Исследования Некрасовского месторождения аргиллитов как сырья для производства клинкерной керамической черепицы

М.Е. Орлова

Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону

Аннотация: Клинкерная черепица является одним из популярных видов кровельных материалов. По сравнению с другими кровельными покрытиями, клинкерная черепица имеет более высокие показатели по прочности, стойкости по отношению к агрессивным средам и эстетическим показателям. Актуальность производства клинкерной черепицы обусловлена тем, что в настоящие время архитекторы и строители проявляют большой интерес к клинкерной черепице как к элитному кровельному материалу. Основными тенденциями при производстве керамической черепицы являются снижение её веса и уменьшение толщины за счёт существенно более высокой прочности керамического черепка, а также декорирование с применением различных технологических приёмов. Проведенные исследования показали, что производство клинкерной черепицы на основе аргиллитов Некрасовского месторождения возможно при зерновом составе сырьевой смеси от 0-0,05 до 0-0,08 мм и температуре обжига 1050 °C.

Ключевые слова: аргиллит, черепица, клинкер, исследования, химический состав, минеральный состав, керамические изделия, свойства, технология.

Керамическая черепица является самым распространённым кровельным материалом. Применялась она в таких древних государствах, как Индия, Китай, Средняя Азия, также широко использовалась в Италии, Греции и по всей территории Римской империи. Со времен средневековья в Западной Европе керамическая черепица являлась основным кровельным материалом. На территории России керамическую черепицу применяли как для частных домовых строений, так и для храмового зодчества, но со временем керамическую черепицу перестали использовать и перешли на более простой кровельный материал — шифер [1].

На российском рынке черепица нового типа оказалась востребованной около 20 лет назад и экспортировалась до недавнего времени в основном из Западной Европы. В последнее время появилось стремление многих предприятий по производству грубой керамики расширить ассортимент продукции за счет керамической черепицы. Это обусловлено тем, что

керамическая черепица на строительном рынке позиционируется как элитный и биопозитивный кровельный материал, призванный подчеркнуть индивидуальность конкретного здания.

Для правильной организации и оптимизации процесса производства керамической черепицы в России необходимо учитывать основные тенденции её современного развития.

Во-первых, это снижение веса керамической черепицы. Данный вопрос является первостепенным, так как многие потребители отказываются приобретать керамическую черепицу из-за большого веса изделия. Считается, что нагрузка на кровлю и на несущие стены увеличивается и, следовательно, нужно закладывать дополнительные финансы на укрепление фундамента, стен и стропильной системы.

Во-вторых, это снижение водопоглощения и увеличение прочности керамической черепицы. Водопоглощение не регламентируется нормативной документацией. Ппринято считать, что данный показатель для керамической черепицы не должен превышать 10 %. Однако при влажном климате и при таком высоком водопоглощении на поверхности черепицы образуется конденсат и биологический налет, в виде мха, диатомовых водорослей и лишайников. Данный налет не оказывает особого влияния на физикомеханические свойства черепицы, но при этом внешний вид кровли Решить проблему ухудшается. данную можно, если уменьшить водопоглощение керамической черепицы до 3-5 %.

В-третьих, это декорирование керамической черепицы. Ведущие специалисты Европы выпускают сотни видов декорированной черепицы. Классическими способами декорирования служат ангобирование и глазурование. Но тенденции с каждым годом меняются и в последнее время большую популярность набирает торкретированная черепица. Однако данный метод декорирования керамической черепицы плохо развит в нашей

стране. В настоящие время мало просто производить керамическую черепицу, она должна соответствовать всем техническим, эксплуатационным и эстетическим показателям.

Для того, чтобы следовать основным мировым тенденциям развития производства керамической черепицы и при этом не уступать зарубежным аналогам, необходимо решить непростую задачу: уменьшить вес квадратного метра керамической кровли путем оптимального уменьшения толщины изделия и при этом увеличить прочность и эксплуатационные характеристики [2]. Решить это по нашему мнению можно с помощью альтернативного сырья для производства керамической черепицы.

было Камерально нами изучено несколько месторождений проявлений камневидного глинистого сырья, прилегающих к Черноморскому Краснодарского побережью края, ранее не рассматривающихся использования в этом направлении. На основании детального анализа, было выбрано Некрасовское месторождение аргиллитов, которое находится на территории Туапсинского района.

Месторождение находится недалеко от асфальтированной дороги Туапсе – Хадыженск, почти напротив поселка Гойтх. Геологическая карта выхода аргиллитов Некрасовского месторождения представлена на рис. 1.

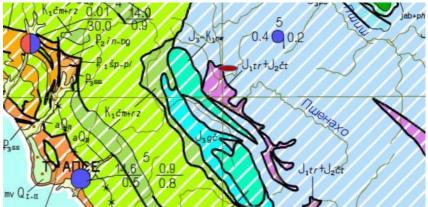


Рис. 1. – Некрасовское месторождение на геологической карте

Запасы аргиллитов составляют 1800 тыс. м³. По предварительным данным, по степени литификации, количества оксидов алюминия, калия, железа, содержания органических соединений, аргиллиты Некрасовского месторождения могут быть пригодны для получения изделий кровельной керамики, а именно клинкерной черепицы. Мощность полезной толщи месторождения составляет около 30 метров. В некоторых местах аргиллиты перекрываются речными почвенно-гравийными отложениями мощностью до 1 метра. Естественная влажность аргиллитов составляет 8–10 %. Влажность может увеличиваться в осенне-зимний период.

Химический состав аргиллитов Некрасовского месторождения определялся нами в лаборатории кафедры «Строительные материалы» по методикам ГОСТ 21216–2014 «Сырьё глинистое. Методы испытаний». Результаты химического силикатного анализа представлены в таблице 1.

Таблица № 1 Результаты химического силикатного анализа аргиллитов, % по массе

ППП	SiO ₂	AI_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K ₂ O	Na ₂ O	P_2O_5	TiO_2	MnO_2	Сорг.
			общ.									
5,95	61,16	17,53	6,48	0,77	1,86	0,05	3,57	1,08	0,14	0,98	0,09	1,65

Как видно из таблицы 1, основным компонентом является кремнезём $(SiO_2) - 61,16$ %. При обжиге кремнезём образует с другими компонентами легкоплавкие соединения. Из этого можно сделать вывод, что чем меньше SiO_2 тем больше в них слюд и глинистых минералов.

Аргиллиты Некрасовского месторождения согласно ГОСТ 9169–2021 «Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация» можно отнести к полукислой группе. В исследуемой пробе Fe₂O₃ содержится в количестве 6,48 %. Оксид железа в аргиллитах является сильным плавнем и влияет на цвет черепка, что необходимо учитывать при разработке режима обжига изделий на основе аргиллитов для равномерного формирования

структуры изделий и исключения пережога/недожога. Максимальная температура обжига аргиллитов 1150 °C. На температуру спекания также влияет содержание CaO и MgO. Содержание данных оксидов в количестве до 5 % на цвет черепка практически не влияет. К₂O и Na₂O щелочные оксиды, входящие в состав глинистых минералов, являются сильными плавнями.

Учитывая особенности структуры аргиллитов Некрасовского месторождения, изучение качественного минерального состава мы проводили путем рентгенографического анализа (рис. 2).

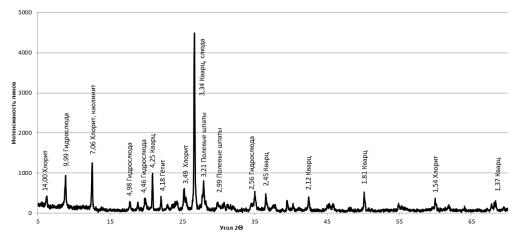


Рис. 2. – Рентгенограмма аргиллита Некрасовского месторождения

Расшифровка дифрактограммы проводилась с использованием соответствующих методик, путем сопоставления с подобными исследованиями, а также с использованием международных баз данных.

результатам рентгеновского анализа минеральный состав аргиллитов Некрасовского месторождения представлен несколькими минералами. Основным минералом является иллит (гидрослюда), на что указывают пики 2,56; 4,46 и 9,99 Å. Чётко отмечаются пики минералов из группы хлорита – 14,00; 7,06; 3,49 и 1,54 Å и др. Из-за особенностей связи внутри и между пакетами обычно хлориты в воде не набухают. Встречаются они всегда в смеси с другими глинистыми минералами. По размеру частиц хлориты аналогичны иллитовым глинистым минералам. Хлорит не имеет постоянный химический состав, в связи с чем, выделяются различные разновидности хлорита, имеющие собственные названия. Исследования ориентированных фракционированных и обожжённых препаратов позволили диагностировать каолинит — 7,06 Å и др. Также диагностируется кварц, на что указывают пики — 4,25; 3,34; 2,45 и 2,12 Å. Кварц является терригенной примесью. За счёт высокой кристалличности даже небольшом его содержание он легко диагностируется, а его пики имеет значительную интенсивность. Также отмечаются полевые шпаты, представленные ортоклазом — 3,21 и 2,99 Å, также являющиеся терригенной примесью [3—6].

Результаты определения структуры представлены на рисунке 3 и даны в таблице 2.

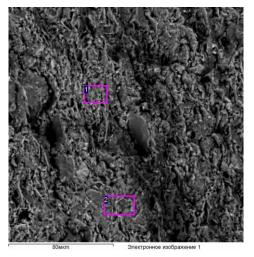


Рис. 3. – Электрономикроскопический снимок поверхности зерна аргиллита Некрасовского месторождения

Таблица № 2 Химический состав выделенных областей, в массе % в пересчете на 100%

Область	Na ₂ O	MgO	Al_2O_3	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO	Итог
1	3,37	1,69	20,22	64,29	3,18	0,42	0,80	6,03	100,00
2	1,50	2,72	19,60	62,35	3,35	0,53	1,23	8,71	100,00
Среднее	2,44	2,21	19,91	63,32	3,27	0,48	1,01	7,37	100,00

Оценивая химический и минеральный состав аргиллитов, а также структурные особенности, можно говорить, что при определённых технологических приёмах он пригоден для получения клинкерной черепицы.

Повышенное содержание оксидов щелочных металлов также подтверждает это. Содержание оксидов железа предполагает, что керамический черепок на основе аргиллитов Некрасовского месторождения будет иметь коричневую окраску.

Основой производства клинкерных керамических изделий является обжиг. В результате обжига изделие приобретает те свойства, по которым можно судить о его качестве. Для определения прочностных характеристик были отформованы образцы на основе аргиллитов Некрасовского месторождения с разным зерновым составом сырьевых смесей – 0-0,315 мм, 0-0,16 мм, 0-0,08 мм и 0-0,05 мм. Исходя из химико-минералогического состава аргиллитов, требуемых свойств изделий И результатов предварительных экспериментов температурный интервал для оптимизации технологических параметров был выбран от 1050 до 1100 °C. На рисунке 4 показана зависимость водопоглощения от температуры обжига.

Как видно из результатов исследований, при температуре обжига 1050 °C водопоглощение менее 5 % достигается при степени измельчения аргиллитов 0–0,16 мм и составляет 4,57 %. При степени измельчения 0–0,08 мм водопоглощение составляет 3,48 %, при 0-0,05 мм – 1,27 %. При температуре обжига 1100 °C водопоглощение менее 5 % достигается на любом из исследованных нами зерновых составов. Так, уже при зерновом составе измельчённых аргиллитов 0–0,16 мм, водопоглощение составляет всего 0,69 %. Однако при данной температуре и высокой скорости обжига велика вероятность вспучивания изделий, поэтому при производстве клинкерной черепицы ориентироваться надо на температуру обжига 1050 °C и степень измельчения аргиллитов до фракций 0-0,16 и 0-0,08 мм [7–8].

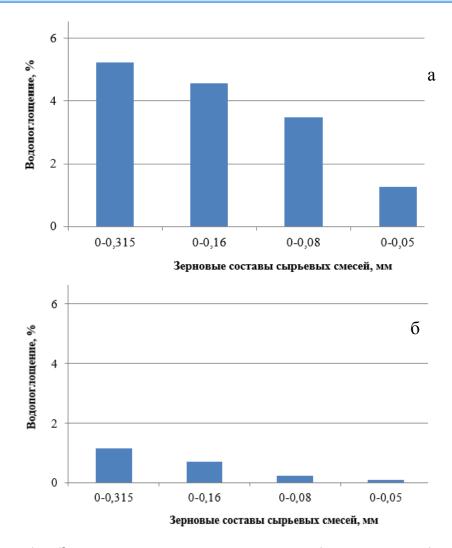
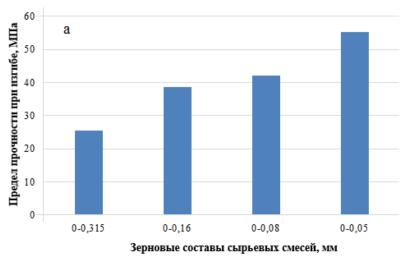


Рис. 4. – Зависимость водопоглощения обожжённых образцов от зернового состава измельчённых аргиллитов Некрасовского месторождения при различных температурах обжига: а – 1050°C; б – 1100°C

На рисунке 5 представлены зависимости предела прочности при изгибе от зернового состава и температуры обжига. Как видно из результатов, наблюдается прямая зависимость предела прочности при изгибе образцов от температуры обжига и степени измельчения сырья. Обожженные образцы обладают высокими показателями прочности, которые в зависимости от температуры обжига и от степени измельчения изменяются в широком диапазоне. При температуре обжига 1050 °C – от 25,4 до 55,2 МПа, при

температуре $1100 \, ^{\circ}\text{C}$ – от $35,7 \, \text{до} 65,5 \, \text{МПа}$. Такие прочностные показатели вполне достаточны для клинкерной черепицы.



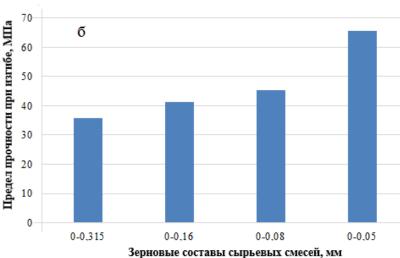


Рис. 5. — Зависимость предела прочности при изгибе обожжённых образцов от зернового состава измельчённых аргиллитов Некрасовского месторождения при различных температурах обжига: а — $1050 \, ^{\circ}\text{C}$; б — $1100 \, ^{\circ}\text{C}$

На прочность образцов большое влияние оказывает температура обжига. Наблюдается чёткая закономерность: чем выше температура обжига, тем выше прочность образцов. Обожженные образцы на основе аргиллитов обладают гораздо более высокой прочностью в сравнении с традиционными

суглинками и глинами, но максимальная прочность отмечается у образцов на основе более механически активированных аргиллитов [9–10].

Проведенные в Донском государственном техническом университете на базе кафедры «Строительные материалы» исследования позволили считать аргиллиты Некрасовского месторождения перспективным сырьем для производства клинкерной черепицы с водопоглощением менее 5 %, пределом прочности при изгибе от 25,4 МПа. Предположительный фракционный состав сырьевых масс - 0-0,16 и 0-0,08 мм и температура обжига - 1050 °С. Данное сырьё имеет большие перспективы для дальнейшего изучения с целью производства декорированной клинкерной черепицы.

Литература

- 1. Салахов А.М., Салахова Р.А. Керамика вокруг нас. Москва: Стройматериалы, 2008. – 160 с.
- 2. Kotlyar A.V., Lapunova K.A., Lazareva Y.V., Orlova M.E. Influence of argillite grinding degree on ceramic tiles and sidewalk clinker of low-temperature sintering // Materials Science Forum 2018. Vol. 931. Pp. 526-531. Doi:10.4028/scientific.net/MSF.931.526.
- 3. Стерли Х.-Ю., Беттгер Х., Вальтер Х. Всё о кровле из керамической черепицы. Москва: Бизнес Медиа, 2007. 400 с.
- 4. Гинзбург В.П. Керамика в архитектуре. Москва: Стройиздат, 1983. 200 с.
- 5. Котляр В.Д., Братский Д.И., Устинов А.В. Вещественный состав и дообжиговые керамические свойства глинистых опок // Инженерный вестник Дона, 2010, № 4 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n4y2010/249.
- 6. Котляр В.Д., Лапунова К.А., Терёхина Ю.В. Перспективы производства фигурного керамического кирпича на основе опок // Инженерный вестник Дона, 2012, №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2012/946.

- 7. M. Safiuddin, M.Z. Jumaat, M. A. Salam, M. S. Islam, R. Hashim. Utilization of solid wastes in construction materials. International Journal of the Physical Sciences. 2010. №10. pp. 1952-1963.
- 8. Ковальчук А. В., Толстиков В.П. Черепичные клейма из раскопок Пантикапея 1990-1991 гг. Древности Боспора. Москва, 2005. С. 377 с.
- 9. Новый способ изготовления черепицы. Промышленность строительных материалов. Москва: ВНИИЭСМ, 1985, 13 с.
- Салахов А.М., Туктарова Г.Р., Мочалов А.Ю., Салахова Р.А.
 Керамическая черепица в России была и должна быть // Строительные материалы. 2007. № 9. С. 18-19.

References

- 1. Salahov A.M., Salahova R.A. Keramika vokrug nas [Ceramics around us]. Moskva: Strojmaterialy, 2008. 160 pp.
- 2. Kotlyar A.V., Lapunova K.A., Lazareva Y.V., Orlova M.E. Materials Science Forum, 2018. Vol. 931. Pp. 526-531. Doi:10.4028/scientific.net/MSF.931.526.
- 3. Sterli H.-Ju., Bettger H., Val'ter H. Vsjo o krovle iz keramicheskoj cherepicy [All about ceramic tile roofing]. Moskva: Biznes Media, 2007. P. 400.
- 4. Ginzburg V.P. Keramika v arhitekture [Ceramics in architecture]. Moskva: Strojizdat, 1983. pp 200.
- 5. Kotljar V.D., Bratskij D.I., Ustinov A.V. Inzhenernyj vestnik Dona, 2010, № 4 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n4y2010/249.
- 6. Kotljar V.D., Lapunova K.A., Terjohina Ju.V. Inzhenernyj vestnik Dona, 2012, №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2012/946.
- 7. M. Safiuddin, M.Z. Jumaat, M. A. Salam, M. S. Islam, R. Hashim. International Journal of the Physical Sciences. 2010. №10. pp. 1952-1963.

- 8. Koval'chuk A. V., Tolstikov V.P. Cherepichnye klejma iz raskopok Pantikapeja 1990-1991 gg [Tile stamps from excavations of Panticapaeum 1990-1991 years]. Drevnosti Bospora. Moskva, 2005. p. 377.
- 9. Novyj sposob izgotovlenija cherepicy. Promyshlennost' stroitel'nyh materialov [A new method of manufacturing roof tiles. Building materials industry]. Moskva: VNIIJeSM, 1985, 13 p.
- 10. Salahov A.M., Tuktarova G.R., Mochalov A.Ju., Salahova R.A. Stroitel'nye materialy. 2007. № 9. pp. 18-19.

Дата поступления: 1.02.2024

Дата публикации: 11.03.2024