

УДК 691.42

Б.К. КАРА-САЛ, С.А. ЧЮДЮК, С.М. САРЫГ-ООЛ

**ВЛИЯНИЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКИ
НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОЙ МАССЫ
НА ОСНОВЕ АРГИЛЛИТОВОЙ ВСКРЫШНОЙ ПОРОДЫ**

Показано, что в силу генезиса и химико-минералогических особенностей керамическая масса на основе измельченных аргиллитовых вскрышных пород угольных разрезов может характеризоваться недостаточной пластичностью и спекаемостью, что потребует корректировки шихты для получения пористого черепка керамических стеновых материалов, удовлетворяющего требованиям ГОСТ 530–2012. Выявлено, что введение в состав шихты тонкоизмельченной цеолитсодержащей породы в количестве 20–30 % повышает пластичность массы, улучшает формуемость изделий, обеспечивает равномерное удаление влаги без дефектов при сушке, а также вызывает интенсивное спекание массы при обжиге, что позволит получить керамические стеновые материалы с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

К л ю ч е в ы е с л о в а: аргиллитовые вскрышные породы, цеолитсодержащая добавка, масса, формование, сушка, обжиг, технологические свойства.

DOI 10.32683/0536-1052-2021-752-8-25-33

Введение. В настоящее время в связи с постепенным истощением запасов качественных глин для производства керамических стеновых материалов все чаще стали применять альтернативные сырьевые материалы природной и техногенной основы, которые по химико-минералогическим свойствам могут быть использованы для изготовления изделий строительной керамики [1–5]. К числу востребованных природных сырьевых материалов для производства керамических изделий относятся аргиллитовые вскрышные породы (АВП) угледобычи, уплотненные, гидратированные и цементированные, содержащие глинистые минералы.

Исследование возможности применения различных видов аргиллитовых вскрышных пород угледобычи показало, что несмотря на схожесть химико-минералогического состава сырья, для получения качественных керамических стеновых материалов необходима разработка состава шихты с применением добавок для регулирования технологических свойств массы и эксплуатационных характеристик обожженных изделий [6, 7]. Эффективными минеральными добавками для керамической шихты являются цеолитсодержащие породы, которые имеют полифункциональные действия [8].

Цель данной работы – выявление влияния тонкоизмельченной цеолитсодержащей породы на технологические свойства массы на основе аргиллитовой вскрышной породы угледобычи.

Результаты исследования. В качестве сырья использовались аргиллитовые вскрышные породы угледобычи, производимой на Каа-Хемском разрезе (Республика Тыва). Они имеют темно-серый цвет, плотную структуру со слоистым расположением компонентов. Объемная масса щебенистой фрак-

Таблица 1. Химический состав сырьевых материалов, мас. %

Материал	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	П.п.п.
АВП	61,68	11,34	0,16	6,38	2,01	2,69	2,54	1,67	11,43
ЦСП	60,43	11,64	0,40	6,62	4,15	2,62	2,49	2,59	10,47

ции (10–40 мм) аргиллита равна 1340 кг/м³, водопоглощение аргиллитовой породы 4,2–4,8 %, предел прочности при сжатии 41–43 МПа. Куски породы в воде плохо размокают.

Отсев цеолитсодержащей породы (ЦСП) является попутным продуктом производства искусственных заполнителей для дорожной засыпки, имеет красно-коричневый цвет, мелкокристаллическую структуру. Средняя насыпная масса песчаной фракции отсева составляет 1540–1560 кг/м³.

Целесообразность применения цеолитсодержащей породы в качестве добавки связана с особенностями структуры цеолитов – каркасных алюмосиликатов, которые отличаются ионообменными, сорбционными и каталитическими способностями [9], свидетельствующими о многофункциональном их действии на керамические шихты.

Анализ химического состава сырьевых материалов (табл. 1) показывает, что в аргиллитовых вскрышных породах содержание основных оксидов характерно для глинистого сырья и отличается высоким содержанием железистых соединений. В цеолитсодержащей породе наряду с высоким содержанием железистых соединений, щелочно-земельных элементов (CaO и MgO более 6 %) в значительном количестве присутствуют щелочные оксиды (K₂O и Na₂O), что очень важно для спекания керамической массы.

Изучение минерального состава АВП, по данным рентгенофазового анализа, показало, что в ней присутствуют кварц (38–42 %), ортоклаз (29–18 %) и кальцит (4–6 %).

Фазовый состав ЦСП представлен кварцем (22–26 %), альбитом (38–42 %), клиноптилолитом (24–26 %) (распространенный цеолитовый минерал), гидроксидом железа (7–8 %), монтмориллонитом (8–10 %) и вулканическим стеклом (4–6 %). По результатам микроскопического исследования выявлено прочное воссоединение клиноптилолитовых частиц с вулканическим составляющим породы. Следует отметить, что от чистых цеолитов, где содержание главных породообразующих минералов более 50 %, рассматриваемая порода отличается низким содержанием клиноптилолита и наличием глинистого минерала, а также вулканического стекла.

При выполнении работы щебенистая фракция аргиллитовой породы измельчена в щековой дробилке и просеяна через сито с размерами ячейки 0,31 мм. Ранее выявлено, что фракция аргиллитовой вскрышной породы размерами частиц менее 0,63 мм при увлажнении имеет недостаточную пластичность для формования [7].

Проба цеолитсодержащей породы в виде отсева размером частиц до 3 мм измельчена в шаровой мельнице в сухом состоянии в течение 6 ч до остатка на сите 0,063 мм не более 5 %. Затем при добавке цеолитсодержащей породы в количестве 10–30 % получены пластичные массы, у которых определены формовочная влажность и число пластичности. Для исследования технологических характеристик масс и физико-механических свойств обожженных изделий изготовлены опытные образцы-кирпичики размерами 60×30×15 мм

и образцы-цилиндрики диаметром и высотой 35 мм, которые сначала сушили на воздухе, а затем в сушильном шкафу при температуре 100–105 °С. Обжиг образцов проведен в лабораторной печи в интервале 900–1100 °С с изотермической выдержкой 1 ч.

Технологические свойства масс и физико-механические характеристики обожженных изделий определены согласно общепринятым методам [10] и ГОСТ 21216–2014.

Исследованием выявлено, что введение тонкомолотой ЦСП в состав массы из малопластичной АВП положительно влияет на пластичность и формуемость массы. Как показано в табл. 2, при добавке 10 % тонкомолотой сухой цеолитсодержащей породы в массу число пластичности повышается с 6,5 до 8,0 и до 12,5 при увеличении доли добавки до 30 %. В результате исходная малопластичная масса становится умеренно пластичной, что позволяет формовать изделия без дефектов и повреждений. Повышение пластичности массы при введении цеолитсодержащей добавки связано с увеличением содержания глинистых частиц за счет дополнительных монтмориллонитовых минералов ЦСП и цеолитовых частиц. Цеолитовые минералы после механоактивации характеризуются псевдопластическими свойствами, что обеспечивается микрокристалличностью цеолитовых кристаллов и аморфизацией при механической обработке [9].

В результате введения механоактивированной ЦСП в количестве до 30 % в состав шихты на основе грубодисперсной аргиллитовой породы получается умеренно пластичная масса с улучшенной формуемостью за счет образования дополнительной упруговязкой глиняно-цеолитовой связки, которая заполняет межзерновое пространство твердых песчаных частиц, тем самым обеспечивая их скольжение при уплотнении массы. Улучшение формуемости массы в данном случае достигнуто за счет увеличения концентрации связки и изменения ее коллоидно-химических свойств.

Вследствие увеличения доли глинистых и цеолитовых частиц в составе шихты повышается формовочная влажность массы при введении 10, 20 и 30 % ЦСП с 18 до 19, 20 и 21 % соответственно, так как основная часть воды поглощается монтмориллонитовыми и клиноптилолитовыми минералами с последующим их разбуханием при увлажнении.

Изучение сушильных свойств масс при добавке ЦСП показало, что каркасная структура цеолитовых минералов уменьшает чувствительность сырца

Таблица 2. Технологические свойства масс

Состав, №	Состав масс	Число пластичности	Формовочная влажность, %	Воздушная усадка, %	Предел прочности при сжатии сырца, МПа
1	АВП 100 %	6,5	18	2,4	1,6
2	АВП 90 % ЦСП 10 %	8,0	19	1,9	2,0
3	АВП 80 % ЦСП 20 %	10,0	20	1,5	2,5
4	АВП 70 % ЦСП 30 %	12,5	21	1,1	3,1

к сушке. Выявлено, что при добавке 30 % ЦСП величина воздушной усадки образцов падает с 2,4 до 1,1 %. Уменьшение чувствительности керамических масс, содержащих цеолиты, происходит за счет перевода части свободной воды в связанное состояние путем переноса ее в каркасное пространство цеолита [11].

В результате перехода коагуляционной структуры масс, содержащих ЦСП, в конденсационную при сушке, за счет обезвоживания тонкодисперсных глинистых и цеолитовых частиц, а также их прочного сцепления с твердыми непластичными компонентами шихты, предел прочности при сжатии образцов-сырцов повышается с 1,6 до 3,1 МПа (при 30 % ЦСП). Это свидетельствует о положительной роли добавки ЦСП не только на повышение пластичности и формуемости шихты, но и на связующую способность массы. Повышение прочности образцов и связности между компонентами массы обусловлено увеличением доли пластичной глиняно-цеолитовой связки и ее равномерным заполнением межзерновых пустот твердых песчаных частиц.

Изучение еще одного важного технологического свойства – спекание керамической массы на основе АВП и ЦСП при обжиге – исследовали dilatометрическим способом и изучением физико-механических характеристик, а также фазового состава полученных изделий.

При исследовании термических процессов, протекающих при нагревании образцов (длина 50 мм, диаметр 5 мм), выявлено, что начиная с 240 °С наблюдается их удлинение и объемное расширение с максимальной величиной 0,75 мм при 650 °С. Данные линейные изменения образцов связаны с разложением органических веществ, дегидратацией гидроксидов железа, цеолитовых и глинистых минералов, а также модификационным превращением кварцевых частиц в керамической массе. Выявлено, что после 800 °С начинается усадка образцов с началом спекания масс с образованием жидкого расплава в связи с аморфизацией и разложением глинистых и цеолитовых минералов (рис. 1). Из-за интенсивного образования и накопления жидкой фазы

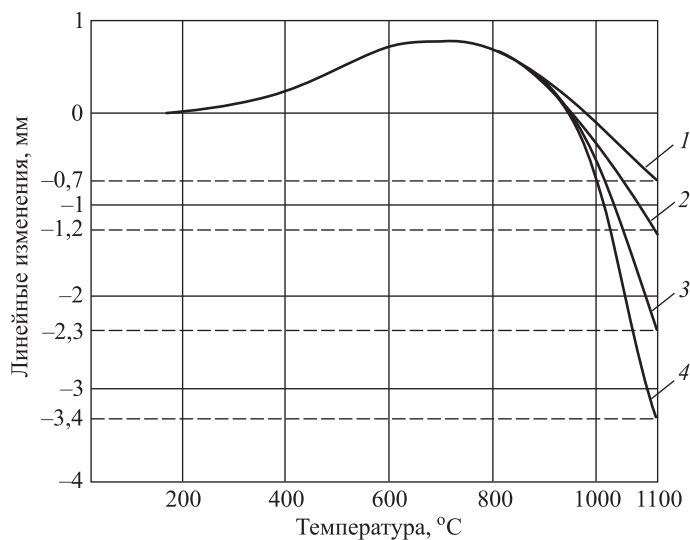


Рис. 1. Изменение линейных размеров образцов при обжиге
 1 – чистая аргиллитовая вскрышная порода; 2 – 90 % АВП + 10 % ЦСП; 3 – 80 % АВП + 20 % ЦСП; 4 – 70 % АВП + 30 % ЦСП

усадка образцов на основе массы, содержащей 30 и 20 % ЦСП, уменьшается до 1,2 и 2,3 мм соответственно, а образцы на основе чистой аргиллитовой породы имеют усадку 0,7 мм.

Значительную усадку образцов, содержащих ЦСП, следует связать с химическим составом и легкоплавкостью цеолитсодержащей добавки, где щелочные элементы, железо и кальций обуславливают при относительно невысоких температурах образование низкотемпературных эвтектик (расплавов) в системах $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ [12].

Анализ физико-механических свойств обожженных образцов, приведенных в табл. 3, показывает, что формирование структуры керамического материала на основе аргиллитовой вскрышной породы, обеспечивающей такие важные эксплуатационные характеристики, как прочность, водопоглощение и морозостойкость, зависит от содержания вводимой цеолитсодержащей добавки и температуры обжига.

Выявлено, что образцы из чистой аргиллитовой вскрышной породы после обжига при 900 °С имели среднюю плотность 1,72 г/см³, а при добавке 10; 20 и 30 % ЦСП данная характеристика увеличилась до 1,74; 1,76 и 1,78 г/см³ соответственно, что свидетельствует об уплотнении изделий с повышением огневой усадки в результате интенсивного протекания твердофазовых реакций и образования жидкого расплава при введении цеолитсодержащей добавки. При одинаковой температуре обжига 1000 °С образцы, содержащие 10, 20 30 % добавку из ЦСП, имеют водопоглощение 13,7; 12,1 и 11,3 %, что значительно меньше, чем у их аналогов на основе чистой АВП (14,5 %). Это свидетельствует об уменьшении внутренней открытой пористости черепка при введении цеолитсодержащей добавки с интенсивным образованием стеклофазы.

Установлено, что с увеличением содержания добавки постепенно повышается прочность изделий и после обжига при 1050 °С образцы, содержащие

Таблица 3. Физико-механические свойства образцов после обжига

Состав масс	Температура обжига, °С	Средняя плотность, г/см	Огневая усадка, %	Водопоглощение, %	Предел прочности при сжатии, МПа
АВП 100 %	900	1,72	2,6	18,2	14,5
	1000	1,75	4,7	14,5	20,6
	1050	1,77	5,2	13,3	22,3
	1100	1,81	8,1	11,1	28,7
АВП 90 % ЦСП 10 %	900	1,74	3,1	17,1	16,1
	1000	1,76	5,4	13,7	21,8
	1050	1,78	6,6	12,6	24,9
	1100	1,83	9,8	10,2	32,7
АВП 80 % ЦСП 20 %	900	1,76	4,3	16,4	19,5
	1000	1,79	7,1	12,1	23,2
	1050	1,81	8,0	11,0	26,1
	1100	1,86	10,2	7,8	36,3
АВП 70 % ЦСП 30 %	900	1,78	4,9	15,7	20,8
	1000	1,80	8,0	11,3	25,1
	1050	1,82	9,8	9,8	29,3
	1100	1,89	11,7	6,4	41,4

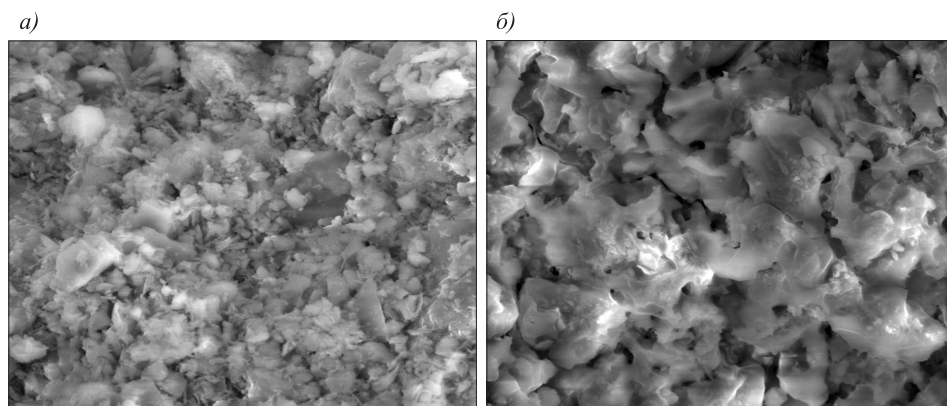


Рис. 2. Структура образцов, обожженных при 1000 °С из чистой АВП (а) и из 70 % АВП + 30 % ЦСП (б)

30 % ЦСП, имели прочность при сжатии 30,3 МПа (без добавки 22,3 МПа), а после обжига при 1100 °С прочность достигает 41,4 МПа. Это свидетельствует об интенсивном спекании массы после 1050 °С с резким накоплением жидкого расплава, который заполняет межзерновые пустоты и склеивает твердые тугоплавкие зерна черепка.

Изучение рентгенофазовым методом кристаллических составляющих образцов, обожженных при 1100 °С, показало, что наряду с кварцем, альбитом и гематитом присутствует анортит (d/n : 0,417; 0,321; 0,294; 0,271 нм).

Исследование микроструктуры образцов электронно-микроскопическим методом показало, что в структуре изделий из чистой аргиллитовой породы, обожженных при 1000 °С, частицы имеют острые грани, недостаточно связаны между собой (рис. 2, а). В структуре образцов, содержащих 30 % ЦСП, твердые частицы поверхностно расплавились и соединены между собой жидким расплавом (рис. 2, б), что обеспечивает повышение прочности керамических изделий.

В результате работы выявлено, что при производстве керамических стеновых материалов на основе малопластичных и недостаточно спекаемых аргиллитовых вскрышных пород введение в состав шихты 20–30 % тонкоизмельченной цеолитсодержащей породы позволяет улучшить технологические свойства массы и получить обожженные изделия с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Опытно-промышленные испытания на базе кирпичного завода ООО «Жилье» показали, что шихта содержащая 70 % АВП и 30 % ЦСП, после обжига при температуре 920–960 °С в кольцевой печи имела водопоглощение 16,7–18,4 % и прочность при сжатии 14,7–16,8 МПа, что позволило получить кирпичи марки М125 и М150.

Заключение. Результаты исследования показали возможность регулирования технологических свойств шихты на основе малопластичной и недостаточно спекаемой аргиллитовой вскрышной породы путем добавки 20–30 % цеолитсодержащей породы, что улучшает качество выпускаемой продукции и расширяет сырьевую базу с применением ранее неиспользуемых материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.

1. Гурьева В.А., Дорошин А.В., Дубинецкий В.В., Кузяков А.И. Формование фазового состава керамического камня с использованием высококальциевого бурового шлама // Строит. материалы. 2017. № 4. С. 9–12.
2. Котляр В.Д., Яврун Х.С. Стеновые керамические изделия на основе тонкодисперсных продуктов переработки террикоников // Строит. материалы. 2017. № 4. С. 38–40.
3. Столбоушкин А.Ю., Стороженко Г.И. Отходы углеобогащения как сырьевая и энергетическая база заводов керамических стеновых материалов // Строит. материалы. 2011. № 4. С. 43–46.
4. Масленникова Г.Н. Нетрадиционные сырьевые материалы в производстве алюмосиликатных керамических материалов // Стекло и керамика. 2003. № 11. С. 16–18.
5. Левицкий И.А., Павлюкевич Ю.Г. Исследование возможности использования глауконитсодержащих пород в производстве стеновых керамических материалов // Строит. материалы. 2005. № 2. С. 46–48.
6. Стороженко Г.И., Столбоушкин А.Ю. Переработка углистых аргиллитов для получения керамического сырья и технологического топлива // Строит. материалы. 2015. № 8. С. 50–54.
7. Кара-сал Б.К., Чюдюк С.А., Сапелкина Т.В. Влияние дисперсности измельченных вскрышных пород угледобычи на эксплуатационные свойства керамических стеновых материалов // Изв. вузов. Строительство. 2019. № 8. С. 28–36.
8. Кучерова Э.А., Сат Д.Х., Кара-сал Б.К. Цеолитсодержащая порода – полифункциональная добавка для производства керамических стеновых материалов // Изв. вузов. Строительство. 2011. № 8-9. С. 21–26.
9. Овчаренко Г.И., Свиридов В.Л., Казанцева Л.К. Цеолиты в строительных материалах. Барнаул: АлтГТУ, 2000. 320 с.
10. Гузман И.Я. Практикум по технологии керамики. М.: Стройматериалы, 2005. 336 с.
11. Ревва И.Б. Технологические способы регулирования поведения керамических масс в сушке // Строит. материалы. 2005. № 2. С. 56–58.
12. Зубехин А.П., Верченко А.В. Получение керамического гранита на основе цеолитсодержащих шихт // Строит. материалы. 2014. № 4. С. 52–54.

Кара-сал Борис Комбуй-оолович, д-р техн. наук, доц.; E-mail: silikat-tgu@mail.ru
Тувинский государственный университет, г. Кызыл

Чюдюк Сергей Алексеевич, препод.; E-mail: Chyudyk@yandex.ru
Тувинский государственный университет, г. Кызыл

Сарыг-оол Сайлык Маар-ооловна, ст. препод.; E-mail: silikat-tgu@mail.ru
Тувинский государственный университет, г. Кызыл

Получено 30.07.2021

Kara-sal Boris Kombuy-oolovich, DSc, Ass. Professor; E-mail: silikat-tgu@mail.ru
Tuvan State University, Kyzyl, Russia

Chyudyuk Sergey Alekseevich, Lecturer; E-mail: Chyudyk@yandex.ru
Tuvan State University, Kyzyl, Russia

Saryg-ool Sailyk Maar-oolovna, Senior Lecturer; E-mail: silikat-tgu@mail.ru
Tuvan State University, Kyzyl, Russia

THE EFFECT OF A ZEOLITE-CONTAINING ADDITIVE ON THE TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF A CERAMIC MASS BASED ON MUDSTONE OVERBURDEN

It is shown that due to the genesis and chemical-mineralogical features, the ceramic mass based on crushed mudstone overburden rocks coal section is characterized by insufficient plasticity and sinterability which requires the adjustment of the charge to obtain burnt wall materials of porous and dense shard satisfying the requirements of GOST 530–2012. It was revealed that the introduction of finely ground zeolite-containing rock in the amount of 20–30 % into the charge increases the plasticity of the mass, improves the formability of products and uniform removal of moisture without defects during drying, and also causes intensive sintering of the mass during firing which will allow obtaining ceramic wall materials with increased performance characteristics.

Key words: argillite overburden rocks, zeolite-containing additive, mass, molding, drying, firing, technological properties.

REFERENCES

1. *Gur'yeva V.A., Doroshin A.V., Dubinetskiy V.V., Kuzyakov A.I.* Formovaniye fazovogo sostava keramicheskogo kamnya s ispol'zovaniyem vysokokal'tsievogo burovogo shlama [Forming the phase composition of ceramic stone using high-calcium drilling mud]. *Stroitel'nyye materialy* [Building materials]. 2017. No. 4. Pp. 9–12. (in Russian)
2. *Kotlyar V.D., Yavrun H.S.* Stenovyye keramicheskiye izdeliya na osnove tonko-dispersnykh produktov pererabotki terrikonikov [Wall ceramic products based on finely dispersed products of processing of waste materials]. *Stroitel'nyye materialy* [Building materials]. 2017. No. 4. Pp. 38–40. (in Russian)
3. *Stolboushkin A.Yu., Storozhenko G.I.* Otkhody ugleobogashcheniya kak syr'evaya i energeticheskaya baza zavodov keramicheskikh stenovykh materialov [Coal enrichment waste as a raw material and energy base of ceramic wall materials plants]. *Stroitel'nyye materialy* [Building materials]. 2011. No. 4. Pp. 43–46. (in Russian)
4. *Maslenikova G.N.* Netraditsionnyye syr'evye materialy v proizvodstve alyumosilikatnykh keramicheskikh materialov [Unconventional raw materials in the production of alumino-silicate ceramic materials]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics]. 2003. No. 11. Pp. 16–18. (in Russian)
5. *Levitskiy I.A., Pavlyukevich Yu.G.* Issledovaniye vozmozhnosti ispol'zovaniya glaukonitsoderzhashchikh porod v proizvodstve stenovykh keramicheskikh materialov [Investigation of the possibility of using glauconite-containing rocks in the production of ceramic wall materials]. *Stroitel'nyye materialy* [Building materials]. 2005. No. 2. Pp. 46–48. (in Russian)
6. *Storozhenko G.I., Stolboushkin A.Yu.* Pererabotka uglistykh argillitov dlya polucheniya keramicheskogo syr'ya i tekhnologicheskogo topliva [Processing of carbonaceous mudstones for the production of ceramic raw materials and process fuel]. *Stroitel'nyye materialy* [Building materials]. 2015. No. 8. Pp. 50–54. (in Russian)
7. *Kara-Sal B.K., Chyudyuk S.A., Sapelkina T.V.* Vliyaniye dispersnosti izmel'chennykh vskryshnykh porod ugledobychi na ekspluatatsionnyye svoystva keramicheskikh stenovykh materialov [The influence of the dispersion of crushed overburden coal mining rocks on the operational properties of ceramic wall materials]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo* [News of Higher Educational Institutions. Construction]. 2019. No. 8. Pp. 28–36. (in Russian)

8. *Kucherova E.A., Sat D.H., Kara-Sal B.K.* Tseolitsoderzhashchaya poroda – polifunktional'naya dobavka dlya proizvodstva keramicheskikh stenovykh materialov [Zeolite-containing rock – a multifunctional additive for the production of ceramic wall materials]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo* [News of Higher Educational Institutions. Construction], 2011. No. 8-9. Pp. 21–26. (in Russian)
 9. *Ovcharenko G.I., Sviridov V.L., Kazantseva L.K.* Tseolity v stroitel'nykh materialakh [Zeolites in building materials]. Barnaul: AltSTU, 2000. 320 p. (in Russian)
 10. *Guzman I.Ya.* Praktikum po tekhnologii keramiki [Workshop on ceramics technology]. Moscow, 2005. 336 p. (in Russian)
 11. *Revva I.B.* Tekhnologicheskiye sposoby regulirovaniya povedeniya keramicheskikh mass v sushke [Technological methods of regulating the behavior of ceramic masses in drying]. *Stroitel'nyye materialy* [Building materials]. 2005. No. 2. Pp. 56–58.
 12. *Zubekhin A.P., Verchenko A.V.* Polucheniye keramicheskogo granita na osnove tseolitsoderzhashchikh shikht [Production of ceramic granite based on zeolite-containing charges]. *Stroitel'nyye materialy* [Building materials]. 2014. No. 4. Pp. 52–54. (in Russian)
-