходит незначительно вследствие ослабления пептизирующей роли золы за счет МА. Предел колебаний влажности колеблется от 1,5-2,2% (табл. 3.5).

В КА составах (рис. 3.10, в, табл. 3.7) увеличивается $ctg \beta$, что позволяет массе с пониженной влажностью хорошо формироваться на ленточном прессе. Наибольший угол наклона $ctg \beta = 2,5$ имеет КА глинозольная масса с 45% добавкой золы (IV'' состав). Пластическая прочность при этом увеличивается в сравнении с неактивированным и МА составами.

Коэффициент чувствительности K_v глинозольных смесей увеличивается у МА и КА суглинков, а с вводом золы уменьшается, что предопределяет возможность интенсификации процесса сушки образцов на основе КА зологлиняной массы.

3.2.2. Исследование реологических свойств керамических масс на основе различных составов

Исследование реологических свойств формовочных масс, определяющие технологические свойства масс при изготовлении из них изделий, на основе оптимальных составов: I, I', IV', IV'', проводилось на приборе Л.М. Толстого. [33,34]

По результатам экспериментов были построены графики кривых зависимости деформации (ε) от времени (τ) при фиксированных значениях нагрузки (P) (рис. 3.11) для получения ряда количественных характеристик упруго-пластично-вязких свойств (упругая деформация ε_0 , эластическая деформация ε_2 и градиент скорости деформации $d\varepsilon'/dt$). [33,34]

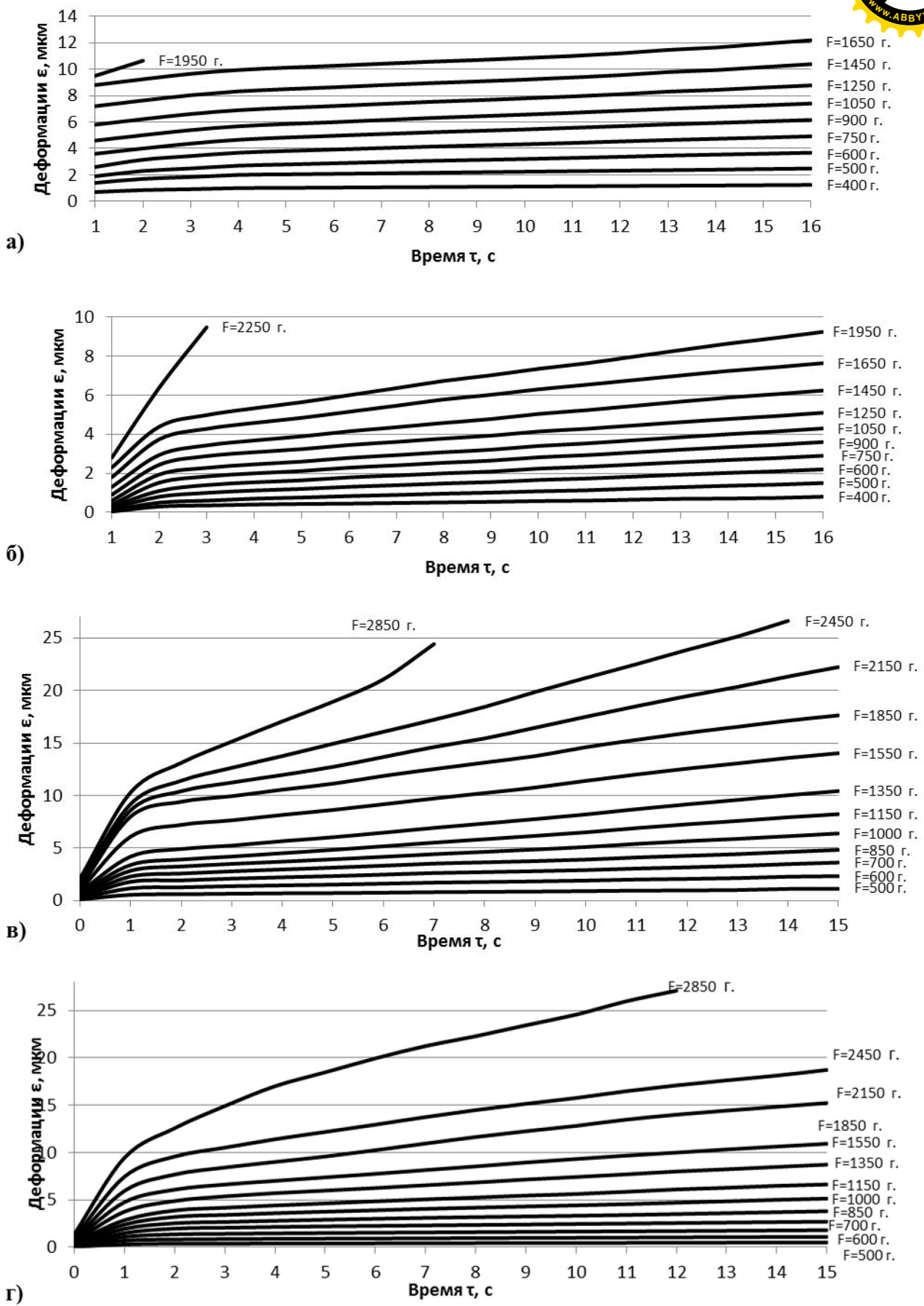
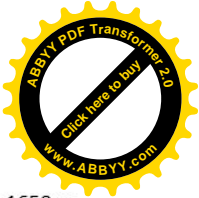
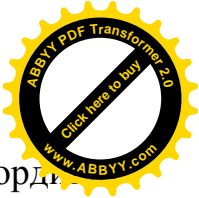


Рис. 3.11. Зависимости ϵ_0 ; $\epsilon_2 \partial\epsilon'/\partial\tau$ от напряжения сдвига керамической массы на основе составов: а) – I; б) – I'; в) – IV'; г) – IV''



Общую деформацию $\varepsilon_{\text{общ.}}$ определяли, восстанавливая на ось ординат перпендикуляр из конечной точки кривой при 900 с. Быстрая эластическая (упругая) деформация ε_0 соответствует данным на оси ординат при $t = 0,05-1$ с., т.е. почти на самой оси.

Медленную эластическую (эластическую) деформацию ε_2 определяли по отрезку на оси ординат, отсекаемой касательной, проведенной к кривой соответствующей нагрузки данной величины.

Пластическая деформация $\Delta\varepsilon_1$ соответствует разности между величиной общей и суммой величин упругой и эластической деформацией

$$\Delta\varepsilon_1 = \varepsilon_{\text{общ.}} - (\varepsilon_0 + \varepsilon_2) \quad (3.7)$$

Градиент скорости деформации $d\varepsilon'/dt$ вычисляли как отношение отрезка $\Delta\varepsilon_1$ ко всему времени нагружения и толщине образца – $a=0,6$ см.

Так, для первого нагружения образца из СМБ градиент скорости деформации (рис.3.11) вычисляли следующим образом:

$$\frac{\partial\varepsilon'}{\partial\tau} = \frac{10^{-5}}{900 \cdot 0,6} = 0,009 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}. \quad (3.8)$$

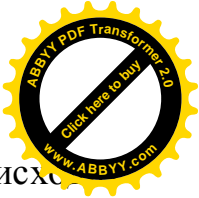
Аналогичный расчет производили и на всех остальных ступенях нагружения.

Напряжение сдвига вычисляли по формуле:

$$P = \frac{F \cdot g}{\text{см}^2} = 0,1 \text{ Па} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ МПа}, \quad (3.9)$$

где F – нагрузка, г; g – ускорение свободного падения $9,81 \text{ см/с}^2$; 10 – площадь пластинок, см^2 .

Полученные экспериментальные данные показывают, что у керамических масс на основе МА суглинка (рис. 3.11, б) наблюдается понижение упругой и эластической деформаций и увеличение скорости деформаций, а также испытывают нагрузку 1850-1950 г и не разрушаются в сравнении с чистым



суглинком (рис. 3.11, а). У МА и КА золокерамических масс происходит интенсивное развитие деформаций и разрушение при нагрузке 2850 г.

На основании результатов проведенных опытов, графически определенных на рис. 3.11 получили ряд независимых количественных характеристик упруго-пластично-вязких свойств масс.

Модуль упругости получен из выражения

$$E_1 = P \cdot a / \varepsilon'_0 \quad (3.10)$$

где P – напряжение сдвига, МПа; a – толщина деформируемого слоя массы, 10^{-3} м; $\varepsilon'_0 = \varepsilon_0/a$ – относительная упругая деформация, 10^{-6} м.

Модуль эластичности:

$$E_2 = P / \varepsilon'_2, \quad (3.11)$$

где $\varepsilon'_2 = \varepsilon_2/a$ – относительная эластическая деформация, 10^{-6} м.

По полученным данным для всех нагрузок строили вспомогательные графики $\varepsilon_0 = f_1(P)$, $\varepsilon_2 = f_2(P)$ и $d\varepsilon_1/dt = f_3(P)$ (рис. 3.11). Значение условного статистического предела текучести P_{kl} , необходимое для расчета наибольшей пластической вязкости, определяли из графика как отрезок, отсекаемый прямой на оси: 0,7; 3; 1,2 и 3,2 кПа соответственно для составов I, I', IV', IV'' (рис. 3.12, а-г).

При построении графиков и расчете структурно-механических констант имелось в виду, что они характеризуют только практически неразрушенные структуры, у которых процесс разрушения и восстановления при нагружениях находятся в равновесии. Только в этом случае возможно постоянство величин модулей E_1 и E_2 и наибольшей пластической вязкости η_1 . Поэтому на графиках $\varepsilon_0 = f_1(P)$, $\varepsilon_2 = f_2(P)$ и $d\varepsilon_1/dt = f_3(P)$ (рис. 3.12) определены области напряжений P , в которых константы E_1 и E_2 постоянны. [33,34]

Значения деформаций, полученные в результате графических построений, а также вычисленные на их основе структурно-механических констант и реологических характеристик сведены в табл. 3.8.

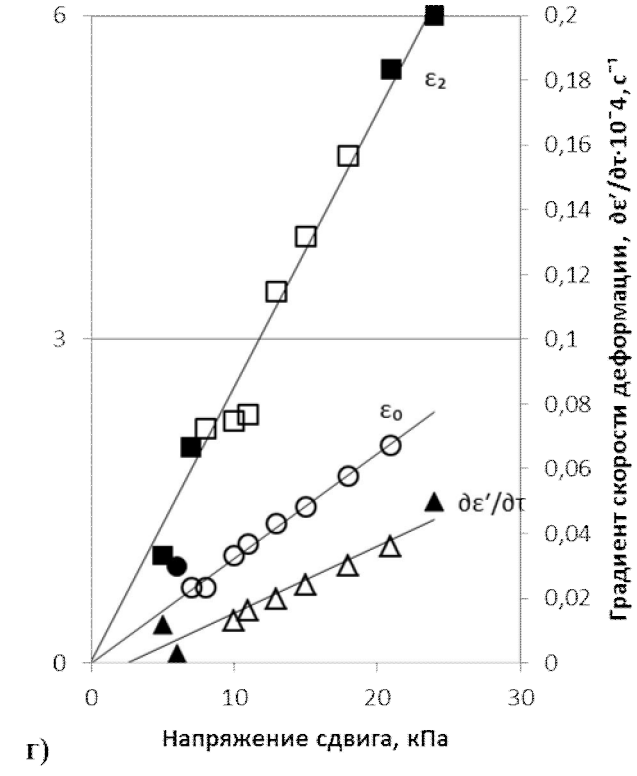
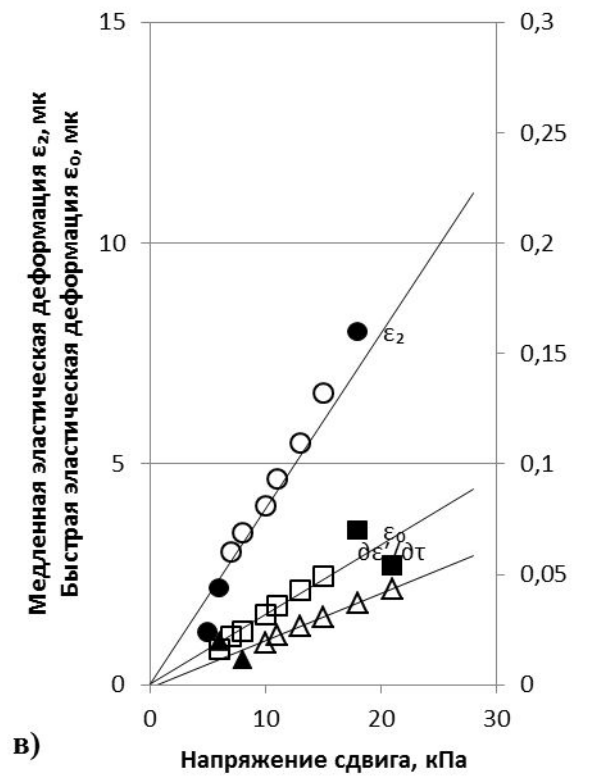
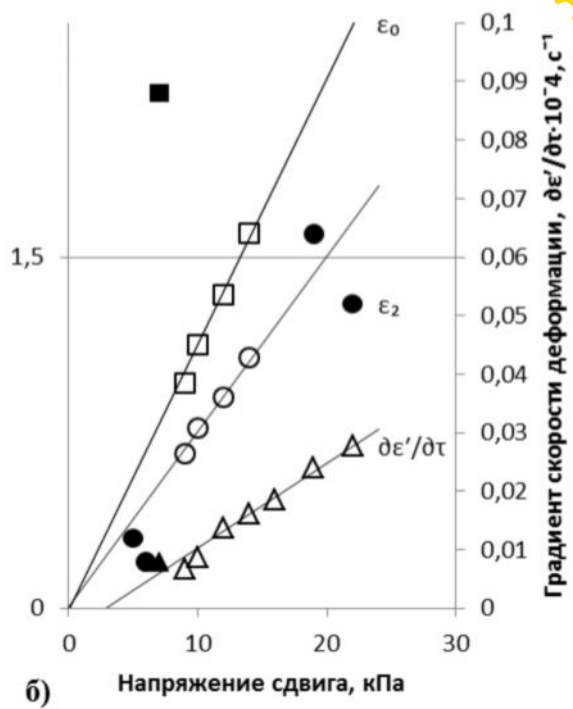
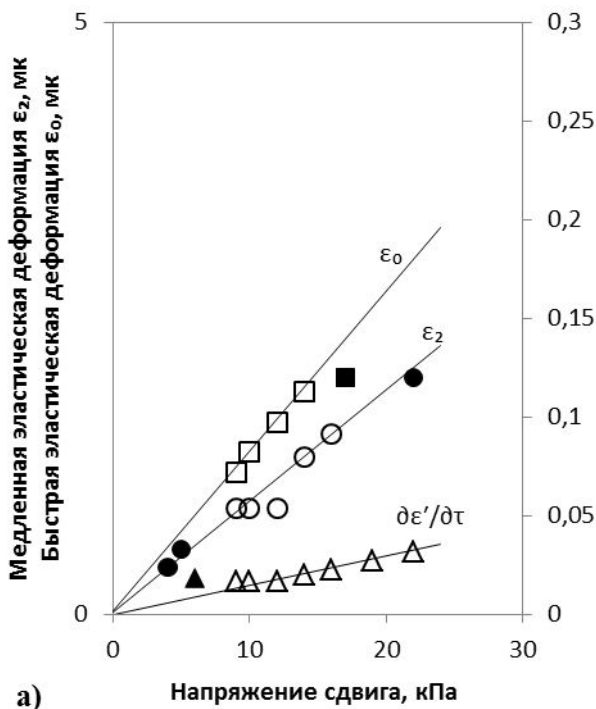


Рис. 3.12. Зависимости быстрой эластической (упругой) (ϵ_0); медленной эластической (ϵ_2) и градиента скорости ($\partial\epsilon'/\partial\tau$) деформации от напряжения сдвига керамической массы на основе составов: а) – I; б) – I'; в) – IV'; г) – IV''.

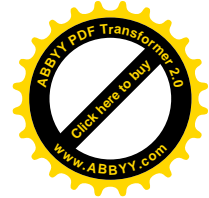


Таблица 3.8 - Структурно-реологические константы и характеристики глинозольных масс

Структурно-механические константы и характеристики	I	I'	IV'	IV''
Формовочная влажность W_{ϕ} , %	24	25	24	20,6
Модуль медленной эластической деформации E_1 , МПа	42,3	56,0	38	59
Модуль быстрой эластической деформации E_2 , МПа	60	85	24,7	36,2
Вязкость $\eta \times 10^8$, Па \times с	692	870	465	612
Условный предел текучести $P_k \times 10^4$, МПа	0,7	3	1,2	3,2
Эластичность λ	0,415	0,397	0,606	0,620
Пластичность $P_k/\eta \times 10^7$, сек $^{-1}$	0,101	0,345	0,258	0,522
Период истинной релаксации Θ , сек	2790	2630	3100	1363
Быстрая эластическая деформация ε_0 , %	44	42	29	30
Медленная эластическая деформация ε_2 , %	31	30	45	43
Пластическая деформация $\varepsilon_{1\tau}$, %	25	28	26	27
Мощность условная, $N_{\varepsilon} \times 10^{-5}$, эрг/сек	180	243	114	169
Структурно-механический тип	0	0	I	I

Реологические характеристики определяли по формулам [33,34]:

эластичность:

$$\lambda = E_1/(E_1 + E_2), \quad (3.12)$$

период релаксации

$$\Theta = 1/(E_1 + E_2), \quad (3.13)$$



условная мощность:

$$N = P/\varepsilon_{общ}' \quad (3.14)$$

Для определения структурно-механического типа (СМТ) исследуемых масс определяли соотношение различных видов деформаций образцов при сдвиге, представленные на треугольных диаграммах в координатах «упругая деформация (ε'_0) – эластическая деформация (ε'_2) – пластическая деформация ($\varepsilon'_{1\tau}$)» [33,34] - рис. 3.13 (нанесение точек соответствуют нумерации масс, приведенных в табл. 3.7).

Из проведенных исследований видно, что в керамических массах на основе суглинка (табл. 3.8, состав I) преобладают упругие деформации, т.е. быстрые (44%), которые ведут к хрупкому разрушению изделий на этапе формования и относятся к 0 СМТ (рис. 3.14, а, в).

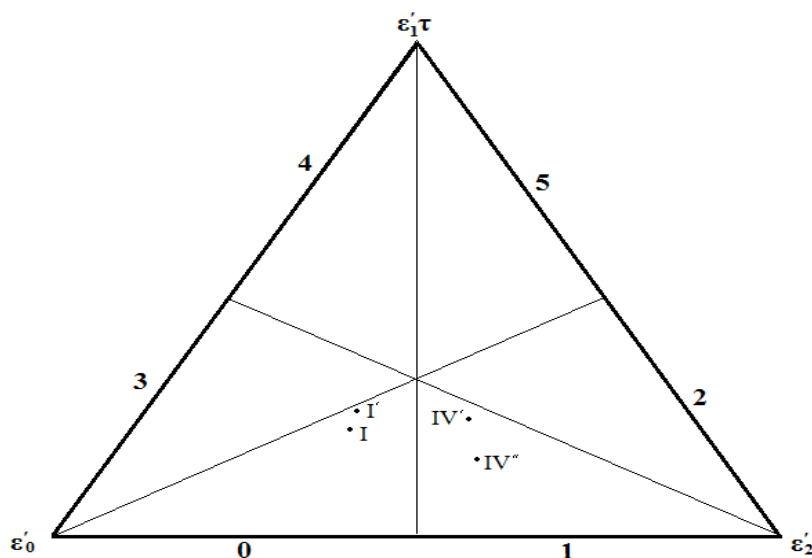
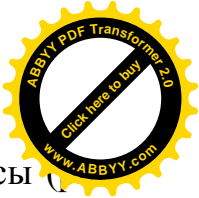


Рис. 3.13. Диаграмма развития деформаций керамических масс

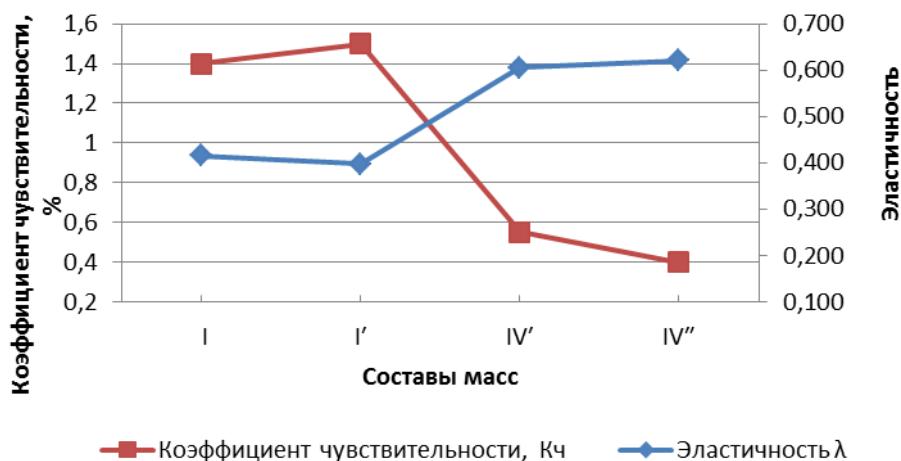
МА глинистого сырья (I') увеличивает модули быстрой и медленной эластических деформации E_1 и E_2 и условный предел текучести P_k , что связано с увеличением дисперсности, обусловившей усиление взаимодействия между частицами. Увеличение P_k хорошо видно на графиках зависимости градиента



скорости ($\partial\varepsilon'/\partial\tau$) деформации от напряжения сдвига керамической массы (рис. 3.12, б): с $0,7 \cdot 10^4$ до $3 \cdot 10^4$ МПа. Вязкость η_1 , условная мощность N_ε увеличиваются, эластичность λ снижаются за счет увеличения модуля эластичности E_2 , а пластичность системы P_k/η_1 повышается из-за снижения коэффициента внутреннего трения с одновременным ростом сил сцепления между диспергированными частицами твердой фазы. Снижение времени истинной релаксации θ приводит к быстрому рассасыванию внутренних напряжений [25], что влияет на сохранение сплошности. Масса остается в СМТ (рис. 3.13)

В керамических массах на основе МА глинозольных смесей (IV') уменьшились E_1 и E_2 за счет перераспределения процентных соотношений в деформационном процессе. Это связано с отошающим действием золы, усиливающим развитие медленных эластических деформаций, тем самым увеличив λ керамических масс.

Сопоставление коэффициентов чувствительности K_η к сушке с константами и упруго-пластично-вязкими характеристиками указывает на то, что уменьшение K_η характеризуется уменьшением E_2 , P_k , N_ε и увеличением λ . Причем между K_η и λ образовалась зависимость $K_\eta(\lambda)$ (рис. 3.14), т.е. чем эластичнее масса, тем большие тепловые напряжения она способна воспринимать и компенсировать без нарушения сплошности и тем менее она чувствительна к сушке [85].



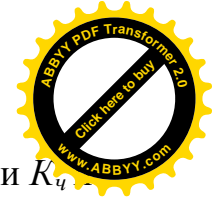


Рис. 3.14. Зависимость между коэффициентом чувствительности K_{λ} эластичностью и λ

Несмотря на переход в I СМТ, МА золокерамическая масса (IV') приобретает малую пластичность P_{κ}/η_I , длительное время релаксации θ , а также значительный разброс деформационных долей ухудшает свойства массы, но значительно увеличивается λ и уменьшается мощность на формование.

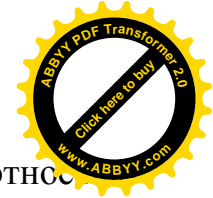
Керамические массы на основе КА глинозольного сырья (IV'') с 45% добавкой золы и ПАВ 0,1% остаются в I СМТ, но с улучшенными реологическими свойствами: более чем в 2 раза уменьшается θ и увеличиваются P_{κ}/η_I и λ .

Масса этого состава относится к хорошо формирующимся и изделия на их основе проходят через мундштук на 5-7 сек. В течении этого времени значительное развитие медленных эластических деформаций компенсирует напряжения, возникающие при формовании, без нарушений сплошности выдавливаемой массы.

3.2.3. Зависимость физико-механических свойств образцов из исходных и комплексно активированных сырьевых смесей от их составляющих и температуры обжига

Известно, что в изделиях пластического формования глинистые частицы более равномерно распределяются по массе золы, обволакивая его зерна. Повышение прочности кирпича при обжиге обусловлено жидкой фазой, которая связывает после остывания тугоплавкие частицы, и твердофазными реакциями, при которых образуются минералы в контактных зонах, связывающие частицы в результате срастания с ними и образующие в конечном итоге керамический камень.

Кроме того, введение золы в керамическую массу в качестве выгорающей и структурирующей добавки позволяет использовать теплоту сгорания окислов остатков в золе при обжиге глинозольного кирпича.



Однако, золокерамические изделия характеризуются низкой плотностью и высоким водопоглощением. Поэтому, для оценки степени спекания керамического материала на основе исходных глинозольных и КА глинозольных составов были определены плотность (ρ), водопоглощение (W), а также изменение предела прочности при сжатии ($R_{сж}$) и огневой усадки (L_o) образцов в зависимости от их компонентного состава и температуры обжига.

Были изготовлены образцы-цилиндры методом пластического формования на основе неактивированной (исходной) и комплексно активированной (КА) зологлиняной массы с формовочной влажностью 25-28%. После высушивания при 105-110 °С образцы обжигались в интервале температур 900-1000 °С с шагом 50°С в лабораторной муфельной печи. Испытания проводились по лабораторным методикам в соответствии с требованиями ГОСТа.

Исследованиями установлено, что ввод золы в керамические массы, в целом, приводит к ухудшению этих показателей (рис.3.15-3.17): с увеличением доли зольной составляющей происходит уменьшение плотности и увеличение водопоглощения, а, следовательно, увеличение пористости, характерное для золокерамических изделий, обусловленное значительным газообразованием структуры. Причиной этого являются процессы выгорания остаточного топлива и разрывов полых сферических частичек, содержащихся в золе, способствующие поризации структуры. Уменьшению плотности способствовало также увеличение формовочной влажности зологлиняных масс. Известно, что пористая структура улучшает теплофизические свойства изделий, однако является причиной низкой морозостойкости. Кроме того, содержащиеся в суглинках соли, свободно перемещаются по порам на поверхность изделия, образуя высолы на поверхности готового изделия.

Так, при введении в СМБ золы от 15 до 75% (рис 3.15) уменьшается значение средней плотности, а при повышении температуры обжига с 900 до 950 и 1000 °С – увеличивается. Значения водопоглощения при этом меняются в обратной зависимости. Как видно из рисунка, кривые приобретают более

пологий характер с точки Б-15, т.е. ввод золы более 15% приводит к большому уменьшению плотности и увеличению водопоглощения.

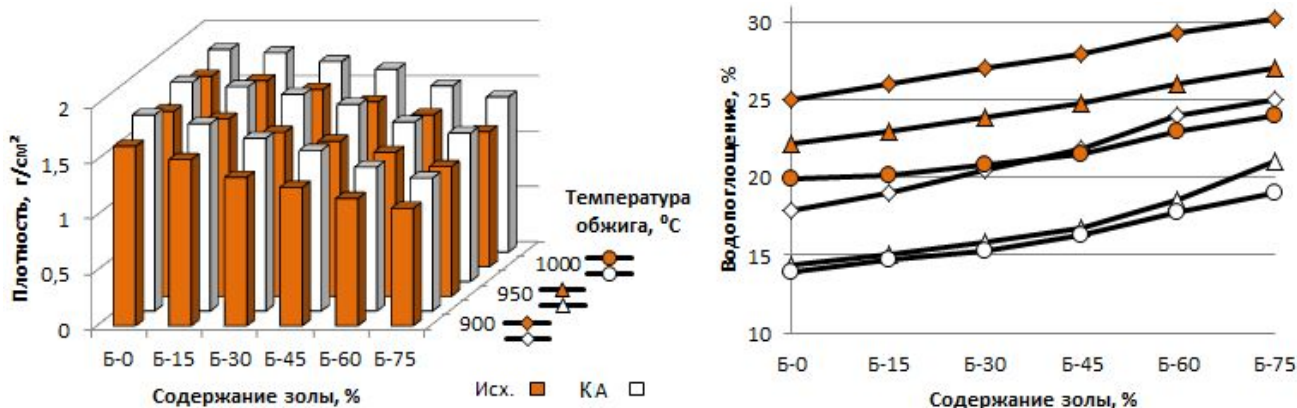


Рис. 3.15. Зависимость плотности и водопоглощения образцов на основе СМБ от содержания золы и температуры обжига

КА глинозольных составов на основе СМБ (рис. 3.15) существенно влияет на повышение плотности и понижение водопоглощения в зависимости от температуры обжига. Это обусловлено разрушением крупных зёрен и полых сферических частичек золы в результате КА, а также более их плотной упаковкой. Сопоставление результатов спекания показало, что образцы на основе механоактивированных составов характеризуются большей плотностью и меньшим водопоглощением, чем образцы на основе исходных составов.

На рис. 3.15 показано, что при увеличении доли зольной составляющей до 45% в пределах температур 950 и 1000 °С можно получить керамический черепок с плотностью 1,6 и 1,65 г/см³ и водопоглощением 17 и 16,5% соответственно. Т.е. при 950 °С можно получить спекшийся черепок.

Это объясняется тем, при МА частицы суглинка и золы перетираясь и соударяясь друг о друга, более активно взаимодействует с глинистыми минералами, способствуя муллитобразованию. Кроме того, разрушенные в результате КА сферические частички, которые составляют стекловидную фазу золы, способствовали интенсификации жидкофазного спекания.

Сравнение полученных результатов изменения плотности и водопоглощения образцов на основе СМТ (рис. 3.16) и СМА (рис. 3.17) исходных и КА зологлиняных масс с различным содержанием золы и,

обожженных при разных температурах обжига, показало, что КА зоологлия смеси способствует уменьшению поризации структуры.

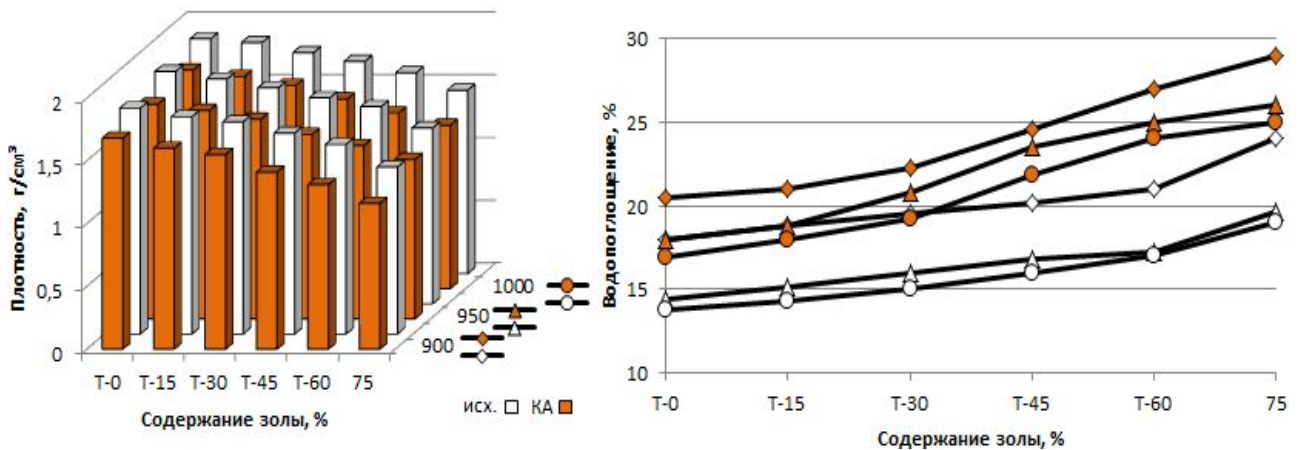


Рис. 3.16. Зависимость плотности и водопоглощения образцов на основе СМТ от содержания золы и температуры обжига

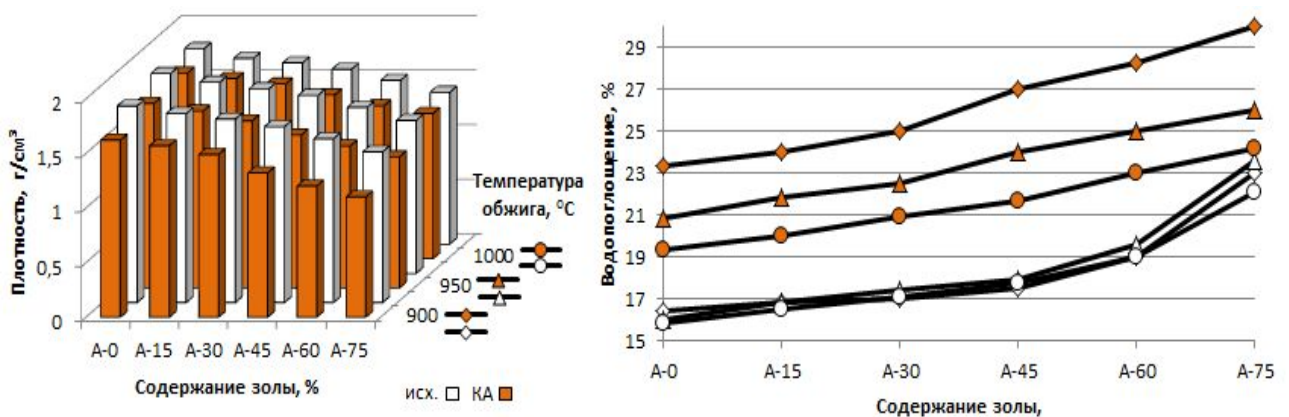


Рис. 3.17 Зависимость плотности и водопоглощения образцов на основе СМА от содержания золы и температуры обжига

На кривых зоологлияных составов на основе СМТ (рис. 3.16) наглядно видно, что резкое уменьшение плотности и увеличение водопоглощения происходит при увеличении добавки золы более 30% у исходных и более 60% - у КА компонентных составов при равных температурах обжига. Из рис. 3.16 следует, что КА глинозольной смеси с 60% золой при температуре обжига 950 °С приводит к снижению водопоглощения керамического черепка (17,2%), что на 45% ниже по сравнению с исходным составом. При обжиге 1000 °С водопоглощение снижается незначительно -17%, т.е. нет необходимости повышать температуру обжига.



У золокерамических образцов на основе СМА (рис. 3.17) оптимальные значения плотности и водопоглощения получены у образцов, содержащих до 30% золы, а при МА – с содержанием золы до 45%. Средняя плотность – 1,61 г/см³ и водопоглощение 17,5% получены при температуре обжига 900 °С, при увеличении 950 °С плотность составляет 1,63 г/см³, водопоглощение 17,9%, а при увеличении температуры обжига до 1000 °С эти показатели составляют 1,6 г/см³ и 17,7% соответственно. По-видимому, КА суглинка с золой способствовало раннему образованию жидкой фазы и появлению упрочняющих фаз.

Активизирующее влияние КА глинозольных смесей на переход от конденсационной к кристаллизационной структуре подтверждают полученные значения прочности при сжатии ($R_{сж}$) и огневой усадки ($L_{огн.}$) (рис. 3.18).

$R_{сж}$ образцов на основе исходных глинозольных масс заметно снижается с увеличением доли зольной составляющей. Кроме того, при визуальном осмотре, в ряде случаев, зафиксированы глубокие отбитости и отколы отдельных фрагментов образцов. Это происходит из-за того, что сферические частички, находящиеся в исходном материале, взрываются из-за содержания в них остатков частиц угля. Из приведенных результатов исследований установлено, что КА глинозольных составов значительно увеличивает показатель прочности при сжатии.

Так, при добавлении до 45% золы в СМБ (рис. 3.18, а) суглинок прочность по сравнению с исходными составами растет с 6 до 10,5 МПа при 900 °С, с 8 до 15,5 МПа при 950 °С и с 10,7 до 16,4 МПа при 1000 °С. Как было установлено ранее, увеличение дисперсности частиц твердой фазы обусловило увеличение сил поверхностного натяжения, ускорив при этом скорость сближения частиц и увеличению его растворимости в жидкой фазе при увеличении температуры обжига с 900 до 950 °С, поэтому огневая усадка растет с 0,31 до 0,36%, дальнейшее увеличение температуры до 1000 °С усадка увеличивается незначительно – до 0,38%.

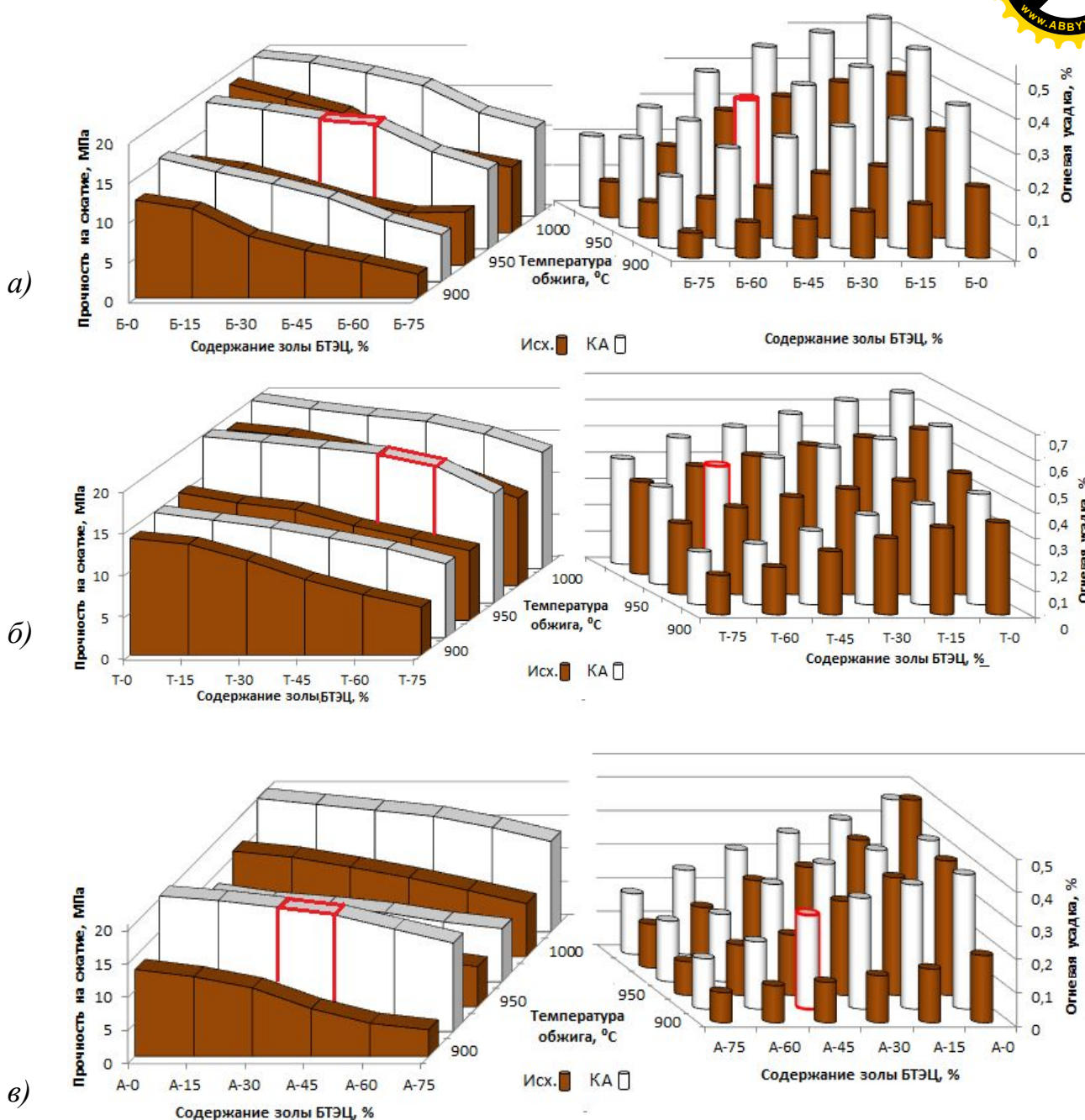


Рис. 3.18. Керамические свойства образцов на основе исходных (Исх) и комплексно активированных глинозольных масс (КА)

Из данных (рис. 3.18, в) следует, что незначительное уменьшение $R_{сж}$ образцов на основе КА СМА суглинка с золой наблюдается при введении золы также до 45%, большее введение золы вызывает резкое уменьшение этого показателя. Причем наилучшие результаты получены при температуре 900 °С. Показатель прочности черепков на основе КА глинозольных составов растет по сравнению с исходными с 7,2 до 17,5 МПа при 900 °С, с 9,5 до 10,4 МПа при



950 °С, с 11,9 до 17,4 МПа при 1000 °С соответственно. Значения огневых усадок при этом составляют 0,28; 0,29 и 0,31 соответственно температурам обжига 900, 950 и 1000 °С.

Как видно, огневая усадка незначительна и не превышает 0,45 %. Сокращение усадки с увеличением температуры обжига связано, очевидно, с образованием новых армирующих фаз. Вязкость системы повышается (по В.Ф. Павлову) [114], из-за растворения аморфного кварца в эвтектическом расплаве. Максимальное количество золы в КА глинозольной смеси на основе СМТ составляет 60% (рис. 3.18, б). При этом в процессе обжига образуется достаточное количество связующего глинистого минерала, количество которого значительно больше, чем в остальных суглинках, для прочной связи глинозольной структуры. $R_{сж}$ образцов составляет от 10,6 до 16,3 МПа при температурах обжига от 900 до 950 °С. Дальнейшее увеличение температуры до 1000 °С неэффективно, т.к. увеличения прочности не наблюдается. О достаточном количестве стеклофазы в процессе обжига свидетельствуют значения огневой усадки: 0,23; 0,45 и 0,48% при 900, 950 и 1000 °С соответственно.

Таким образом, ввод золы БТЭЦ в керамические массы не обеспечивает получение кирпича с повышенными физико-механическими показателями. Однако КА глинозольных масс, как в случае МА чистого суглинка, способствует увеличению дисперсности частиц глинистой и зольной составляющих и деформации их кристаллической решетки, что обеспечивает максимальную упаковку припекающихся частиц и увеличению количества контактных точек образования расплава.

Испытания КА образцов на капиллярный подсос показали, что на образцах на основе рациональных шихт с добавкой золы водорастворимые соли отсутствуют. Уменьшение открытых и закрытых пор препятствовали миграции сульфатов на поверхность изделия. Кроме того частичная замена в шихте золы (45-40%), характеризующееся как незасоленное сырье уменьшило количество сульфатов, а также при КА происходит не только диспергирование частиц, но и



пластические деформации, а растворимость вещества, как известно, в пластически деформированного лучше, чем недеформированного. Поэтому сульфаты кальция и натрия, находящиеся в лессовидной подвергаются процессам разложения при сравнительно низкой температуре.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

Ввод золы без КА более 15% в суглинистое сырье в целом ухудшает физико-механические показатели керамических образцов.

В результате КА сырья зола активно взаимодействует с глинистыми минералами, способствуя образованию жидкой фазы и появлению упрочняющих фаз; разрушение сферических частичек, которые составляют стекловидную фазу золы, способствуют интенсификации жидкофазного спекания; увеличение дисперсности частиц твердой фазы обусловило увеличение сил поверхностного натяжения, ускорив при этом скорость процесс спекания при низких температурах обжига.

Определены рациональные составы шихт керамического кирпича на основе КА глинозольных смесей с пластифицирующей добавкой ПО-ПБ-7 – 0,1%: на основе СМБ и СМА с содержанием золы до 45%; на основе СМТ – 60%. Оптимальная температура обжига составила для образцов на основе СМБ и СМТ – 950 °С и для СМА – 900 °С. Образцы на их основе имеют предел прочности при сжатии – 15,5-17,5 МПа, водопоглощение – 17-18% без трещин и высолов.

3.3. Разработка оптимального режима обжига

Определение продолжительности изотермической выдержки

При исследовании влияния температуры обжига на физико-механические свойства образцов параллельно определялось время изотермической выдержки при конечной температуре. Для проведения исследования влияния продолжительности выдержки на основные физико-механические свойства



образцов на основе рациональных составов, полученных в лабораторных условиях при максимальной температуре 900 °С для СМА и 950 °С – для СМБ и СМТ, были выбраны следующие промежутки времени: 30, 60 и 90 минут.

Проведенные эксперименты показали (табл. 3.9), что образцы на основе КА золотиняной смеси, выдержанные в течение 30 минут при максимальной температуре 950 °С для суглинков СМБ и СМТ, 900 °С – для СМА, имели следы недожога.

Таблица 3.9 – Физико-механические свойства золокерамических образцов

Температура обжига	Время выдержки, мин	Физико-механических свойства			
		Прочность при сжатии, МПа	Средняя плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Внешний вид
КА СМБ:зола – 55:45					
950	30	10,1	1,49	18	недожог
	60	15,0	1,58	16,9	норм.
	90	15,5	1,59	16,5	норм.
КА СМТ:зола – 40:60					
950	30	12,2	1,5	20,8	недожог
	60	14,8	1,59	17,3	недожог
	90	16,2	1,6	16,1	норм.
КА СМА:зола – 55:45					
900	30	14,11	1,41	20,2	недожог
	60	17,8	1,6	17,7	недожог
	90	19,2	1,65	17	норм.

С увеличением продолжительности выдержки с 30 до 60 минут при максимальной температуре обжига – 950 °С для золотиняной смеси на основе СМБ прочность растет, так как увеличивается полнота спекания черепка, дальнейшая выдержка до 90 минут существенного улучшения не вызывает.



Прочность КА глинистой композиции с золой для СМТ заметно растёт с увеличением выдержки от 30 минут до 90 минут. Это объясняется повышенной пластичностью и увеличенным содержанием золы в шихте по сравнению с другими составами, что уменьшило газопроницаемость сырца для выгорания углерода и замедлило процесс спекания.

Предел прочности при сжатии образцов на основе СМА с золой имеет высокое значение при 90 минутной выдержке.

Таким образом, продолжительность изотермической выдержки для оптимального режима обжига составляет: на основе КА СМБ с золой БТЭЦ 60 минут при температуре обжига 950 °С, для СМТ – 90 минут при 950 °С и для СМА 90 минут при максимальной температуре 900 °С.

Определение оптимального режима обжига.

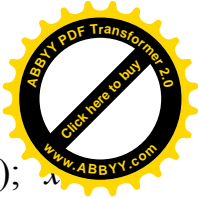
Определение оптимального режима обжига был произведен экспериментальным (в лабораторных условиях) и расчетным путем (по методике Н.Н. Доброхотова [141]). Для этого в лабораторных условиях формовались стандартные кирпичи размером 250x120x65 мм пластическим методом формования на основе оптимальных составов.

Учитывая такие свойства КА глинозольного сырья, как малая чувствительность, микропористая структура, мы ограничились сушкой сырца до 24 часов. Досушку сырца производили в печи, где проводился обжиг.

Расчет температурного режима обжига керамического кирпича на основе комплексно активированного глинозольного сырья проводился по методике Н.Н. Доброхотова. Согласно этой методике, максимально допустимую скорость нагрева и охлаждения можно определить по формуле

$$V = \frac{\Delta t_{\text{доп}} \cdot a}{K x^2} \quad (3.15)$$

где $t_{\text{доп}}$ – максимально допустимый перепад температур между поверхностью и центром степки изделия; a – коэффициент температуропроводимости; K –



коэффициент, определяющий размер изделий (для пластины $K=0,5$); λ — коэффициент теплопроводности материала, определяющий размер (при симметричном двустороннем нагреве пластины равен $0,5$ толщины, при несимметричном нагреве — $0,75$ и при одностороннем нагреве принимается толщина пластины).

Время выдержки изделий при постоянной температуре определяется по формуле

$$\tau = m \frac{x^2}{a}, \text{ час.} \quad (3.16)$$

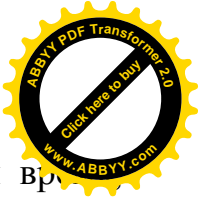
где m — коэффициент, зависящий от степени выравнивания температуры в теле изделия (для пластины при степени выравнивания 95% $m = 1,3$ и при 90% $m = 0,97$).

Оптимальная температура обжига для СМБ и СМТ — 950 °С, для СМА — 900 °С, средняя температура кирпича-сырца, поступающего в печь, 20 °С, влажность $5-8\%$, вес абсолютно сухого кирпича составил $3,2-3,5$ кг, толщина кирпича 65 см. Значения a и $t_{дон.}$ приняты минимальные [141] при расчете скорости нагревания от 0 до $900-950$ °С. Для исследуемого керамического материала принят коэффициент температуропроводности (для керамических изделий различного состава [85]) $a=5 \cdot 10^{-4}$ м²/ч при максимальной температуре обжига $900-950$ °С. В этом периоде обжига допустимый перепад температуры в изделиях составляет 110 °С [142], тогда допустимая скорость нагревания, согласно формуле (3.19), будет равна для изделий на основе КА СМБ 55% и зола- 45% :

$$\text{Количество испаряемой влаги } G_{вл} = 3,5 \cdot 0,05 = 0,175 \text{ кг.}$$

Активная поверхность теплообмена и испарения одиночного кирпича, поставленного на ребро $F=2 \cdot 0,25 \cdot 0,12 + 0,25 \cdot 0,065 + 2 \cdot 0,12 \cdot 0,065 = 0,092$ м².

Количество испаряемой влаги, приходящееся на 1 м² активной поверхности, $G_F = \frac{0,175(0,17)}{0,092} = 1,9$ кг/м²



При съеме влаги примерно $0,3 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}$ с активной поверхности в м^2 необходимое для нагрева до $200 \text{ }^\circ\text{C}$, составляет:

$$\tau_1 = \frac{1,9}{0,3} = 6,3 \text{ ч.}$$

2. Период нагрева от 200 до $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Определяем допустимую скорость подъема температур при $\Delta t = 110 \text{ }^\circ$.

$$V_{\text{дон.}} = \frac{110 \cdot 5 \cdot 10^{-4}}{0,5 \cdot (0,0325)^2} = \frac{550 \cdot 10^{-4}}{0,0005281} = 104,14 \text{ }^\circ\text{C/час}$$

$$\text{Время нагрева } \tau_2 = \frac{350 - 200}{104,14} = 1,44 \text{ ч.}$$

$$3. \text{ Период нагрева от } 350 \text{ до } 700 \text{ }^\circ\text{C } \tau_3 = \frac{700 - 350}{104,14} = 3,36 \text{ ч.}$$

4. Период нагрева от 700 до $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Принимая для этого периода [142] $\Delta t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, получим

$$V_{\text{дон.}} = \frac{80 \cdot 5 \cdot 10^{-4}}{0,5 \cdot (0,0325)^2} = \frac{400 \cdot 10^{-4}}{0,0005281} = 75,7 \text{ }^\circ\text{C/час}$$

$$\tau_4 = \frac{950 - 700}{75,7} = 3,3 \text{ ч.}$$

$$5. \text{ Выдержка при конечной температуре } \tau_{\text{выд.}} = 0,97 \frac{(0,0325)^2}{5 \cdot 10^{-4}} = 2,05 \text{ час.}$$

6. Охлаждение в интервале температур от 950 до $850 \text{ }^\circ\text{C}$ при значении $\Delta t = 30 \text{ }^\circ$

$$V_{\text{дон.}} = \frac{30 \cdot 5 \cdot 10^{-4}}{0,5 \cdot (0,0325)^2} = \frac{150 \cdot 10^{-4}}{0,0005281} = 28,4 \text{ }^\circ\text{C/час.}$$



$$\tau_5 = \frac{950-850}{28,4} = 3,5 \text{ ч.}$$

7. Охлаждение в интервале температур от 850 до 100 °С при значении $\Delta t = 125^0$

$$V_{\text{дон.}} = \frac{125 \cdot 5 \cdot 10^{-4}}{0,5 \cdot (0,0325)^2} = \frac{625 \cdot 10^{-4}}{0,0005281} = 118,3 \text{ }^0\text{С/час}$$

$$\tau_6 = \frac{850-100}{118,4} = 6,3 \text{ ч.}$$

8. Общая продолжительность обжига равна суммарному времени нагрева, выдержки и охлаждения $\tau_{\text{общ.}} = 6,3 + 1,44 + 3,36 + 3,3 + 2,05 + 3,5 + 6,3 = 26,25$ час.

Для изделий на основе КА суглинка СМА 55% и зола 45%:

Количество испаряемой влаги $G_{\text{вл}} = 3,45 \cdot 0,05 = 0,173$ кг.

Активная поверхность теплообмена и испарения одиночного кирпича, поставленного на ребро $F = 2 \cdot 0,25 \cdot 0,12 + 0,25 \cdot 0,065 + 2 \cdot 0,12 \cdot 0,065 = 0,092 \text{ м}^2$.

Количество испаряемой влаги, приходящееся на 1 м² активной поверхности, $G_F = \frac{0,173}{0,092} = 1,88 \text{ кг/м}^2$

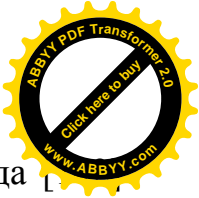
При съеме влаги примерно 0,3 кг/м²·ч с активной поверхности время, необходимое для нагрева до 200 °С, составляет:

$$\tau_1 = \frac{1,88}{0,3} = 6,27 \text{ ч.}$$

2. Период нагрева от 200 до 330 °С. Определяем допустимую скорость подъема температур при $\Delta t = 110^0$, $V_{\text{дон.}} = \frac{110 \cdot 5 \cdot 10^{-4}}{0,5 \cdot (0,0325)^2} = \frac{550 \cdot 10^{-4}}{0,0005281} = 104,14 \text{ }^0\text{С/час}$

$$\text{Время нагрева } \tau_2 = \frac{330-200}{104,14} = 1,25 \text{ ч.}$$

3. Период нагрева от 330 до 700 °С $\tau_3 = \frac{700-330}{104,14} = 3,55 \text{ ч.}$



4. Период нагрева от 700 до 900 °С. Принимая для этого периода τ_4

$$\Delta t = 80 \text{ } ^\circ\text{C}, \text{ получим } V_{\text{дон.}} = \frac{80 \cdot 5 \cdot 10^{-4}}{0,5 \cdot (0,0325)^2} = \frac{400 \cdot 10^{-4}}{0,0005281} = 75,7 \text{ } ^\circ\text{C/час}$$

$$\tau_4 = \frac{900 - 700}{75,7} = 2,6 \text{ ч.}$$

5. Выдержка при конечной температуре. $\tau_{\text{выд.}} = 0,97 \frac{(0,0325)^2}{5 \cdot 10^{-4}} = 2,05 \text{ час.}$

6. Охлаждение в интервале температур от 900 до 850 °С при значении $\Delta t =$

$$30 \text{ } ^\circ\text{C} \quad V_{\text{дон.}} = \frac{30 \cdot 5 \cdot 10^{-4}}{0,5 \cdot (0,0325)^2} = \frac{150 \cdot 10^{-4}}{0,0005281} = 28,4 \text{ } ^\circ\text{C/час.}$$

$$\tau_5 = \frac{900 - 850}{28,4} = 1,8 \text{ ч.}$$

7. Охлаждение в интервале температур от 850 до 100 °С при значении $\Delta t =$

$$125 \text{ } ^\circ\text{C} \quad V_{\text{дон.}} = \frac{125 \cdot 5 \cdot 10^{-4}}{0,5 \cdot (0,0325)^2} = \frac{625 \cdot 10^{-4}}{0,0005281} = 118,3 \text{ } ^\circ\text{C/час} \quad \tau_6 = \frac{850 - 100}{118,4} = 6,3 \text{ ч.}$$

8. Общая продолжительность обжига равна суммарному времени нагрева, выдержки и охлаждения $\tau_{\text{общ.}} = 6,27 + 1,25 + 3,55 + 2,6 + 2,05 + 3,5 + 6,3 = 25,52 \text{ час.}$

Для изделий на основе КА СМТ 40% и зола 60%:

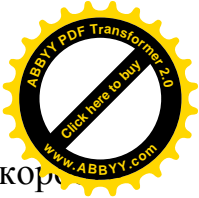
Количество испаряемой влаги $G_{\text{вл}} = 3,3 \cdot 0,05 = 0,165 \text{ кг.}$

Активная поверхность теплообмена и испарения одиночного кирпича, поставленного на ребро $F = 2 \cdot 0,25 \cdot 0,12 + 0,25 \cdot 0,065 + 2 \cdot 0,12 \cdot 0,065 = 0,092 \text{ м}^2.$

Количество испаряемой влаги, приходящееся на 1 м² активной поверхности, $G_{\text{F}} = \frac{0,165}{0,092} = 1,8 \text{ кг/м}^2$

При съеме влаги примерно 0,3 кг/м²·ч с активной поверхности врем. Необходимое для нагрева до 200 °С, составляет:

$$\tau_7 = \frac{1,8}{0,3} = 6 \text{ ч.}$$



2. Период нагрева от 200 до 300 °С. Определяем допустимую скорость подъема температур при $\Delta t = 110$ °С, $V_{\text{дон.}} = \frac{110 \cdot 5 \cdot 10^{-4}}{0,5 \cdot (0,0325)^2} = \frac{550 \cdot 10^{-4}}{0,0005281} = 104,14$ °С/час

$$\text{Время нагрева } \tau_2 = \frac{300 - 200}{104,14} = 1 \text{ ч.}$$

3. Период нагрева от 300 до 700 °С $\tau_3 = \frac{700 - 300}{104,14} = 3,84$ ч.

4. Период нагрева от 700 до 950 °С. Принимая для этого периода [142] $\Delta t = 80$ °С, получим $V_{\text{дон.}} = \frac{80 \cdot 5 \cdot 10^{-4}}{0,5 \cdot (0,0325)^2} = \frac{400 \cdot 10^{-4}}{0,0005281} = 75,7$ °С/час

$$\tau_4 = \frac{950 - 700}{75,7} = 3,3 \text{ ч.}$$

5. Выдержка при конечной температуре $\tau_{\text{выд.}} = 0,97 \frac{(0,0325)^2}{5 \cdot 10^{-4}} = 2,05$ час.

6. Охлаждение в интервале температур от 950 до 850 °С при значении $\Delta t = 30$ °С $V_{\text{дон.}} = \frac{30 \cdot 5 \cdot 10^{-4}}{0,5 \cdot (0,0325)^2} = \frac{150 \cdot 10^{-4}}{0,0005281} = 28,4$ °С/час.

$$\tau_5 = \frac{950 - 850}{28,4} = 3,5 \text{ ч.}$$

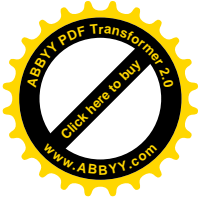
7. Охлаждение в интервале температур от 850 до 100 °С при значении $\Delta t = 125$ °С $V_{\text{дон.}} = \frac{125 \cdot 5 \cdot 10^{-4}}{0,5 \cdot (0,0325)^2} = \frac{625 \cdot 10^{-4}}{0,0005281} = 118,3$ °С/час

$$\tau_6 = \frac{850 - 100}{118,4} = 6,3 \text{ ч.}$$

8. Общая продолжительность обжига равна суммарному времени нагрева, выдержки и охлаждения $\tau_{\text{общ.}} = 6 + 1 + 3,84 + 3,3 + 2,05 + 3,5 + 6,3 = 25,99$ час.



Расчетные и проектные данные сведены в табл. 3.10-3.12.



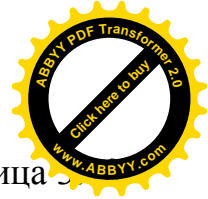
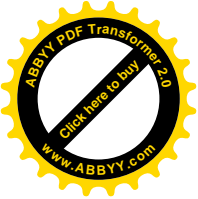


Таблица 5

Температурный режим обжига кирпича на основе КА СМБ 55% и зола 45%

Наименование	Расчетный интервал температуры, °С							Проектный интервал температуры, °С						
	нагревание				выдержка	охлаждение		нагревание			выдержка	охлаждение		
	0-200	200-350	350-700	700-950	950	950-850	850-100	10-350	350-700	700-950	950	950-600	600-500	500-100
Допустимая скорость нагрева, $V_{доп}$ °С/час	32	104,14	104,14	75,7	-	28,4	118,3	60	80	30	-	60	30	100
Время нагревания-охлаждения, час	6,3	1,44	3,36	3,3	2,05	3,5	6,3	6	4	8	2,5	6	3	4
Время обжига, час	6,3	7,74	11,1	14,4	16,45	19,95	26,25	6	10	18	20,5	26,5	29,5	33,5

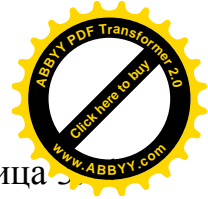
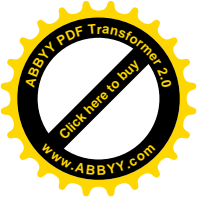


Таблица 5

Температурный режим обжига кирпича на основе КА СМТ 40% и зола 60%

Наименование	Расчетный интервал температуры, °С							Проектный интервал температуры, °С						
	нагревание				выдержка	охлаждение		нагревание			выдержка	охлаждение		
	0-200	200-300	300-700	700-950	950	950-850	850-100	10-300	300-700	700-950	950	950-600	600-500	500-100
Допустимая скорость нагрева, $V_{доп}$ °С/час	30	104,14	104,14	75,7	-	28,4	118,3	60	80	30	-	60	30	100
Время нагревания-охлаждения, час	6	1	3,84	3,3	2,05	3,5	6,3	6	4	8	3	6	3	4
Время обжига, час	6	7	10,84	14,14	16,19	19,69	25,99	6	10	18	21	27	30	34

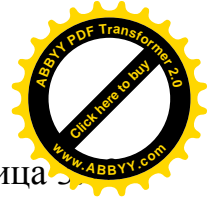
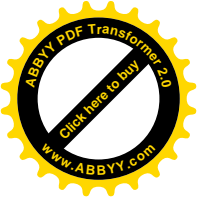
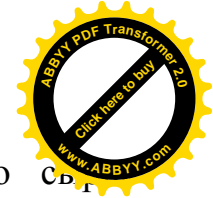


Таблица 2

Температурный режим обжига кирпича на основе КА СМА 55% и зола 45%

Наименование	Расчетный интервал температуры, °С							Проектный интервал температуры, °С						
	нагревание				выдержка	охлаждение		нагревание			выдержка	охлаждение		
	0-200	200-330	330-700	700-900	900	900-850	850-100	10-330	330-700	700-900	900	900-600	600-500	500-100
Допустимая скорость нагрева, $V_{доп}$ °С/час	32	104,14	104,14	75,7	-	28,4	118,3	60	80	30	-	60	30	100
Время нагревания-охлаждения, час	6,27	1,25	3,55	2,6	2,05	1,8	6,3	6	4	6	3	5	3	4
Время обжига, час	6,27	7,52	11,07	13,67	15,72	17,52	23,82	6	10	16	19	24	27	31



Таким образом, для изделий на основе КА глинозольного сырья установлены следующие параметры обжига: для СМБ 55% и зола 45% максимальная температура обжига 950°C , длительность обжига – 33,5 часа; для СМТ 40% и зола 60% максимальная температура обжига 950°C , длительность обжига – 34 часа; для СМА 55% и зола 45% максимальная температура обжига 900°C , длительность обжига – 31 час.

Заключение по главе 3

1. Установлено, что механическая активация пылеватых суглинков обеспечивает более высокую дисперсность: количество песчаных частиц (100-50 мкм) уменьшается, а частиц менее 5 мкм увеличивается в 1,7-2,2 раза; пластичность керамических масс на основе механоактивированного сырья увеличивается на 57-76% и повышается формовочная влажность. Коэффициент чувствительности к сушке и воздушная усадка на основе МА глинистого сырья повышается. Для понижения коэффициента чувствительности рекомендуется добавление в керамическую массу отошающей добавки.

2. Установлено, что у керамических масс на основе механоактивированных суглинков процессы деструктуризации глинистых минералов и кристаллизации новообразований происходят на $40-80^{\circ}\text{C}$, а разложение кальцита на $80-120^{\circ}\text{C}$ раньше, чем у исходных масс. При механической активации можно получить изделие с повышенной прочностью с некоторым повышением плотности, но с пониженными эксплуатационными характеристиками.

3. Увеличение прочности и плотности черепка обусловлено максимальной упаковкой припекающихся частиц, увеличением количества контактных точек образования расплава вследствие уменьшения размера частиц и развития деформаций или искажений кристаллической решетки частиц, вызванные механической активацией. Для СМБ и СМТ оптимальными параметрами можно считать: 3 минуты МА и температура обжига 950°C , для СМА – 3 минуты активации и 900°C .



4. МА глинистого сырья уменьшает период истинной релаксации, увеличивает число пластичности керамической массы в 1,8-3,4 раза, однако при этом снижается эластичность, увеличивается вязкость и условная мощность на формование, что в целом ухудшает формовочные свойства масс. КА глинозольного сырья уменьшает время истинной релаксации и обеспечивает увеличение эластичности, пластичности керамической массы на 46-47%, уменьшение вязкости в 1,5-2 раза, условной мощности на формование на 37-122% в сравнении с МА суглинка. Керамические массы на основе КА глинозольного сырья относятся к I СМТ с улучшенными реологическими свойствами, изделия на их основе проходят через мундштук на 5-7 сек.

5. В результате КА глинозольной массы зола активно взаимодействует с глинистыми минералами, способствуя раннему образованию жидкой фазы и синтезу упрочняющих минералов: муллит, анортит; увеличение дисперсности частиц твердой фазы обуславливает увеличение сил поверхностного натяжения, интенсифицирующих процессы спекания при низких температурах обжига; разрушение крупных зерен и полых сферических частичек и плотная их упаковка способствуют уменьшению поризации структуры черепка и предотвращают высолообразование.

6. Определены рациональные составы и параметры обжига шихт керамического кирпича на основе КА глинозольных смесей: СМБ:зола - 55%:45% ($t = 950^{\circ}\text{C}$ и $\tau_{\text{общ}}$ обжига – 33,5 часа) ; для СМТ:зола - 40%:60% при $t = 950^{\circ}\text{C}$ и $\tau_{\text{общ}}$ обжига — 34 часа; для СМА: зола при $t = 900^{\circ}\text{C}$ и $\tau_{\text{общ}}$ обжига – 31 час. Образцы на их основе имеют предел прочности при сжатии – 15,5-17,5 МПа, водопоглощение – 17-18% без трещин и высолов.



ГЛАВА 4.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНО АКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ И РАЗРАБОТКА ЕГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ

4.1. Исследование физико-химических процессов структурообразования золокерамического черепка из разработанных составов

Особенности физико-химических процессов, протекающих при образовании керамического черепка из золокерамических масс заключаются в следующем. В интервале температур 100 до 250-300 °С из глинозольных сырьевых смесей удаляется гигроскопическая и адсорбционная вода. При температурах 150-200 °С начинают выделяться газообразные продукты пиролиза органических веществ. В интервале температур 400-700 °С интенсивно удаляется гидроксильная влага глинистых минералов. Процесс выгорания ококсированных остатков частиц угля и оксида углерода, содержащиеся в золе начинается при температурах 600-700 °С. При этом воспламенение и горение углерода имеет зональный характер, т.е. зоны восстановления диоксида углерода $C+O_2=2CO$ и горения оксида углерода $2CO+O_2 = 2CO_2$ диффундирует с определенной скоростью внутрь материала при температуре, превышающей 730 °С. [121-123]

При этом температура горения частиц углерода в локальных точках значительно превышает среднюю температуру образца, что оказывает существенное влияние на формирование пористой структуры [123]. При дальнейшем повышении температуры от 600-900 °С в результате завершения сгорания углерода топлива внутри обжигаемых изделий создаются восстановительные условия, способствующие переходу окисных соединений в



закисные, например $Fe_2O_3 \rightarrow FeO$ и др. Закисные соединения, являясь легкоплавкими, в результате дальнейшего повышения температуры обжига образуют точечные расплавы, способствующие сближению агрегированных глинистых частиц, т.е. началу спекания масс. [121-123]

Структура черепка на основе КА глинозольной смеси формируется по иному механизму. Разница состоит в том, что совместное диспергирование суглинка и золы, вызванное МА с последующей обработкой ПАВ, способствует в значительной степени меньшей агрегации глинозольных масс. В результате КА частицы золы и суглинка, в том числе и ооксованные остатки перетираясь и соударяясь друг с другом, частично аморфизируются и разрушаются, что положительно сказывается на уменьшении пористости черепка, т.к. малые размеры агрегатов частиц и их равномерное распределение по всей массе способствуют более полному прохождению процессов спекания внутри самих агрегатов. При этом образуется прочная монолитная структура.

Декарбонизация механоактивированного тонкодисперсного $CaCO_3$, $MgCO_3$ приводит к появлению свободных оксидов CaO , MgO , являющихся сильными плавнями. В результате, уже при 800-840 °С появляется жидкая фаза, интенсифицирующая процессы минералообразования.

На контактных поверхностях возникает большое количество цементирующего вещества, чем при равных условиях во время обжига исходных глинозольных масс, способствующее образованию упрочняющих фаз. [123]

Физико-химические процессы, протекающие при получении обжиговых золокерамических изделий, исследованы рентгенофазовым и микроструктурным анализами керамического черепка, полученного на основе исходных и КА рациональных смесей (рис. 4.1-4.6).

Как видно на рис. 4.1, 4.3, 4.6 уменьшение кварца в КА глинозольном сырье свидетельствует о его частичной кристаболитизации за счет нарушения структуры кварца при активации суглинков. Кварц, привнесенный золой расплавляется весь, т.к. он был уже подвержен тепловому воздействию. А МА

способствует повышению реакционной способности, т.к. предварительная тепло- и механоактивация способствуют эффективному изменению кристаллической решетки и реакционной способности.

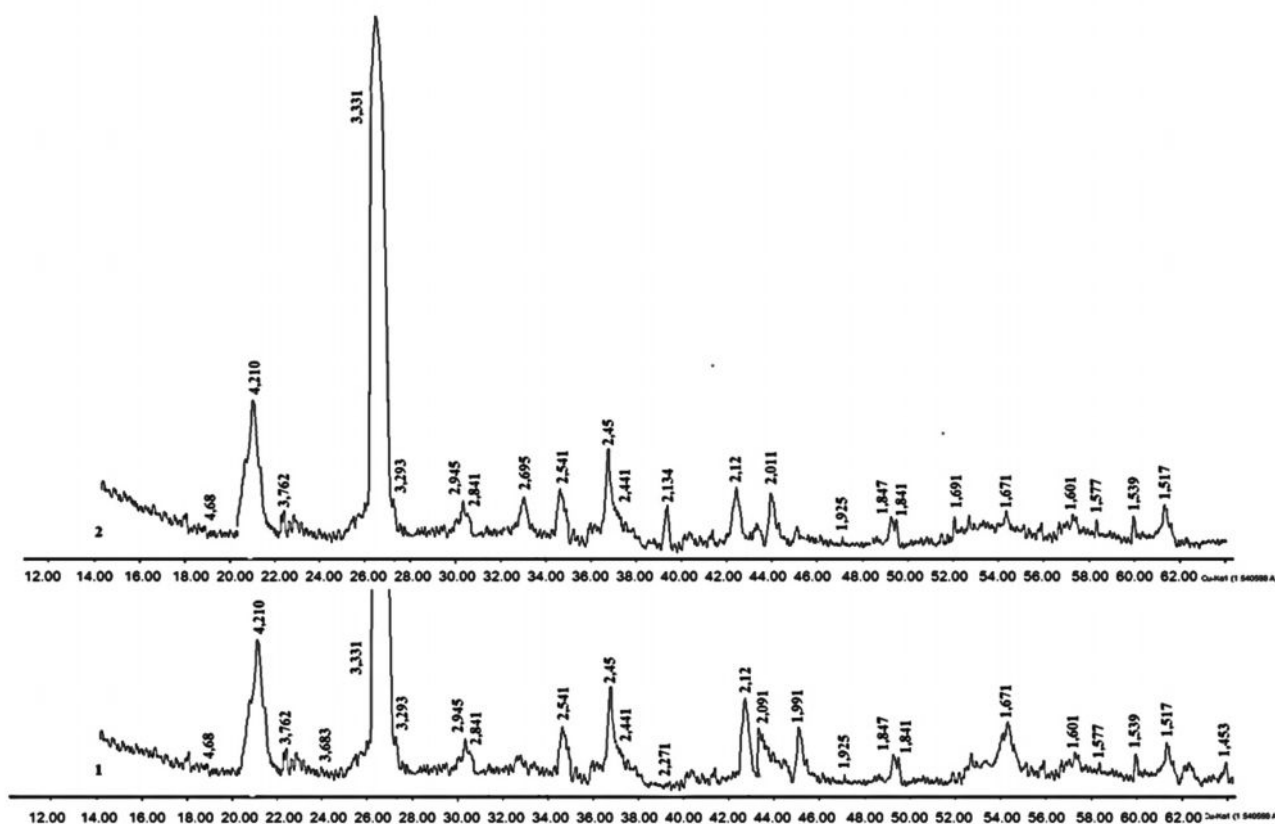


Рис 4.1. Рентгенограммы обожженных образцов при температуре 950 °С на основе СМБ с золой – 1; КА СМБ с золой – 2.

На рентгенограммах видно, что линии кальция исчезают, т.к. при КА происходит значительное нарушение кристаллической решетки карбонатов до образования свободных связей, тонкое измельчение и равномерное распределение их по всей массе смеси, что облегчает полное связывание свободного кальция в минералы типа полевые шпаты и анортит. Так, на рентгенограмме обожженной композиции СМБ и зола, обожженных при 950 °С (рис. 4.1, 1) зафиксированы муллит (3,762; 2,541; 1,841; 1,517 Å), анортит (2,945 Å), кварц (4,68; 4,210; 3,331; 2,45; 2,12; 1,991; 1,671; 1,577; 1,539; 1,453 Å), полевые шпаты (2,841; 2,441; 1,925; 1,601 Å), гематит (2,441 Å) и слабые линии кальцитов (3,683; 3,293 Å).

В образцах на основе КА смеси (рис. 4.1, 2) видно увеличение количества муллита по дополнительным пикам (2,695; 1,691) и анортита (2,134) с большим углом. При этом свободный оксид кальция и алюминат кальция в материале отсутствуют. Увеличение полевых шпатов происходит за счет реакций глинистых минералов, кремнезёма и кальцита, а также кристаллизация полевых шпатов может происходить разными путями, например, из аморфной фазы, увеличение которой можно судить по изменению гало. Растворение кварца наблюдается по пикам: 2,12; 2,011; 1,671; 1,577; 1,539 Å со сдвигом в область малых углов.

На микрофотографиях образцов на основе исходной глинозольной смеси (рис. 4.2, 2, а) отчетливо видны частички сферолитового строения размером до 2,712 мкм и открытые и закрытые поры от 1,957 до 5,323 мкм.

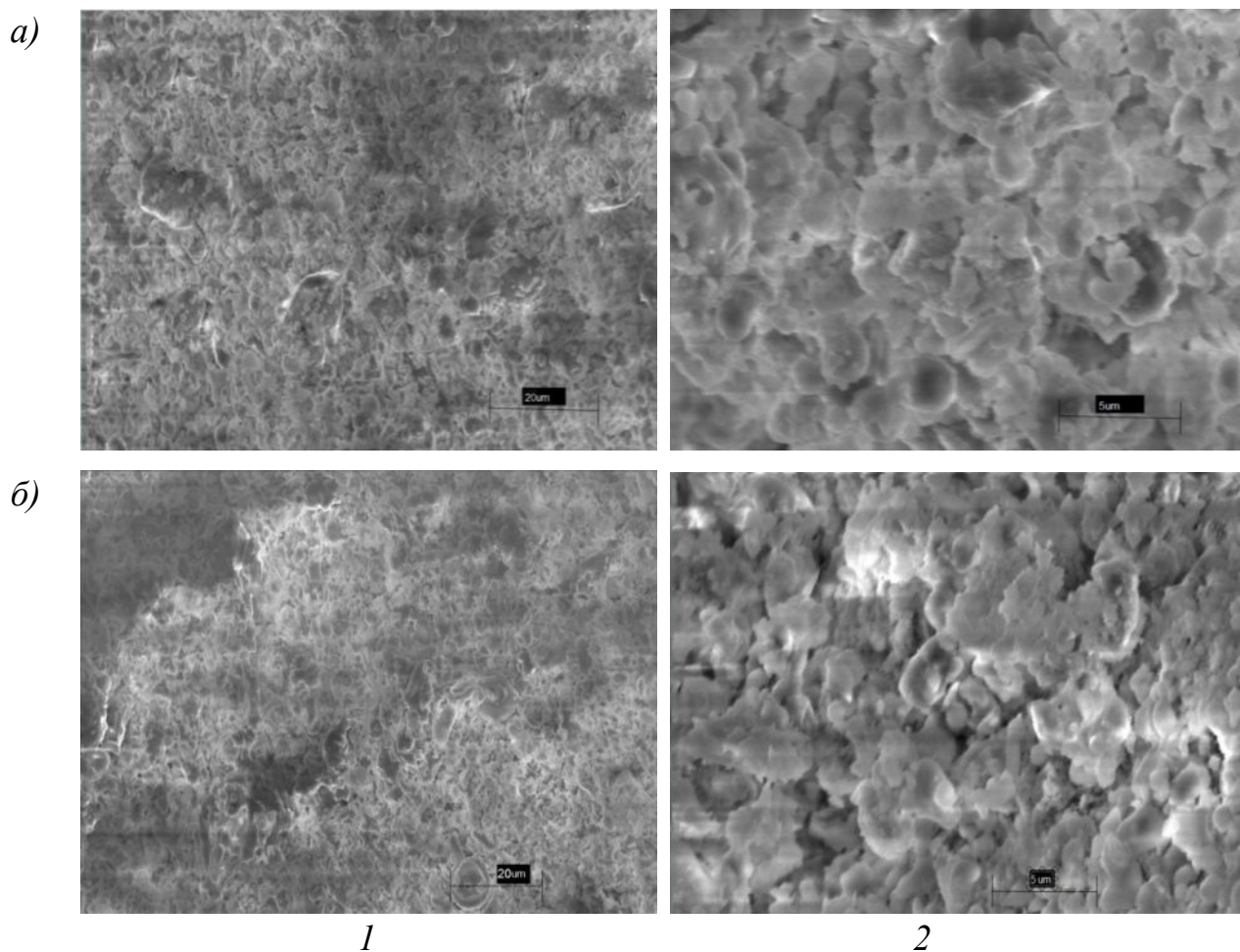


Рис 4.2. Фотографии микроструктуры черепков на основе СМБ а) – исходного и б) – КА при увеличении в 1 – 400х и 2 – 1600х, обожженных при 950 °С.

Фотографии керамических образцов из рациональных составов при увеличении 400х показывают относительно плотную структуру (рис. 4.2, 1, б). Наблюдается интенсивное развитие стеклофазы, которая и способствует затягиванию крупных пор, частично их уменьшая, и исчезновению мелких. Размер закрытых пор не изменился, но открытые поры значительно уменьшились в размерах – до 1,522 мкм.

Фазовый состав черепка на основе исходного СМТ с золой (4.3, 1) состоит из кварца с дифракционными отражениями: 4,431; 4,212; 3,343; 3,011; 2,451; 2,121; 1,833; 1,544; 1,454 Å; муллита – 3,761; 2,283; 1,711; 1,598 Å; анортита – 1,997 Å; полевых шпатов – 3,7; 2,836; 1,493; гематита – 2,545; 1,691 Å и кальцитов – 3,7; 3,331 Å.

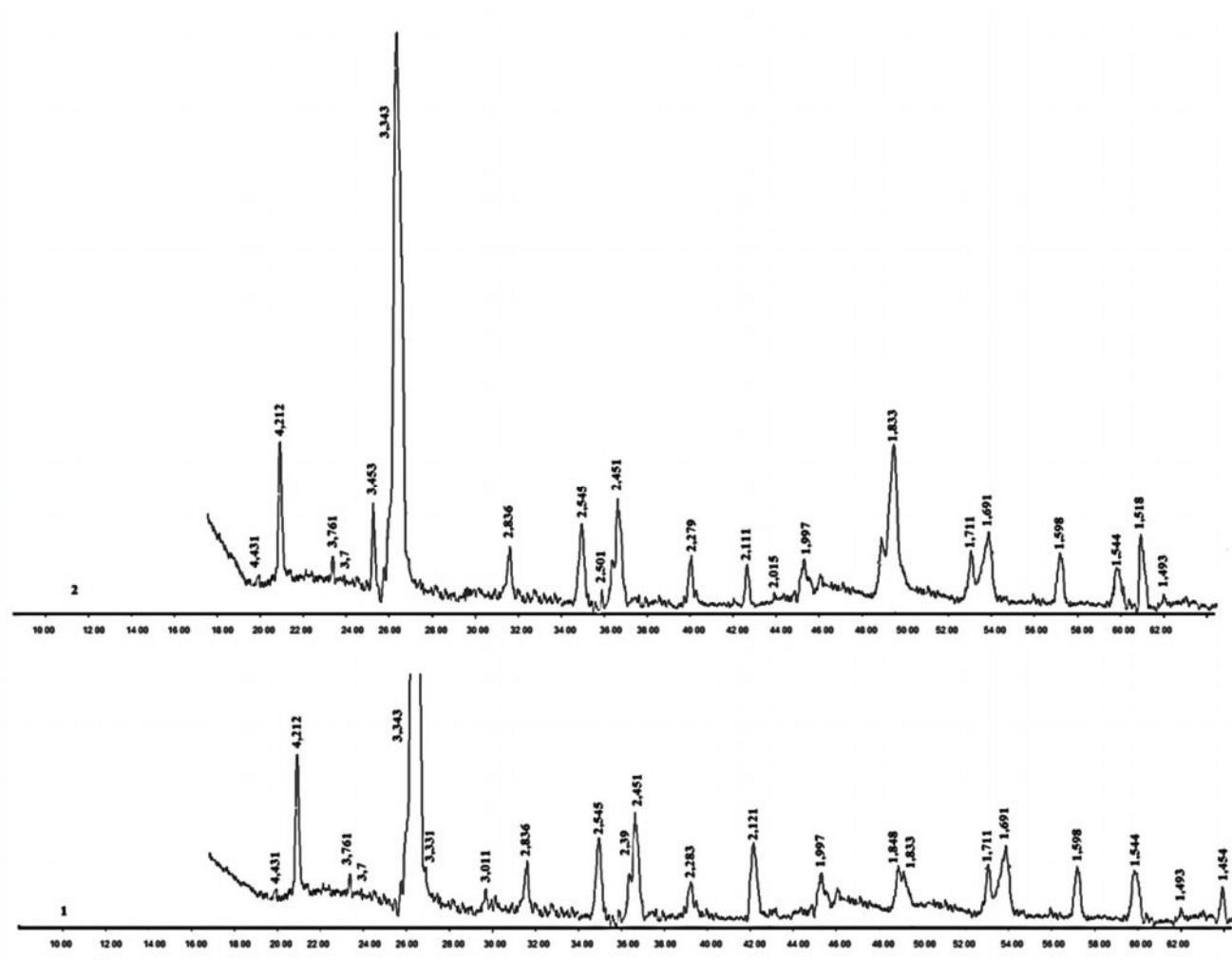


Рис 4.3. Рентгенограммы обожженных образцов при температуре 950 °С на основе СМТ с золой – 1; КА СМТa с золой – 2.

В результате обжига отформованных образцов из КА глинозоль смесей (4.3, 2) наблюдаются рост и увеличение муллита и анортита по пикам: 3,453; 2,279; 1,518 Å и 2,501 Å соответственно, при этом отсутствуют отражения, характерные для кальцитов. Значительное увеличение кристаболита видно по увеличению интенсивности пика 1,833.

На фотографиях (рис. 4.3, 2, а) наблюдается значительный разброс в размерах пор: открытые поры размером от 2,380 до 3,986 мкм и закрытые, максимальный размер которых достигает 4,221 мкм. Наибольший диаметр частиц составляет 4,868 мкм, а наименьший – 2,844 мкм.

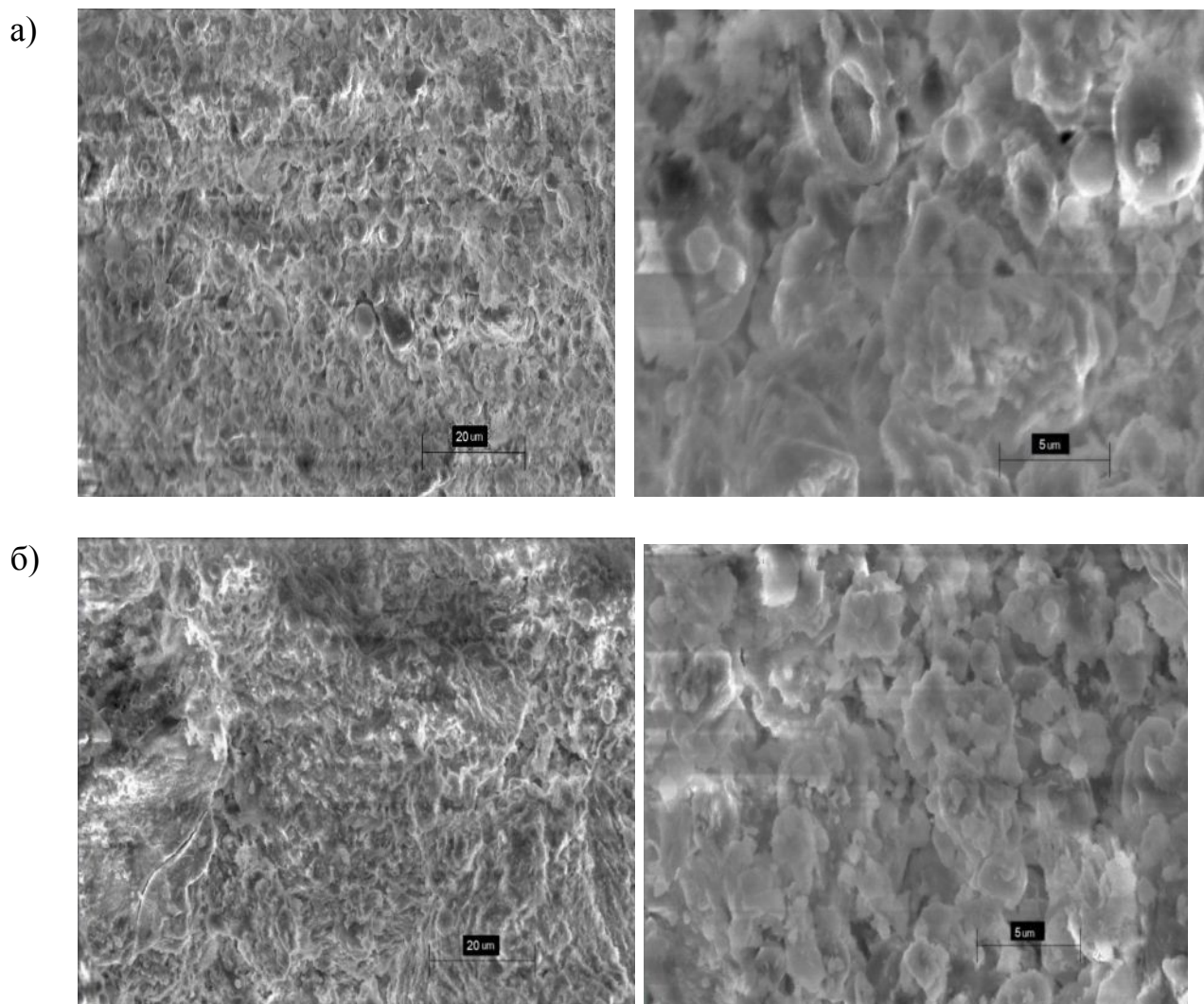


Рис 4.4. Фотографии микроструктуры черепков на основе СМТ а) – исходного и б) – КА при увеличении в 1 – 400х и 2 – 1600х, обожженных при 950 °С.

В черепках на основе КА (рис. 3.3, 2, б) видны части аморфизированные частички сферолитового строения золы, средний диаметр частиц уменьшился до 2,067 мкм. Наибольший диаметр открытых пор составил 2,530, наименьший – 1,351 мкм. Стеклофаза интенсивно развивается и черепке на основе КА смесей (рис. 4.4, 1, б) в отличие от исходных.

Рентгенофазовый анализ обожженных образцов на основе СМА и золы, обожженных при 900 °С (рис. 4.5, 1) показал наличие в них муллита (3,791 Å), кварца (4,31; 3,331; 2,451; 2,121; 1,812; 1,660; 1,575; 1,454 Å), полевых шпатов (2,842; 2,443; 1,930; 1,601 Å), гематита (2,443; 1,68 Å), кальцитов (3,3; 1,930 Å) и однокальциевого алюмината (3,791; 2,082 Å).

В образцах на основе КА смеси (рис. 4.5, 2) видно увеличение количества муллита по дополнительным пикам (2,538; 1,895; 1,518 Å).

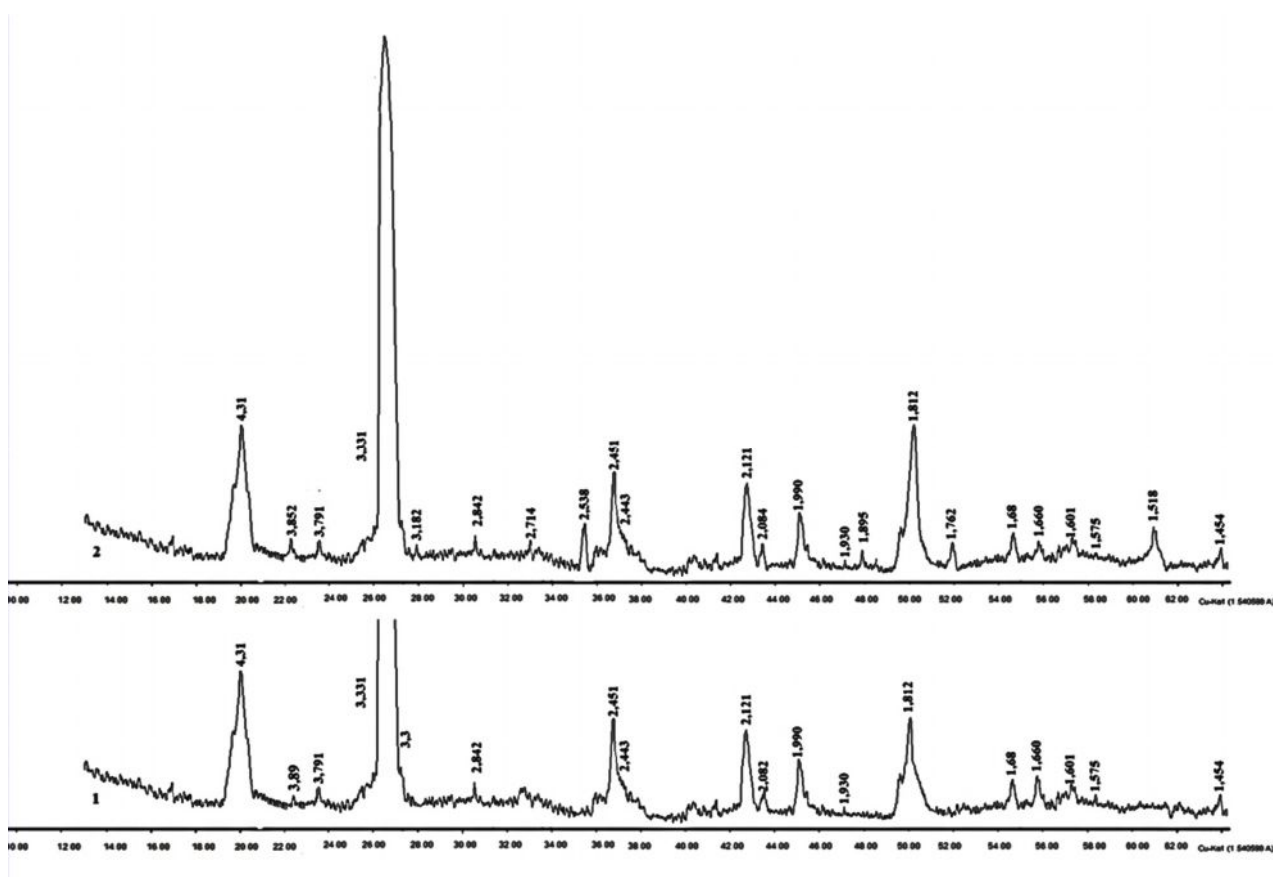
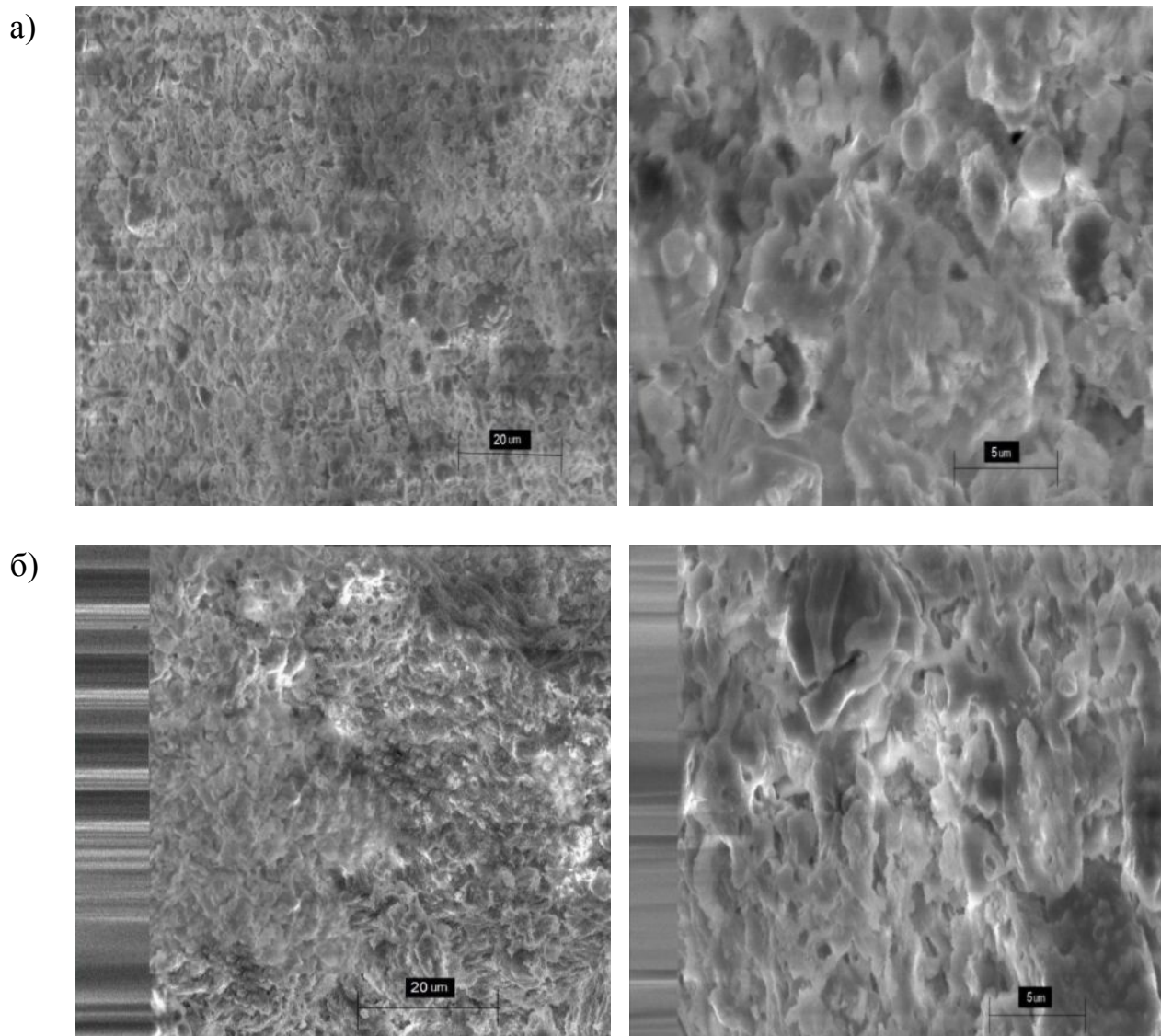


Рис 4.5. Рентгенограммы обожженных образцов при температуре 900 °С на основе СМА с золой – 1; КА суглинка с золой – 2.

Образование анортита идентифицируется по отражениям: 3,852; 3,2,084; 1,762 Å, при этом свободный оксид кальция в черепке отсутствует и значительно уменьшается алюминат кальция.

Исследования микроструктуры фотографий (рис. 4.6, а) показали, что средний размер сферических частиц составляет 3,858 мкм.



1

2

Рис 4.6. Фотографии микроструктуры черепков на основе СМА

а) - исходного и б – МА при увеличении в 1 – 400х и 2 – 1600х, обожженных при 950 °С

Диаметр открытых пор достигает до 5 мкм, средний диаметр закрытых пор составляет 1,987 мкм.



Благодаря интенсивному развитию образовавшегося расплава, в образце на основе КА глинозольных смесей (рис. 4.6, б), снижается размер пор черепка со средним диаметром 1,581 мкм.

Таким образом, КА зологлинистого сырья способствует образованию анортита при температуре обжига 900 °С, а также увеличению муллита и анортита при 950 °С, являющимися упрочняющими фазами, за счет раннего образования легкоплавких соединений, обусловленных выгоранием измельченных ооксованных остатков золы, а также интенсификацией процессов спекания в уменьшенных агрегатах частиц. Кроме того, интенсифицируется переход кварца в кристобалит.

Уменьшению пор способствуют аморфизированные и частично разрушенные частицы золы сферолитового строения, а также повышенное содержание стеклофазы как цементирующего вещества, способствующего затягиванию открытых пор, образуя прочную монолитную структуру.

4.2. Разработка технологической схемы стеновой керамики с использованием комплексной активации глинозольного сырья.

На основе КА зологлиняных смесей разработана технологическая схема (рис. 4.7) производства кирпича обыкновенного пластическим методом формования. Технологическая схема включает в себя следующие технологические переделы.

Глина автосамосвалами подается на склад в глинозапасник (1), откуда грейферным краном (2) через ящичный питатель крутонаклонным транспортером (3) подается в глинорыхлитель (4), затем посредством пластинчатого питателя (5) поступает в камневыделительные вальцы (6). Здесь осуществляется грубый помол до размера частиц 10-20 мм, частичное растирание и выделение камней и других твердых включений из глинистого сырья. [15] После дробления суглинистое сырье дозатором (7) подается в

смеситель-активатор (8). Туда же из бункера (10) отдозированная доза, шнековым питателем (11) подается зола. Здесь, глинозольное сырье подвергается совместной механической активации МА, тонкому помолу с одновременной сушкой до влажности 2-3%. Сушка осуществляется теплоносителем, поступающим от теплогенератора. Совместно МА глинозольная шихта посредством ленточного конвейера (12) поступает в двухвальный смеситель (13), где перемешивается с увлажнением 20-22% и пластифицирующей добавкой ПО-ПБ-7 0,1%.

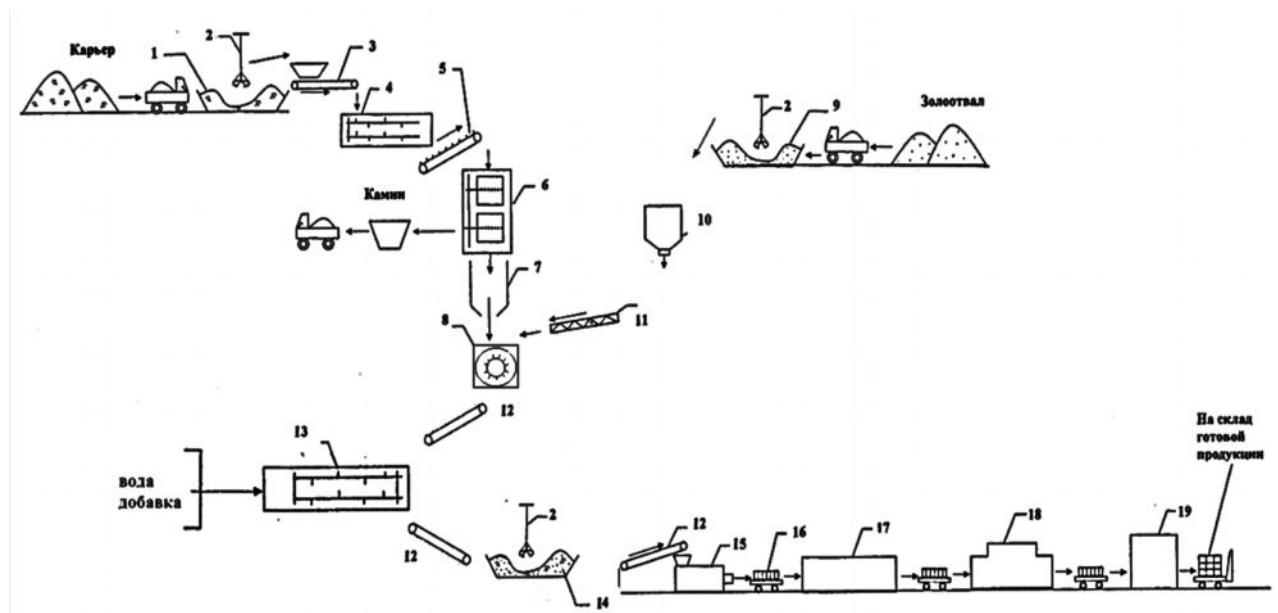


Рис. 4.7. Технологическая схема производства. 1 – глинозапасник; 2 – грейферный кран; 3 – ящичный питатель с крутонаклонным транспортером; 4 – глинорыхлитель; 5 – пластинчатый питатель; 6 – камневывалительные вальцы; 7 – ящичный питатель с дозатором; 8 – смеситель-активатор; 9 – золозапасник; 10 – бункер с дозатором; 11 – шнековый питатель; 12 – ленточный конвейер; 13 – двухвальный смеситель; 14 – шихтозапасник; 15 - вакуумный шнековый пресс; 16 – печная вагонетка; 17 – сушила; 18 – туннельная печь.

Комплексно активированная масса попадает в шихтозапасник (14) с суточным запасом шихты. Формовочная смесь ленточным транспортером (12) поступает в шнековый вакуумный пресс (15).



Отформованные кирпичи подаются на печные вагонетки (16) и проходят сушку в туннельных сушилах (18). Длительность сушки кирпича-сырца, полученного из исходных среднечувствительных суглинков (1,3... 1,5%) суглинков составляет не менее 60 часов, а введение золы БТЭЦ как отощителя в шихту позволяет значительно уменьшить показатель коэффициента чувствительности, однако уменьшаются формовочные свойства. Ввод золы в керамическую шихту, а затем совместная механическая активация суглинка с золой с последующей обработкой ПАВ позволяет уменьшить коэффициент чувствительности, повышая, при этом, пластичность и эластичность золокерамической массы. Поэтому, учитывая такие свойства КА глинозольного сырья, как малая чувствительность, микропористая структура, мы ограничились сушкой сырца до 24 часов. Температура в сушилах со стороны загрузки 28–32⁰С, со стороны выгрузки 200–220⁰С. Досушку кирпича-сырца производили в туннельной печи (18), где проводился обжиг. Готовый обожженный кирпич поступает на склад готовой продукции.

Отличительной особенностью предложенной технологии от существующих является наличие смесителя-активатора, диспергирующий суглинок совместно с золой и последующая обработка ПАВ. Предложенная схема позволит исключить сушку сырья в сушильных барабанах, длительную систему дробления и измельчения в бегунах и вальцах тонкого помола. А комплексная активация позволит повысить формовочные и сушильные свойства шихты, что в целом повышает свойства готовых изделий. Кроме того сокращается время сушки и обжига изделий.

Обжиг кирпича в туннельной печи разделен на четыре основные зоны.

Первая зона – зона подогрева. Подогрев от 200⁰ С до 320⁰ С проводится в течение 6 часов, а от 320⁰ С до 700⁰ С – в течение 4 часов. При этом происходит интенсивное выгорание коксовых и полукоксовых остатков.

Во второй зоне температура в течение 8 часов повышается с 700⁰С до 900-950⁰С, а затем следует изотермическая выдержка кирпича при максимальной температуре обжига в течение 2,5-3 часа. В зоне выдержки среда

обжига – восстановительная. После выдержки при максимальной температуре кирпич попадает в зону охлаждения. Длительность охлаждения кирпича – 12-13 часов. Начальная скорость снижения температуры – 60°C в час.

Интенсивность охлаждения с $900-950^{\circ}\text{C}$ до 600°C может составлять 60°C в час. В интервале $600-500^{\circ}\text{C}$ интенсивность охлаждения лимитируется модификационными превращениями кварца и составляет $30^{\circ}\text{C}/\text{час}$. Скорость охлаждения ниже 510°C увеличена и равна $70^{\circ}\text{C}/\text{час}$. Длительность обжига составила – 31-34 часа.

Выходящие из печи вагонетки разгружаются, готовый кирпич укладывается на поддоны автоматом-укладчиком. После этого пакеты кирпича отвозятся на открытый склад. Режим обжига кирпича приведен на рис. 4.8.

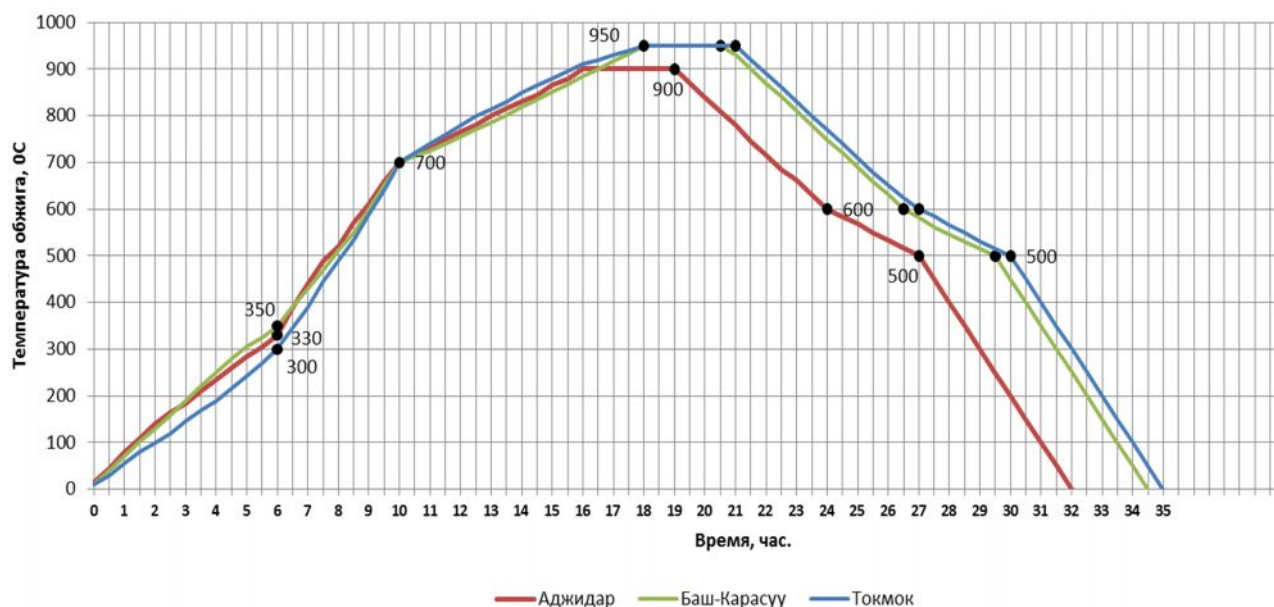
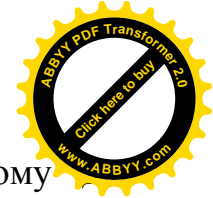


Рис. 4.8. Режим обжига кирпича-сырца

4.3. Свойства керамического кирпича из комплексно активированных глинозольных смесей

В результате проведенных исследований было установлено, что КА золотлинистого сырья позволила улучшить их реологические свойства за счет увеличения упругих деформаций с одновременным выравниванием эластических и пластических деформаций. Выбор способа обусловлен также тем, что крупные предприятия в Кыргызской Республике производят



керамический кирпич методом пластического формования. Поэтому определения физико-механических и эксплуатационных свойств керамического изделия были изготовлены кирпичи на основе разработанных оптимальных составов пластическим способом.

Обозначение составов из исходных и рациональных смесей приведен в табл.4.1. Результаты физико-механических свойств и марочной прочности керамического кирпича приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.1 - Составы смесей

Месторождение суглинка	Температура обжига, °С	Обозначение составов	Суглинок, %	Зола, %	КА (МА+ПАВ, 0,1%)
СМБ	950	Б0	100	-	-
		БЗ	65	45	-
		БЗ'	65	45	+
СМТ	950	Т0	100	-	-
		ТЗ	40	60	-
		ТЗ'	40	60	+
СМА	900	А0	100	-	-
		АЗ	65	45	-
		АЗ'	65	45	+

Полученные результаты физико-механических свойства (табл. 4.2) показали, что керамические изделия на основе 100%-го суглинка (Б0,Т0,А0) можно получить марку кирпича М75-100 с низкими показателями морозостойкости –12-15 циклов и повышенным водопоглощением.

Керамические образцы на основе зологлиняных смесей (БЗ, ТЗ, АЗ), обладают пониженными плотностью и прочностью при сжатии. Причиной этого являются процессы выгорания остаточного топлива и разрывов полых сферических частичек, содержащихся в золе, способствующие поризации структуры. Кроме того уменьшению плотности способствовало увеличение формовочной влажности зологлиняных масс.



Таким образом, золокерамические изделия, полученные согласно ГОСТ 530-2012 по классу средней плотности – 1,4 г/см³ (1,23... 1,44) с теплопроводностью 0,36... 0,42 позволяет отнести к условно-эффективным с морозостойкостью составляет – ниже 15 циклов.

Таблица 4.2 - Физико-механические свойства керамического кирпича

	Плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Предел прочности при сжатии, МПа (наибольшее значение образцов)	Морозостойкость, количество циклов	Теплопроводность,	В пересчете на марку кирпича
Б0	1,69	21,5	11,2	14	0,7	М75
БЗ	1,31	25	7,5	10	0,38	М50
БЗ'	1,5	18	12,8	25	0,58	М125
Т0	1,73	23	12,5	15	0,71	М100
ТЗ	1,26	26,4	9	14	0,32	М50
ТЗ'	1,44	18	16,8	29	0,6	М150
А0	1,66	23	11,9	12	0,68	М75
АЗ	1,23	26	6,8	8	0,33	М50
АЗ'	1,58	17	13,6	25	0,56	М125

А полученные в лабораторных условиях кирпичи на основе рациональных составов плотностью 1,55...1,58 г/см³ согласно ГОСТ 530-2012 по классу средней плотности относятся к 2, что относит их к кирпичу обыкновенному.

Керамические образцы-кирпичи на основе совместной КА СМБ и СМТ с золой БТЭЦ (БЗ', ТЗ'), обожженные при температуре 950 °С, имеют предел прочности при сжатии 12,8 и 16,8МПа, водопоглощение при этом составляет 18%. Керамические кирпичи на основе совместной КА СМА с золой БТЭЦ



(АЗ'), обожженные при температуре 900 °С, имеют предел прочности сжатия 13,6МПа, водопоглощение при этом составляет 17 %.

Испытания на капиллярный подсос образцов на основе рациональных смесей показали отсутствие водорастворимых солей. КА способствовала уменьшению открытых и закрытых пор, что препятствовало миграции сульфатов на поверхность изделия. Кроме того, при КА происходит не только диспергирование частиц, но и пластические деформации. Известно, что растворимость вещества пластически деформированного лучше, чем недеформированного. Поэтому сульфаты кальция и натрия, находящиеся в лессовидной породе будут подвергаться процессам разложения при сравнительно низкой температуре.

Таким образом, из проведенных исследований следует, что образцы на основе КА глинозольных смесей рациональных составов, изготовленные пластическим методом формования обладают достаточно высокими физико-механическими показателями и имеют марку М125...150, морозостойкость – F25 согласно ГОСТ 530-2012 и характеризуются улучшенными технико-эксплуатационными свойствами без высолов.

Заключение по главе 4.

1. КА зологлинистого сырья способствует кристобалитизации кварца, образованию анортита при температуре обжига 900 °С, а также увеличению муллита и анортита при 950 °С, являющимися упрочняющими фазами, за счет раннего образования легкоплавких соединений, обусловленных выгоранием измельченных оокосованных остатков золы.

2. Уменьшению пор способствуют аморфизированные и частично разрушенные частицы золы сферолитового строения, а также повышенное содержание стеклофазы как цементирующего вещества, способствующего затягиванию открытых пор, образуя прочную монолитную структуру.

3. Золокерамические кирпичи на основе КА глинозольных смесей рациональных составов, изготовленные пластическим методом формования



имеют марку М125...150, морозостойкость – F25 и характеризуются улучшенными технико-эксплуатационными свойствами без высолов.

ГЛАВА 5.

ВНЕДРЕНИЕ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЯЕМОЙ ТЕХНОЛОГИИ

5.1. Оценка снижения факторов экономической эффективности при использовании техногенного сырья в производстве керамических материалов

Керамические изделия на основе рациональных составов, характеризующиеся высокой прочностью, улучшенными эксплуатационными свойствами и высолостойкостью за счет комплексной активации, создают возможность расширения материально-технической базы производства стеновой керамики, а также решаются экологические вопросы утилизации и очистки окружающей среды за счет использования местных отходов промышленности – зол БТЭЦ.

Производство предлагаемых керамических изделий неразрывно взаимосвязано с конечным их потребителем – строительством, что предопределяет необходимость оценки эффективности их применения путем соизмерения приведенных затрат, исчисленных по конечной продукции. [120]

Производство кирпича, как известно, относится к материалоемким и энергоемким отраслям промышленности строительных материалов. Поэтому можно выделить несколько факторов экономической эффективности от вовлечения техногенного сырья, в частности золы БТЭЦ в производство стеновой керамики.

Одним из факторов снижения материалоемкости керамического материала является то, что керамический кирпич на основе КА золотлиняного



сырья по сравнению с глинистым сырьём обладает меньшей сред
плотностью:

$$\Delta m_2 = m_2 - m_o = \rho_2 \cdot V_2 - \rho_o \cdot V_o \quad (5.1)$$

$$\text{или } \Delta m_1 = \Delta m_2 - (1 - K_2) \cdot m_o = \Delta m_1 - (1 - K_2) \cdot \rho_o \cdot V_o, \quad (5.2)$$

где m_2, m_o – масса 1000 штук абсолютно сухого кирпича-сырца, соответственно из глины и отхода (золы ТЭЦ), кг;

K_2 – относительная массовая доля глины в шихте;

ρ_2, ρ_o – плотность сырца соответственно из глины и отхода (золы), кг/м³; $V_2,$

V_o – объем 1000 штук абсолютно сухого кирпича-сырца соответственно из глины и отхода, м³. [120]

Пониженные показатели плотности и теплопроводности стеновых материалов на основе КА глинозольного сырья в сравнении с обычным глинистым сырьём приведет к экономии затрат на отопление построенных из него зданий.

Следующим основным фактором экономической эффективности при использовании данной технологии является экономия топлива при обжиге за счет содержания остаточного топлива, которое находится в виде тонкомолотого коксового [120] или полукоксового углерода в комплексно активированной глинозольной массе. При температуре 350-800 °С углерод сгорает в сырце и способствует равномерному обжигу изделий и снижению общего расхода топлива [143]. На основании вышеизложенного выражение экономии топлива при обжиге золокерамических изделий на основе КА глинозольного сырья приобретает вид [120]:

$$\mathcal{E}_m = \frac{K_3 \cdot M_c \cdot Q_3^p \cdot W_{пл.в.}}{Q_{усл.топл.}}$$

где K_3 – количество золы в шихте, 0,45-0,6;



M_c – средняя масса 1000 шт. абсолютно сухого условного кирпича с золой, кг;
 Q_3^P – теплотворная способность золы, 2100 кДж/кг [144];
 $W_{n.v.}$ – полнота выгорания остаточного топлива золы при обжиге изделий 0,45...0,75;
 $Q_{усл.топл.}$ – теплотворная способность условного топлива, 29308 кДж/кг [144] .

Таким образом, содержание золы в шихте способствует сокращению расхода топлива при обжиге золокерамических изделий по сравнению с глиняными за счет уменьшения теплопоглощений в глинозольном сырье.

Кроме того, очевидна экономия природного сырья за счет использования золы, что приводит к снижению материалоемкости этих изделий.

Керамические изделия на основе КА глинозольной смеси обладают меньшей пустотностью и теплопроводностью чем обычный зологлиняный кирпич, что позволяет расширить ассортимент выпускаемой продукции: применение золы ТЭЦ для изготовления теплоэффективного кирпича будет возможно и для изготовления кирпича обыкновенного.

5.2. Полупромышленные испытания

Полученные в работе результаты были апробированы в полупромышленных условиях. В качестве сырья были использованы суглинки месторождений Баш-Карасуу и Аджидар и зола Бишкекской ТЭЦ (Приложения 1, 2). Оптимальные составы шихт приведены в табл. 5.1.

Подготовка массы проводилась в лабораторных условиях завода по пластическому способу формования. Сначала глинистое сырье измельчалось до остатка 1,5-2% на сите с размером ячейки 1 мм. Затем тщательно перешивалось с золой и подвергалось совместной механической активации в смесителе-активаторе в течение 3 минут в соотношении: суглинок 65%, зола 45%. Пластифицирующая добавка ПО-ПБ-7 в количестве 0,1% вводилась с водой затворения. Необходимое количество воды подбиралось, основываясь на



органолептическом определении нормальной формовочной влажности пластического метода формования (22-24%). Кирпичи формовались с последующей сушкой и обжигом при температуре 900-950⁰С.

Таблица 5.1. Составы шихт

Месторождение суглинка	Температура обжига, °С	Обозначение составов	Суглинок, %	Зола, %	Комплексная активация
Баш-Карасуу	950	Б0	100	-	-
		БЗ'	55	45	+
Аджидар	900	А0	100	-	-
		АЗ'	55	45	+

Результаты испытания кирпича после обжига приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2 - Результаты испытания кирпича на основе различных шихт

	Плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Морозостойкость, количество циклов (марка)	Теплопроводность,	Марочная прочность
Б0	1,6	22	9,2	18 (F15)	0,68	M75
БЗ'	1,53	17	12,8	25 (F25)	0,51	M125
А0	1,6	23	7,9	16 (F15)	0,64	M75
АЗ'	1,5	17	13,4	25 (F25)	0,54	M125

При разборке кирпича, основной вид брака – пережог, недожог, вспучивание и трещиноватость – составил в количестве 4%. Полученные



изделия испытывали по стандартным методикам Внешний вид стеновых изделий, после разбраковки всей партии, был удовлетворительным.

При выпуске опытной партии комплексно использовано природное сырье и зола Бишкекской ТЭЦ. По предлагаемой технологии получен кирпич однородного цвета без высолов и трещин. Согласно ГОСТ 530-2012 по прочности материал на основе комплексно активированного суглинка и золы БТЭЦ – М125.

5.3. Техничко-экономические показатели эффективности производства керамического кирпича с золой.

Расчет технико-экономической эффективности выполнен в соответствии с «Методикой определения экономической эффективности капитальных вложений», «Руководством по определению эффективности повышения качества и долговечности строительных материалов и конструкций» и «Инструкцией по определению экономической эффективности капитальных вложений в строительстве, СН-509-78» и другими нормативно-техническими документами.

В табл. 5.3 приведена калькуляция затрат на 1000 шт. усл. кирпича обыкновенного из рекомендуемого состава по разработанной технологии.

Экономический эффект от внедрения новой технологии при выпуске 1000000 шт. усл. кирпича составит 698 900 сом.

$$\mathcal{E} = A (C - C_1) = 1000000 (3,577 - 2,8781) = 698\,900 \text{ сом,}$$

где A - годовой объем производства продукции, шт. усл. кирпича;
 C и C_1 – себестоимость единицы продукции базового и рекомендуемого состава кирпича (сом).

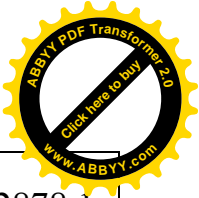
Таким образом экономический эффект от разработанной технологии керамического кирпича на основе комплексно активированного глинозольного



сырья в сравнении с базовым производством кирпича составляет 698 900 при условии выпуска 1000000 шт. усл. кирпича.

Таблица 5.3 - Калькуляция затрат на 1000 шт. усл. кирпича

№ п/п	Затраты	Базовое производство (ОсОО «БКЗ»)			Производство кирпича по новой технологии		
		расход,	цена, ед.	сумма, тыс. сом	расход,	цена, ед.	сумма, сом
1	Суглинок	3,6 т.	221,5	797,4	1,76 т.	221,5	389,84
2	Зола БТЭЦ	-	-		1,44 т.	69,7	100,4
3	Добавка ПО-ПБ-7	-	-	-	3,2 кг.	60	192
4	Вспомогательные материалы	0,72	720	518,4	-	-	-
5	Топливо	-	-	579,6	-	-	550,44
Итого:				1895,4			1232,68
6	Электроэнергия			425,6			386,4
7	Основная заработная плата	0,230		333,6			336,6
8	Заработная плата вспомогат. рабочих			58,6			58,6
9	Отчисления в соц. фонд			73,2			73,2
10	Прочие расходы			65,8			65,8
11	Цеховые расходы			413,6			413,6
12	Общие заводские расходы			311,2			311,2
13	Непроизводственные расходы			87,6			87,6



14	Заводская себестоимость			3577			2878,1
15	Полная себестоимость			3664,6			2965,68

Заключение по главе 5

1. По предлагаемой технологии в заводских условиях получен кирпич на основе КА суглинка и золы БТЭЦ марки М125 согласно ГОСТ 530-2012 однородного цвета без высолов и трещин с морозостойкостью F25. Расход электроэнергии – на 10%, экономия природного сырья составляет более 45%. При этом сокращается продолжительность сушки и обжига на 31,2%.

2. Экономический эффект от разработанной технологии керамического кирпича на основе комплексно активированного глинозольного сырья в сравнении с базовым производством кирпича составляет 698 900 сом при условии выпуска 1000 000 шт. усл. кирпича.



ВЫВОДЫ

1. Разработана энерго- ресурсосберегающая технология стеновых материалов с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками на основе низкокачественных высококарбонатных местных суглинков и золы Бишкекской ТЭЦ при их совместной комплексной активации.

2. На основе КА глинозольных смесей с содержанием золы 45-60% получен кирпич, характеризующийся повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами с прочностью на сжатие 12,8-16,8 МПа; F25; W=17-18%, повышенной стойкостью к высолообразованию.

3. Механическая активация пылеватых суглинков обеспечивает повышение дисперсности, что обуславливает пластичность керамических масс и повышение реакционной способности мелкодисперсных частиц, способствует деструктуризации глинистых минералов при более низких температурах, ранней декарбонизации кальцита, чем у исходных масс и устранению негативного воздействия их на свойства черепка и интенсификации спекания.

4. Оптимизированы составы шихт из МА суглинка для получения изделия с заданными свойствами в зависимости от времени активации (3 мин.) и температуры обжига (900-950 °С).

5. Установлены особенности реологических и технологических параметров механоактивированных и комплексно активированных глинозольных масс: повышены значения пластической прочности на 30-50%, числа пластичности на 32-57% с уменьшением формовочной влажности массы, уменьшаются значения коэффициента чувствительности и воздушной усадки, что предопределяет возможность интенсификации процесса сушки. Комплексная активация повышает структурно-механические свойства, обеспечивая увеличение эластичности керамической массы и уменьшая



условную мощность на формование, переводя сырье к типу хороша формующихся.

6. Определены рациональные составы шихт и параметры обжига керамического кирпича на основе КА глинозольных смесей: суглинок:зола - 55%: 45% и 60%:40% при температуре обжига 900-950 °С.

7. Комплексом физико-химических исследований установлена структура керамического черепка из КА глинозольных масс и фазообразование. КА суглинка с золой способствует разрушению сферических частичек стекловидной фазы золы, интенсификации жидкофазного спекания, формированию упрочняющих фаз анортита. Уменьшению пор керамического черепка способствуют аморфизированные и частично разрушенные частицы золы сферолитового строения, а также повышенное содержание стеклофазы как цементирующего вещества, способствующего затягиванию открытых пор, образуя прочную монолитную структуру.

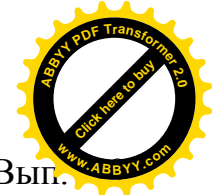
8. По предлагаемой технологии в заводских условиях получен кирпич на основе КА суглинка и золы БТЭЦ марки М125 согласно ГОСТ 530-2012 однородного цвета без высолов и трещин с морозостойкостью F25. Расход электроэнергии – на 10%, экономия природного сырья составляет более 45%. При этом сокращается продолжительность сушки и обжига на 31,2%.

Экономический эффект от разработанной технологии керамического кирпича на основе МА глинозольного сырья в сравнении с базовым производством кирпича составляет 698 900 сом при условии выпуска 1000000 шт. усл. кирпича.



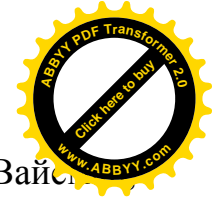
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шатемиров, К.Ш. Физико-химические основы обессоливания лессово-глинистых изделий [Текст] / К.Ш. Шатемиров, С.Ф. Лозицкая. Фрунзе: Илим, 1980. – 95 с.
2. Сырьевые ресурсы и перспективы развития основных строительных материалов в Кыргызской Республике [Текст] / [А.А. Абдыкалыков, Б.Т. Ассакунова, Б.Т. Абдылдаев и др.]. – Бишкек, 1996. – 48 с.
3. Августиник, А. И. Керамика [Текст] / А.И. Августиник. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Стройиздат (Ленингр. отд-ние), 1975. – 592 с.
4. Энергоэффективный керамический кирпич из местных сырьевых ресурсов [Текст] / [А.А. Абдыкалыков, Б.Т. Ассакунова., Т.Т. Болотов, П.Б. Жоболдуев]. – Б.: Илим, 2011. – 156 с.
5. Сайбулатов, С.Ж. Влияние основных факторов на интенсивность выгорания остаточного топлива при обжиге золокерамики [Текст] / С.Ж. Сайбулатов, А.В. Шлыков, М. Кулбеков, И.А. Тогжанов // Известия ВУЗов. Строительство. – 1983. – №12. – С. 58–61.
6. Сайбулатов, С.Ж. Золокерамические стеновые материалы [Текст] / С.Ж. Сайбулатов, С.Т. Сулейменов, А.В. Ралко. –Алма-Ата: Наука, 1982. -292 с.
7. Сайбулатов, С.Ж. Ресурсосберегающая технология керамического кирпича на основе зол ТЭС [Текст]/С.Ж. Сайбулатов. -М.: Стройиздат, 1990.-238с.
8. Сайбулатов, С.Ж. Внедрение производства золокерамических стеновых материалов на ОАО «Тольятинский кирпичный завод» [Текст] / С.Ж. Сайбулатов, В.В. Шевандо, А.А. Кулибаев [и др.] // Строительные материалы. – 2002. – №1. – С. 2-3.
9. Абдрахимов, В.З. Использование отходов топливно-энергетического комплекса в производстве керамического кирпича – один из современных приоритетов развития «зеленой» экономики [Текст] / В.З. Абдрахимов,



Д.А. Лобачев, Е.С. Абдрахимова // Вестник ПТО РААСН. – Вып. Нижний Новгород, 2016 г. – С. 296-303.

10. Абдрахимов, В.З. Влияние золошлакового материала на физико-механические свойства и фазовый состав кирпича на основе бейделлитовой глины [Текст] / В.З. Абдрахимов, В.В. Шевандо [и др.] // Известия ВУЗов. Строительство. 2008. – №7. – С. 20-26.
11. Абдрахимов, В.З. Использование шлака от сжигания угля Канско-Ачинского бассейна в производстве керамических материалов на основе межсланцевой глины [Текст] / В.З. Абдрахимов, Е.С. Абдрахимова // Экология и промышленность России. – 2014. – № 3. – С. 36–39.
12. Ревва, И.Б. Строительная керамика на основе композиции легкоплавких глин с непластичными природными и техногенными компонентами. [Текст]: дисс. ...канд.техн.наук: 05.17.11 /И.Б. Ревва. –Томск, 2015. -170 с.
13. Лохова, Н.А. Оптимизация состава и технологических параметров изготовления пористых стеновых керамических материалов на основе микрокремнезема и органосодержащих добавок [Текст] /Н.А. Лохова, А.С. Тарновская /Системы. Методы. Технологии. – 2013. – №3(19). – С. 139-145.
14. Лохова, Н.А. Морозостойкие строительные керамические материалы и изделия на основе кремнеземистого сырья:[Текст] монография. – Братск: БрГУ, 2009. – 268 с.
15. Золотарский, А.З. Производство керамического кирпича [Текст]: учеб. пособие для обучения рабочих на пр-ве / А.З Золотарский, Е.Ш. Шейнман. – М.: Высш. шк., 1989. – 264 с.
16. Мавлянов, А.С. Кирпич на основе отходов угледобычи Таш-Кумырского шахтоуправления [Текст] /А.С. Мавлянов // Переработка побочных продуктов промышленности и охрана окружающей среды. – Фрунзе: КГУ, 1984. – С. 32-36.
17. Гайдай, М.Ф. Использование отходов угледобычи при производстве строительной керамики по экологической безопасной,



- ресурсосберегающей технологии [Текст] / М.Ф. Гайдай, Я.И. Вайсман, И.С. Глушанкова, Н.С. Семейных//Вестник МГСУ. –2016. –№3. –С. 93-110.
18. Баженов, Ю.М. Энергосберегающая технология производства керамических строительных изделий во Вьетнаме [Текст] / Ю.М. Баженов, Бак Динь Тхиен // Строительные материалы, 2007. – № 2. – С. 51-53.
 19. Ашмарин, Г.Д. Энерго- и ресурсосберегающая технология керамических стеновых материалов [Текст] / Г.Д. Ашмарин, В.В. Курносков, В.Г. Ласточкин // Строительные материалы. – 2010. – №4. – С.24-28.
 20. Деревянко, В.Н. Структура и свойства керамического кирпича [Текст] / В.Н. Деревянко, А.Н. Гришко, Ю.Н. Вечер // Вестник ПДАБА. – 2016. – №7(220). – С. 21-26.
 21. Колпаков, А.В. К вопросу о фазовом составе керамических материалов на основе межсланцевой глины, отходов горючих сланцев и углеобогащения [Текст] / А.В. Колпаков, В.З. Абдрахимов // Известия ВУЗов. Строительство. – 2013. – №6. – С. 30-41.
 22. Баталин, Б. С. Применение отходов угольных шахт в качестве сырья для получения керамического кирпича [Текст] / Б.С. Баталин, Т.А. Белозерова, С.Э. Маловер, М.Ф. Гайдай // Известия ВУЗов. Строительство. – 2010. – № 11-12. – С. 21-25.
 23. Куколев, Г.В. Действие смесей ПАВ и электролитов на структурно-механические свойства паст в кирпичном производстве [Текст]: в кн.: Научные основы технологии и развития производства стеновой строительной керамики в Украинской ССР / Г.В. Куколев [и др.]. – Киев, 1970. – С. 90-105.
 24. Маркова, С.В. Применение ПАВ в производстве силикатных материалов [Текст] / С.В. Маркова // Стекло и керамика. – 2013. –№3. – С. 20-22.
 25. Никифорова, Э.М. Регулирование процессов формирования коагуляционных керамических структур на базе малопластичного сырья [Текст] / Э.М. Никифорова, Р.Г. Еромасов, М.Н. Васильева, В.Ю. Таскин // Современные проблемы науки и образования. – 2011. – №6.



26. Кара-Сал, Б.К. Повышение качества кирпича комбинированием составов глинистых пород [Текст] / Б.К. Кара-Сал, Н.М. Биче-Оол // Строительные материалы. – 2006. – №2. – С. 54-56.
27. Канаев, В.К. Новая технология строительной керамики [Текст] / В.К. Канаев. – М.: Стройиздат, 1990. – 264 с.
28. Мороз, И.И. Технология строительной керамики. [Текст] / И.И. Мороз. – К.: Вища школа, 1972. – 416 с.
29. Крупа, А.А. Химическая технология керамических материалов [Текст]: учеб. пособие / А.А. Крупа, В.С. Городов. – К.: Вища школа, 1990. – 399 с.
30. Воробьева, В.В. Ресурсо- и энергосбережение в производстве строительной стеновой керамики [Текст] / В.В. Воробьева, В.Г. Леонов // Известия ТулГУ. Естественные науки. 2014. – Вып. 1. – Ч. 2. – С. 80-88.
31. Ильин, А.П. Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов [Текст]: монография / А.П. Ильин, В.Ю. Прокофьев // Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – 2004. – 316 с.
32. Круглицкий, Н.Н. Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем [Текст] / Н.Н. Круглицкий, Б.И. Овчаренко. – М.: ЦНИИТЭИ, 1973. – С.209-214.
33. Нечипоренко, С.П. Основные вопросы теории процессов обработки и формования керамических масс [Текст] / С.П. Нечипоренко. – Киев: АНУССР, 1960. – С.237.
34. Нечипоренко, С. П. Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной керамики [Текст] / С. П. Нечипоренко. – Киев.: Наукова думка, 1971. – 72 с.
35. Оразбек, Ташен Оразбекулы. Стеновые материалы на основе сырьевых композиций суглинок-барханый песок-бентонит [Текст]: автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Оразбек Ташен Оразбекулы. – Кызылорда, 2000 г. 20 с.



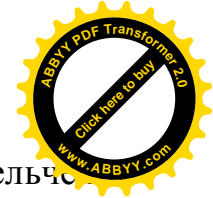
36. Петров, В.П. Исследование реологии керамических паст из зол и шлос ТЭС [Текст] / В.П. Петров // Межвузовский сб. научных трудов «Строительные материалы и изделия», Магнитогорск, 2007.
37. Телющенко, И.Ф. Производство лицевого керамического кирпича способом полужесткой экструзии [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. Строит. матер. и изделия / И.Ф. Телющенко, И.В. Огородник // – Магнитогорск: МГТУ, 2007. – 296 с.
38. Урьев, Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы [Текст] / Н.Б. Урьев. – М.: Химия, 1980. – 320 с.
39. Салахов, А. М. Пути снижения энергоемкости производства керамического кирпича [Текст] / А.М. Салахов, А.А. Демидов, Г.Р. Фасеева, В. П. Морозов, Р.А. Салахова // Вестник Казанского технол. ун-та. – 2015. – Т.18, – №4. – С. 138-140.
40. Литвинова, Т.А. Использование твердых отходов нефтегазовой отрасли в производстве керамических кирпичей [Текст] / Т.А. Литвинова // Научный журнал КубГАУ, 2013. – №92(08). – С. 15-18.
41. Нестерова, Т.Ю. Строительная керамика с добавками шлама карбоната кальция [Текст] / Т.Ю. Нестерова, Н.В. Легостаева // Иркутский гос. техн. ун-т. – 2015. – №3. – С. 151-158.
42. Пищ, И. В. Свойства керамических стеновых материалов при введении различных выгорающих компонентов [Текст] / И.В. Пищ, В.А. Бирюк, Ю.А. Климош [и др.] // Стекло и керамика. – 2015. – №2. – С. 19–23.
43. Пат. 2161596. Российская Федерация. Способ устранения сульфатных высолов на поверхности керамических облицовочных изделий [Текст] / Чумаченко Н.Г., Евстеев С.Н. БиПМ. № 1. 2001.
44. Касымова, М.Т. Исследование глинистых суглинков для производства изделий грубой строительной керамики [Текст] / М.Т. Касымова, Э.К. Сардарбекова // Вестник КРСУ. – 2005. – Т. 5. – №3. – С. 108-112.
45. Касымова, М.Т. Физико-технические свойства глинистых суглинков с добавкой золы при активации микробиологическим реагентом [Текст] /



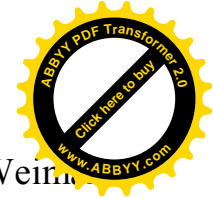
- М.Т. Касымова, А.С. Мавлянов, Э.К. Сардарбекова [и др.] // Вестник КРСУ. – 2006. – Т. 6. – №9. – С.132-137.
46. Пат. 1702 Кыргызская Республика, МПК С04 33/00 Керамическая масса и способ ее получения [Текст] / М.Т. Касымова, Э.К. Сардарбекова; Бишкек. Кыргызпатент. – №20130105.1, заявл. 4.12.13. Интеллектуалдык менчик, № 1/2015, стр.10.
 47. Ковалев, В.И. Рациональная установка для пароувлажнения глины при производстве керамического кирпича [Текст] / В.И. Ковалев, С.А. Матвеев // Строительные материалы. – 2008. – №12. – С. 7-9.
 48. Помазкин, В.А. Опыт применения активированной воды в производстве керамических изделий. [Текст] / В.А. Помазкин, В.А. Гурьева, Л.Т. Редько // Известия ВУЗов. Строительство. – 2004. – № 2. –С.52-54.
 49. Чекмарев, А.С. Ультразвуковая подготовка природного сырья для керамической промышленности. [Текст] / А.С. Чекмарев // Сб. трудов Регион. конф. «Жить В XXI веке» / Казань, КГТУ. – 2010. – Т. 1. – С.68-69.
 50. Жолдошева, Ч.К. Диспергирование катионзамещенных форм монтмориллонита ультразвуком [Текст] / Ч.К. Жолдошева, З.Б. Кочкорова, Б.М. Мурзубраимов, Б.Б. Маразыкова [и др.] // Наука и новые технологии. – 2015. – №2. – Стр. 99-101.
 51. Евтушенко, Е.И. Активационные процессы в технологии строительных материалов [Текст] / Е.И. Евтушенко. – Белгород: БГТУ, 2003. –209 с.
 52. Мавлянов, А.С. Пути совершенствования прочности изделий строительной керамики [Текст]: обзор НИИНТИ и техн-эконом. иссл. Респ. Кырг. по экологии /А.С. Мавлянов, Л.Г. Площенко. – Б., 1991. – 26 с.
 53. Дворкин, Л.И. Строительные материалы из отходов промышленности [Текст]: Учебно-справочное пособие / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин / – Ростов-на-Дону: Феникс, 2007. – 368 с.
 54. Юшкевич, М.О. Технология керамики [Текст] /М.И. Роговой, М.О. Юшкевич / – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1969. –350 с.



55. Бурученко, А.Е. Влияние минералогического состава отходов производства цветных металлов на процесс спекания керамических масс [Текст] / А.Е. Бурученко, С.И. Мушарапова // Известия ВУЗов. Строительство. – 2012. – №9. – С. 28-33.
56. Ковков, И.В. Исследование фазового состава керамических материалов на основе алюмосодержащих отходов [Текст] / И.В. Ковков, В.З. Абдрахимов, А.В. Колпаков // Известия ВУЗов. Строительство. – 2012. – №10. – С.20-29.
57. Абдрахимов, А.В. Исследование структурно-реологических свойств керамических масс для производства черепицы из техногенного сырья [Текст] / А.В. Абдрахимов, Е.С. Абдрахимова, В.З. Абдрахимов // Известия ВУЗов. Строительство. – 2006 г. – №8. – С. 28-37.
58. Глибина, И. В. Многокомпонентная искусственная шихта для производства грубой строительной керамики [Текст] / И. В. Глибина, Т. В. Кузнецова, В.Б. Зверев // Строительные материалы из попутных продуктов промышленности: Сб. трудов. – Л.: ЛИСИ, 1975. – №101. – С. 28.
59. Наумов, А.А. Устранение высолов на керамическом кирпиче [Текст] / А.А. Наумов // Строительные материалы. –2016. –№5. –С. 37-40.
60. Крутилин, А.А. Повышение технологичности глинистого сырья для производства эффективных керамических материалов и изделий введением добавок шламовых отходов. [Текст] / Крутилин А.А., Акчурин Т.К. // Вестник ВолгГАСУ. –2010. –Вып.19 (38). –С. 101-104.
61. Машкин, Н.А. Технология и свойства дисперсно-армированного керамического кирпича из пылеватых суглинков [Текст] / Н.А. Машкин, Ю.А. Шаравин, Т.Ф. Каткова [и др.] // Известия ВУЗов. Строительство. – 2014. – №4. – С. 52-63.
62. Молчанов, В. И. Активация минералов при измельчении [Текст] / В.И. Молчанов, О.Г. Селезнева, Е.Н. Жирнов. – М.: Недра, 1988, – 208 с.
63. Активатор: измельчение, активация, синтез [Электронный ресурс]. URL: http://www.activator.ru/rus/equipment_mills.php.



64. Болдырев, В.В. Механохимические явления при сверхтонком измельчении [Текст]: Реферативный обзор работ Сибирского отделения АН СССР в области механохимии / В.В. Болдырев, В.И. Молчанов, Е.Г. Аввакумов // сб. науч. трудов ИГиГ СО АН СССР. – Новосибирск. –1971. – С. 5-22.
65. Стороженко, Г.И. Технология производства изделий стеновой керамики из активированного глинистого сырья [Текст]: автореф. дис. ... д-ра техн. наук 05.23.08 / Г.И.Стороженко. – Томск. –2000. - 44с.
66. Ходаков, Г.С. Тонкое измельчение строительных материалов [Текст] / Г.С. Ходаков. -М.: Изд. литературы по строительству, 1972. - 238 с.
67. Гвоздь, В.С. Влияние механоактивизации низкосортного глинистого сырья на качество строительной керамики [Текст] / В.С. Гвоздь // Вестник Сумского Национального Аграрного у-та, 2013. – №8. –С. 24-30.
68. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья [Текст] / Е.Г. Аввакумов, А.А. Гусев; Рос. акад. наук, Сибирское отд-ние, Ин-т хим. тв. тела и механохимии. – Новосибирск: Академическое изд-во “Гео”, 2009. – 155 с.
69. Круглицкий, Н.Н. Механоактивация сырья и качество строительной керамики [Текст] / Н.Н. Круглицкий, Б.В. Лобанов [и др.] / Сб.тр . ВНИИстрома. – С.183-188.
70. Шлегель, И.Ф. Установка «Каскад» для кирпичной промышленности. [Текст] / И.Ф. Шлегель, Г.Я. Шаевич, Л.А. Карабут [и др.] // Строительные материалы. – 2005. – №2. С. 20-22.
71. Тацки, Л.Н. Эффективный способ повышения качества керамического кирпича [Текст] / Л.Н. Тацки, Г.И. Стороженко, Е.В. Машкина, Н.В. Кузмичев // Тенденции формирования науки нового времени: сб. статей Междун. научно-практ. конф. (17-28 декабря 2013 г.)/отв. ред. А.А. Сукиасян; БашГУ. Уфа, 2014. Ч. 4. – С. 230-234.
72. Третинник, А.Ю. Физико-химические и технологические основы механической активации сырья в технологии строительной керамики



[Текст]// А.Ю. Третинник, Б.В. Лобанов [и др.] //X IBAUSIL. -Wein
DDR. -1988. -S.26.

73. Лобанов, Б.В. Управление физико-химическими и технологическими свойствами глин [Текст]: кн. Глинистые минералы и породы и их использование в народном хозяйстве / Б.В. Лобанов, В.В. Минченко, В.В. Кузьмович. - Новосибирск. -1988. – 155 С.
74. R. Kumar et al. Towards sustainable solutions for fly ash through mechanical activation. [Текст] / Rakesh Kumar, Sanjay Kumar, S.P. Mehrotra. National Metallurgical Laboratory, Council of Scientific and Industrial Research, Jamshedpur 831007, India. Resources, Conservation and Recycling 52 (2007) 157–179. <https://www.researchgate.net/publication/223005487>.
75. Kumar R, Kumar S, Hydration of mechanically activated granulated blast furnace slag [Текст] / Met Mater Trans 2005b;36B:4. 73–84.
76. Грошев, А.И. Разработка составов масс для получения фасадной керамики из сырьевых материалов Казахстана [Текст] / А.И. Грошев, И.А. Грошев, А.И. Исмаилов // Стекло и керамика. – 2015. –№ 6. – С. 29-33.
77. Нариков, К.А. Исследование свойств стеновой керамики с использованием механоактивированной композиционной добавки [Текст] / К.А. Нариков, А.У. Жанторе // Казань. Молодой учёный. – 2015. –№ 20(100). – С. 49-51.
78. Юрьев, И.Ю. Исследования свойств диспергированных зол ТЭС для получения керамического кирпича [Текст] / И.Ю. Юрьев, Н.К. Скрипникова, Г.Г. Волокитин [и др.] // Сб. научных трудов научно-техн. конф. «Перспективные материалы в строительстве и технике» / – Томск, 2014. – С. 366-373.
79. Лемешев, В.Г. Использование золы-унос в технологии производства керамических стеновых материалов [Текст]/ В.Г. Лемешев, Д.О. Лемешев// Мат-лы II Всероссийской научн. конф. «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» / -Томск: Изд. ТПУ, 2002. -Т.1. -С. 90-92.



80. Петров, В.П. Влияние параметров измельчения топливосодержащих отходов на качество порошков / В.П. Петров// Строительные материалы и изделия: электронный журнал. 2007. Режим доступа: <http://sbcmi.ru/> .
81. Пат. №2002133264/03 (Российская Федерация) [Текст] / И.М. Левит, Л.И. Святская, Г.Я. Дуденкова, Р.Н. Шельганова, 27.08.2004.
82. Окружающая среда в Кыргызской Республике 2010-2014 гг. [Текст]: Статистический сборник. Нацстатком Кырг. Респ., 2015 г. ISBN 978-9967-27-254-5. О-51
83. Столбоушкин, А.Ю. Ресурсосберегающая комплексная переработка минерального техногенного сырья в производстве строительных материалов [Текст] / А.Ю. Столбоушкин, Г.И. Бердов // Известия ВУЗов. Строительство. –Новосибирск: НГАСУ, 2011. -№1. -С. 46-53.
84. Фомина, О. А. Формирование рациональной поровой структуры стеновой керамики из шламистых железорудных отходов [Текст] / О. А. Фомина, А. Ю. Столбоушкин // Строительные материалы. – 2015. – № 12. –С. 14–19.
85. Мавлянов, А.С. Расчет сырьевых шихт и исследование свойств формовочных смесей и крупноразмерных керамических изделий [Текст]/ А.С. Мавлянов. – Бишкек: Изд. Олимп, 2003. -200 с.
86. Мавлянов, А.С. Крупноформатная керамика: Совершенствование пр-ва стеновых материалов с целью индустриализации стр-ва и повышения сейсмостойкости зданий [Текст] / А. С. Мавлянов; Фрунзен. политехн. ин-т. - Фрунзе: Кыргызстан, 1991. – 84.
87. Бурученко, А.Е. Оценка возможности использования вторичного сырья в керамической промышленности [Текст] / А.Е. Бурученко // Строительные материалы. – 2006. –№2. – С. 44-47.
88. Верещагин, В.И. Безусадочный облицовочный керамический материал на основе диопсидового сырья [Текст] / В.И. Верещагин, А.Е. Бурученко, В.К. Меньшикова // Актуальные вопросы современного строительства промышленных регионов России: сб. тр. – Новокузнецк: Сибирский гос. индустр. ун-т, 2016. – С. 12-16



89. Пат. № 2430064 Российская Федерация. МПК С04В 33/138. Керамическая масса для получения кислотоупоров [Текст] / Е.С. Абдрахимова, В.К. Семенычев, В.З. Абдрахимов. Опубл. 27.09.2011. Бюл. 27.
90. Абдрахимов, В.З. Классификация техногенного сырья предприятий металлургии и энергетике по ее функциональной пригодности в производстве керамических материалов [Текст] / В.З. Абдрахимов, Е.С. Абдрахимова // Известия ВУЗов. Строительство. –2004. –№10. –С. 33-36.
91. Kavas T. Use of boron waste as a fluxing agent in production of red mud brick [Текст] // Building and Environment. – 2006. – V. 41. N12. – P. 1779–1783.
92. Приходько, А. П. 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.] // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – 2012. – № 7-8. – С. 16-24.
93. Путилин, Е.И. Обзорная информация отечественного и зарубежного опыта применения отходов от сжигания твердого топлива на ТЭС [Текст] / Е.И. Путилин, В.С. Цветков. – М.: Союздорнии, 2003. – 60 с.
94. Task 6.4 - The Use Of Coal Ash In Ceramics./ Work Performed Under Contract No.: DE-FC21-93MC30097. For U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy Morgantown Energy Technology Center Morgantown, West Virginia BY University of North Dakota Energy & Environmental Research Center P.O. Box 9018 Grand Forks, North Dakota 58202-9018. Topical Report July - December 1995.
95. Patent no.PCT/AU03/01533, Australia / O. Kayali and K. J. Shaw. Manufactured Articles from Fly Ash. 2004. International Patent no. PCT/AU02/00593, European Patent Registration, R. Dhir, T. Dhir and J. Halliday, Eds., Publisher.
96. B. Sena da Fonseca, C. Galhano, D. Seixas. Technical feasibility of reusing coal combustion by-products from a thermoelectric power plant in the manufacture



of fired clay bricksТекст]// Applied Clay Science. -2015. - Volume 104,
189–195.

97. Socolar F. Dry Pressed Ceramic Tiles on the basis of fly ash / F. Socolar // Tile & Brick International.– Manual, 2006. – P. 4–10.
98. Рибейро Р.А.К. Керамика из промышленных отходов [Текст] / Рибейро Р.А.К., Мымрин В.А., Таллини В. М., Понте Г. А.; Федеральный Университет штата Паранб, Куритиба, Бразилия // Сборник докладов V Межд. конгресса по управлению отходами и природоохранным технологиям. ВэйстТэк, 2007. 29 мая – 1 июня 2007 г. – Москва, 2007. – С. 21
99. Буравчук, Н.И. Ресурсосбережение в технологии строительных материалов [Текст]: уч.издание/ Н.И. Буравчук. – Ростов-на-Дону: ЮФУ, 2009. – 220 с.
100. Бурмистров, В.Н. Повышение эффективности производства керамического кирпича [Текст] /В.Н. Бурмистров, Г.В. Ведерников // Достижения строительного материаловедения: сб. науч. ст., посвященный 100-летию со дня рождения П. И. Боженова. – СПб.: ОМ-Пресс, 2004. –140 с.
101. Ребиндер, П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика [Текст] / Ребиндер П.А. –М.: Наука, 1979. – 382 с.
102. Скрипников, А.А. Влияние состава шихты на теплофизические свойства керамики [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 01.04.14 / А.А. Скрипников. - Бишкек, 2000. - 26 с.
103. Маразыкова, Б.Б. Стеновая керамика на основе засоленных лессовых пород [Текст]: автор. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Б.Б. Маразыкова. - Алматы, 1994. - 23 с.
104. Шахов, С.А. Влияние минеральных добавок разного генезиса с морфологии на структурно-механические свойства формовочных масс [Текст] / С.А. Шахов, Н.Ю. Николаев // Известия ВУЗов. Строительство. – 2016. – №7. – С. 11-22.



105. Петров В.П. Исследование реологии керамических паст из зол и шле
ТЭС// Строительные материалы и изделия: электронный журнал
Межвузовский сб. научных трудов. 2007. Режим доступа: <http://sbcmi.ru/> .
106. Овчинников, П.Ф. Реология тиксотропных систем [Текст] / П.Ф.
Овчинников, Н.Н. Круглицкий, Н.В. Михайлов. – Киев: Наукова думка,
1977. - 116 с.
107. Телющенко, И.Ф. Производство лицевого керамического кирпича
способом полужесткой экструзии / И.Ф. Телющенко, И.В. Огородник //
Строительные материалы и изделия: электронный журнал Межвузовский
сб. научных трудов. 2007. – 296 с. Режим доступа: <http://sbcmi.ru/> .
108. Бобкова, Н.М. Общая технология силикатов [Текст]: учеб. для вузов / Н.М.
Бобкова, Е.М. Дятлова, Т.С. Куницкая; под общ.ред. Н.М. Бобковой. –М.:
ВШ, 1987. - 288 с.
109. Носова, З.А. Чувствительность глин к сушке [Текст] / З.А. Носова. -М.;
Гидрометеиздат, 1946, - 49 с.
110. Чижский, А.Ф. Сушка керамических материалов и изделий [Текст] / А.Ф.
Чижский. –М.: Стройиздат, 1971. – 177 с.
111. Колобердин В.И и др. Исследование влияния механической активации
сырья на скорость его обжига. / В кн.: Механохимия неорганических
веществ. Тез. докл. Всес. совещ. –Новосиб.: СО АН СССР. -1982. -С. 88-90.
112. F. Dellisanti, G. Valdre, M. Mondonico (Bologna, Italy). Changes of the main
physical and technological properties of talc due to mechanical strain [Текст] //
Applied Clay Science Vol. 42 (2009), p. 398-404. Journal homepage:
www.elsevier.com/locate/clay.
113. Андрюшкова, О. В. Механохимия создания материалов с заданными
свойствами: учеб. пособие [Текст] / О.В. Андрюшкова, В.А. Полубояров,
И.П. Паули, З.А. Коротаева. - Новосибирск: Новосиб. гос. тех. ун-т, 2007.
— 352 с. -ISBN 978-5-7782-0884-1.
114. Павлов, В. Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной
керамики [Текст] / В. Ф. Павлов. – М.: Стройиздат, 1977. – 270 с.



115. Шильцина, А.Д. Выбор компонентов керамических масс с учетом фазово-минерального состава и термофизических характеристик [Текст] / А.Д. Шильцина, В.И. Верещагин, Ю.В. Селиванов, Н.Н. Королькова // Строительные материалы. – 2007. - №9. – С. 7-10.
116. Абдыкалыков, А.А. Влияние отходов промышленности на процесс спекания керамических масс и свойств кирпича [Текст] / А.А. Абдыкалыков Т.Т. Болотов // Сб. науч. тр. КыргызНИИП строительства. – Б.: Илим, 1997. – С. 130-135.
117. Абдыкалыков, А.А. Керамические изделия из местного сырья [Текст] / А.А. Абдыкалыков, Б.Т. Ассакунова., М.А. Джусупова // Наука и новые технологии. – Б., 2000. – С. 156-159.
118. Химическая технология керамики и огнеупоров [Текст] / [П. П. Будников, В. Л. Балкевич, А. С. Бережной и др.]; под ред. П. П. Будникова, Д. Н. Полубояринова. – М. : Стройиздат, 1972. – 552 с.
119. Глибина, И.В. Строительная керамика из побочных продуктов промышленности [Текст] / И.В. Глибина, Б.Б. Зверев. – Л.: ЛИСИ, 1983.
120. Костерин, А.Я. Применение зол тепловых электростанций для производства керамических изделий. [Текст]: дисс. ...канд.техн.наук: 05.23.05 / А.Я. Костерин. – Иваново, 2005. -121 с.
121. Шлыков, А.Б. О влиянии важнейших факторов на механическую кинетику выгорания органических веществ при обжиге керамических изделий [Текст]: Научные основы технологии и развития стеновой строительной керамики / А.Б. Шлыков. -Киев: Наукова Думка, 1972. – С. 193-198.
122. Шлыков, В.Д. Обжиговые строительные материалы на основе зольных микросфер [Текст]: автореф. дис. ...тех. наук: 05.23.05 / Д.В. Шлыков. – Томск, 2000. -25 с.
123. Элинзон, М.П. Топливосодержащие отходы промышленности в производстве строительных материалов [Текст]/ М.П. Элинзон, С.Г. Васильев. – М.: Стройиздат, 1980. – 234 с.



124. ГОСТ 9169-75 *. Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация. [Текст]. – М.: Изд-во стандартов, 2001. – 11 с.
125. Минеральные ресурсы неметаллических полезных ископаемых Кыргызстана [Текст]. Сб. материалов геолого-экономической экспедиции. - Бишкек, 1996.
126. Федорова, Т.П. Систематизация кирпичных глин [Текст] / Т.П. Федорова, Л.И. Иванова, В.И. Герасимов // Промышленность керамических стеновых материалов и пористых заполнителей: сб. науч. тр. – М.: ВНИИЭСМ, 1981. - Вып. 11. – С. 27-32.
127. Караханиди, С.Г. Использование золы как вторичного сырья в строительстве. [Текст] / С.Г. Караханиди. – Ф.: Кыргызстан, 1990. – 120 с.
128. Указания по испытанию золы и золошлаковой смеси тепловых электростанций как добавок при производстве стеновых керамических изделий [Текст]. – М.: ВНИИСтром, 1972.
129. Асанов, А.А. Ударно-центробежная мельница для микропомола угля/ А.А. Асанов, Р.Б. Шайдуллаев, М.К. Эсенгулов, Н. Айдарбек кызы/ Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана. –Б., 2017. –№ 9. – С. 9-12.
130. ГОСТ 21216.0-4-93, ГОСТ21216.6-12-93. Сырье глинистое [Текст]. – М.: Изд-во стандартов, 1994. -40 с.
131. Вакалова, Т.В. Исследование физико-механических и технологических свойств глинистого сырья [Текст]: мет. указания к лаб. практикуму и самост. работе. / Т.В. Вакалова [и др.]. –Томск, 2014. -36 с.
132. Мороз, М.Н. Технология строительной керамики [Текст]: мет. указания к выполнению лаб. работ/ М.Н. Мороз [и др.]/ под общ. ред. д-ра техн. наук, проф. Ю.П. Скачкова – Пенза: ПГУАС, 2013. – 60 с.
133. Книгина, Г.Н. Лабораторные работы по технологии строительной керамики и искусственных пористых заполнителей [Текст]: 3-е изд. / Г.Н. Книгина, Э.Н. Вершинина, Л.Н. Тацки. - М.: Высшая школа, -1985. -23 с.
134. ГОСТ 530.2012. Кирпич и камни керамические. Общие технические условия [Текст]. –Введ. 2012-06-04. – М.: Стандартиформ, 2013. -27 с.



135. Определение теплопроводности строительных материалов [Текст]: 1-е издание с указаниями к лабор. раб./ Сост. Е.В. Гурова. – Омск: СибАДИ, 2007. – 16 с.
136. Папко, Л. Ф. Физико-химические методы исследования неорганических веществ и материалов [Текст]: практикум: учеб.-метод. пособие для вузов/ Л. Ф. Папко, А. П. Кравчук. -Минск: БГТУ, 2013. -95 с.
137. Миркин, Л.И. Рентгеноструктурный анализ [Текст]: Справочное руководство/ Л.И. Миркин. - М.: Наука, - 1976. - 863 с.
138. Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ [Текст] /Л.М. Ковба, Трунов В.К. - М.: МГУ, 1976. - 232 с.
139. Гегузин, Я.Е. Физика спекания [Текст] / Я.Е. Гегузин. -М.: Наука, 1984. - 312 с.
140. Хигерович, М.И. Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов [Текст] / М.И. Хигерович, В.Е. Байер. -М.: Стройиздат, 1979. –126 с.
141. Доброхотов, Н.И. Рациональный режим обжига керамических изделий [Текст]: кн.: Печи и сушилки силикатной промышленности / Н.И. Доброхотов. – М.: Промстройиздат, 1956, - 424 с..
142. Левченко, П.В. Расчеты печей и сушилок силикатной промышленности [Текст]: уч.пособие для вузов. 2-е изд. Перепечатка издания 1968 г./ П.В. Левченко. - М.: ООО ИД «Альянс», 2007. -366 с.
143. Павлов, В.А. Методические основы расчета экономии топлива при использовании топливосодержащих отходов в производстве керамического кирпича [Текст] / В.А. Павлов, Г.П. Добрынина // Строительные материалы. – 1989. – № 1. – С. 6-7.
144. Равич, М.Б. Топливо и эффективность его использования [Текст]/ М.Б. Равич.–М.: Наука, 1970.