

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Оренбургский государственный университет»

В.А. Гурьева, Н.В. Бутримова

# **СТРОИТЕЛЬНАЯ КЕРАМИКА С ПРИМЕНЕНИЕМ НЕФТЯНЫХ ШЛАМОВ**

Монография

Рекомендовано к изданию ученым советом федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения высшего образования  
«Оренбургский государственный университет»

Оренбург  
2019

УДК 691  
ББК 383  
Г95

Рецензент - кандидат технических наук А.И. Кравцов

**Гурьева, В. А.**

Г 95 Строительная керамика с применением нефтяных шламов  
[Электронный ресурс] : монография / В.А. Гурьева, Н.В. Бутримова;  
Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2019. – 159 с.  
ISBN 978-5-7410-2310-5

В монографии рассматривается проблема использования буровых шламов в качестве сырья в производстве строительной керамики.

В условиях современного производства керамического кирпича в связи с ограниченным количеством разрабатываемых месторождений высококачественных глин на территории России и увеличением затрат на его доставку сложилась необходимость использования производственного суглинистого сырья, запасы которого имеются в достаточном количестве во всех федеральных округах РФ, и техногенных продуктов. Внедрение буровых шламов в производство керамического кирпича взамен специально добываемого природного сырья позволит не только снизить материально-финансовые затраты, но и получить природоохранный эффект.

Монография может быть использована как дополнительная научно-техническая литература при подготовке бакалавров, магистров по направлению подготовки «Строительство», кадров высшей квалификации по направлению подготовки «Техника и технологии строительства» направленности ООП «Технология и организация строительства». Представленный материал будет полезен при изучении учебных дисциплин: «Современные строительные материалы в строительстве», «Строительные материалы», «Технология строительных процессов в строительстве», «Технология и организация строительства», «Организация и технология строительного производства».

УДК 691  
ББК 383

© Гурьева В.А.,  
Бутримова Н.В., 2019  
© ОГУ, 2019

ISBN 978-5-7410-2310-5

## Содержание

Введение .....	4
1 Современное состояние вопроса разработки и использования керамического кирпича .....	6
1.1 Состояние и перспективы развития отечественной практики производства керамического кирпича.....	6
1.2 Проблемы производства строительной керамики .....	15
1.3 Направления совершенствования производства .....	18
2 Методы исследований и исходные материалы .....	63
2.1 Исходное сырье .....	63
2.2 Методы и оборудование .....	92
3 Разработка технологических основ производства керамического кирпича	98
3.1 Оптимизация подготовки сырьевой шихты .....	98
4 Экономическая оценка проектных решений .....	109
4.1 Материальный баланс производств.....	109
4.2 Расчет стоимости сырья для производства керамического кирпича .....	124
4.3 Стоимость оборудования, транспортных средств, амортизационных отчислений и расчет численности фонда заработной платы.....	126
4.4 Расчет себестоимости кирпича опытного состава .....	131
4.5 Экономическая эффективность производства керамического кирпича с учетом диверсификации природоохранных мероприятий .....	137
Заключение.....	141
Список использованных источников .....	145
Приложение А Список сокращений.....	159

## Введение

Керамические материалы - большая группа строительной керамики, применяемых для возведения объектов гражданского и промышленного назначения. Керамические материалы отличаются высокой долговечностью, художественной выразительностью и экологичностью. Керамический кирпич в течение многих столетий занимает первое место среди строительных материалов при возведении жилых малоэтажных зданий и подсобных площадей. Данную актуальность он не потерял и в настоящее время. Однако именно в данной сфере особенно наглядно проявляется отсталость отечественной керамической промышленности.

Изделия строительной керамики отличаются своей долговечностью, высокими художественными характеристиками и полным отсутствием токсичности. К перечню основных требований, предъявляемых к керамическому кирпичу, относится высокое качество изделий. Повышение качества керамического кирпича, снижение энергетических и материальных затрат на его выпуск, расширение номенклатуры изделий, увеличение объемов выпуска является на данный момент важнейшей задачей для большинства керамических заводов, которые на сегодняшний день хотя и повышают уровень производительности, но не полностью удовлетворяют запросам потребителя. Существующие заводы выпускают керамический кирпич в недостаточном количестве, а нередко и низкого качества ввиду не достаточной изученности исходного сырья и отсутствия необходимого оборудования в технологических линиях, ориентированного на использование местного сырья. Уровень технического оснащения и качество продукции по-прежнему значительно уступает странам Европы и Америки, не смотря на то, что существует целый комплекс технологических мероприятий и разработок по повышению качества керамического кирпича представителями отечественной школы. Значительный вклад в разработку технологических принципов

повышения качества керамической продукции внесли: А. И. Августиник, И. А. Альперович, П. И. Боженков, П. П. Будников, И. И. Мороз, В. В. Прокофьева и др., но их работы известны лишь узкому кругу специалистов и не всегда востребованы заводами - изготовителями.

На данный момент большинство заводов оснащаются дорогостоящим импортным оборудованием, что не позволяет решить все проблемы керамической промышленности: компенсировать низкий уровень технологических разработок с учетом особенностей местных сырьевых ресурсов и коренную реконструкцию заводов из-за финансовых трудностей.

Глина, является основным сырьевым компонентом керамической индустрии, представляет собой наносистему и требует научного подхода к разработке технологии с учетом специфики сырья. В керамическом производстве становятся приоритетными проблемы повышения качества глинистого сырья. Значительное количество сезонных заводов выпускает низкомарочный керамический кирпич (М 75-100, F<25), часто не отвечающий требованиям ГОСТ 530-2012, отсутствует расширенный ассортимент, не выпускается фасадный кирпич, необходимый для частного сектора малоэтажного домостроения. В связи с этим необходимо для реализации программы, прежде всего, детальное изучение технологических параметров и физико-химических параметров глинистого сырья. В связи с этим разработка комплекса технологических и физико-химических особенностей глинистого сырья, а также разработка керамических составов и технологии получения керамического кирпича с высокими физико-механическими показателями с учетом особенностей местного сырья приобретает особую важность и перспективность. Исходя из условий современного производства керамического кирпича в связи с истощением запасов высококачественного глинистого сырья и большими затратами на его доставку сложилась необходимость внедрять в производство местное суглинистое сырье. С целью повышения прочностных показателей керамического кирпича из суглинистого сырья дополнительным компонентом вводится отход местной нефтяной

промышленности - буровой шлам. Промышленные отходы являются источниками антропогенного воздействия на окружающую среду в глобальных масштабах и образуются как побочный результат потребительского отношения и низким коэффициентом использования ресурсов. Уменьшение запасов качественного природного сырья при накоплении запасов техногенных продуктов производства делает актуальной проблему использования отходов в качестве вторичного сырья в производстве строительной керамики.

Сырьевая база существующих кирпичных заводов Западного Оренбуржья ориентирована на использование лессовидных суглинков, значительные запасы которых имеются почти во всех районах области и выпуск изделий производится, в основном, по методу пластического формования. Указанное сырье характеризуется низкой дисперсностью, малой или умеренной пластичностью, высокой чувствительностью к сушке и неспекающимся черепком. Изделия на основе такого глинистого сырья без введения специальных добавок имеют низкие показатели прочности (5,0 – 7,5 МПа) и морозостойкости (менее 15 циклов).

Таким образом, современное снижение залежей качественного природного сырья при увеличении объемов техногенных продуктов производства делает актуальной проблему вторичного использования отходов в качестве составляющего компонента в производстве керамического кирпича.

## **1 Современное состояние вопроса разработки и использования керамического кирпича**

### **1.1 Состояние и перспективы развития отечественной практики производства керамического кирпича**

Керамические стеновые материалы, несмотря на создание новых видов ограждающих конструкций, остаются востребованными материалами из-за их

высоких эксплуатационных характеристик, долговечности, архитектурной выразительности и экологической безопасности.

В условиях структурной перестройки в области гражданского строительства с ориентированием на индивидуальное жилье, повышением требований к качеству и комфортности жилых помещений, внешнему виду зданий, повысились требования к производству строительных материалов, в том числе керамическому кирпичу. Потребителю требуется керамический кирпич высокой марки по прочности (М 200 и выше), улучшения лицевого качества: ровные кромки или фаска, равномерно окрашенный и даже цветной, разной конфигурации (угловой, радиальный и т.п.) и, безусловно, с доступной ценой.

Производство изделий из керамики относится к числу наиболее динамично развивающихся отраслей российской экономики. Начавшийся в 2008 году экономический кризис заметно повлиял на темпы выпуска продукции, но в меньшей степени, чем в других отраслях промышленности (в частности, в металлургии). После значительных потерь в годы перехода к рыночной экономике, из 1887 заводов (1991 г.) к 2000 г. в России осталось только 376 предприятий [1]. Треть работающих предприятий по производству керамического кирпича имеют годовой выпуск 3-5 млн. шт. В большей части это, как правило «сезонные» заводы или отечественные заводы проектной мощностью до 15-20 млн. штук в год. Однако эти предприятия практически полностью технически изношенные. Ряд заводов, поставленных ранее фирмами Германии, Болгарии, Италии, в силу экономических причин и отсутствия запасных частей не в состоянии поддерживать работоспособность технологического оборудования. Фактическая мощность этих заводов составляет сегодня не более 50 % проектной, себестоимость кирпича резко выросла, заводы имеют повышенный расход топлива, и электроэнергии на единицу продукции из-за недогруза сушил и печей обжига, технологического оборудования.

В 2014-2015 гг. действующие керамические предприятия вышли на докризисный уровень, некоторые подотрасли, прежде всего производство строительной керамики (кирпич, керамическая плитка), демонстрируют опережающие темпы развития: происходит наращивание выпуска продукции, закладываются новые и проходят глубокую модернизацию существующие производственные площадки. Фундаментальные приемы и стадии процесса производства различных видов керамики мало отличаются друг от друга. Однако для изготовления ряда видов продукции, таких как: облицовочная и плитка для пола, декоративные изделия (хозяйственно-бытовая керамика), санитарно-технические изделия, техническая керамика применяется многократный обжиг. В зависимости от характеристики исходного сырья и требований к готовой продукции технология производственного процесса может иметь существенные отличия.

По данным ООО «ГС-Эксперт», основные производственные мощности по производству керамических стеновых материалов размещены в Центральном, Приволжском и Сибирском федеральных округах представлены на рисунке 1.1 [1].

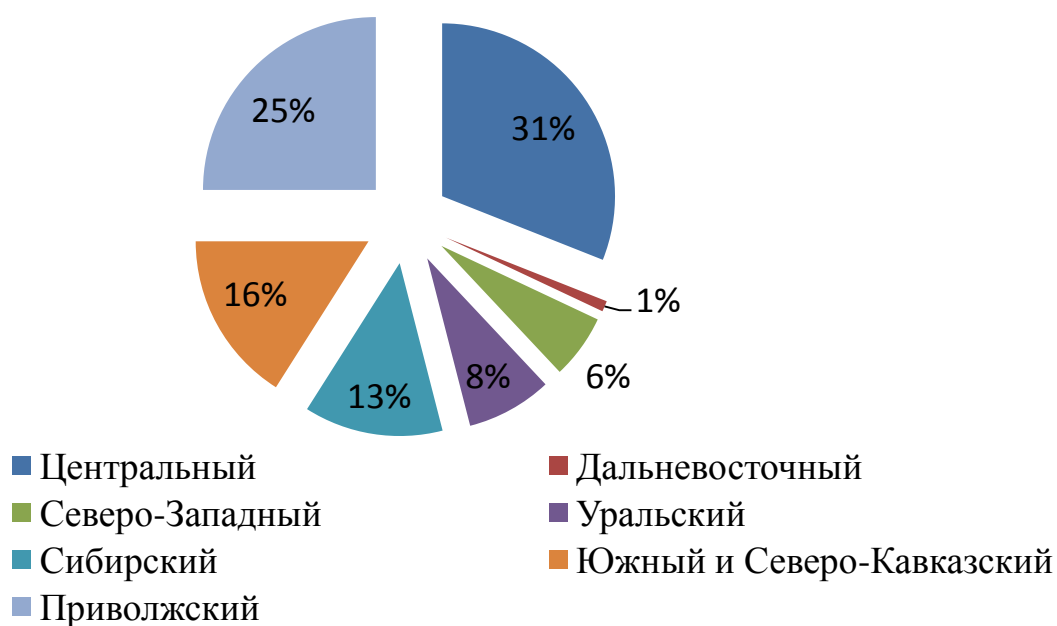


Рисунок 1.1 – Распределение производства керамического кирпича по федеральным округам в 2014 - 2015 гг.



Если рассматривать регионы, в которых расположены заводы, то в 2014-2015 гг. увеличение объемов производства керамических стеновых материалов наблюдается в 49 из 75 регионов. В структуре производства керамических стеновых материалов в Российской Федерации в 2014 году основная доля приходится на рядовой кирпич. Структура объема производимого кирпича, представлена на рисунке 1.2 [2].

В настоящее время кирпич в России выпускают более 300 предприятий, Их можно условно разделить на крупные по объему производства (Группа ЛСР включает: ОАО «Победа ЛРС» в Ленинградской области; кирпичные заводы в Никольском Ленинградской области и Wienerberger- кирпичные заводы во Владимирской области и в Татарстане), выпускающие до 150 - 220 млн. штук условного кирпича в год, при этом на их долю приходится только 10 % объема производства, остальные 90 % на средние и мелкие предприятия с объемом производства от 50 до 100 млн. шт. в год, рисунок 1.3[3].

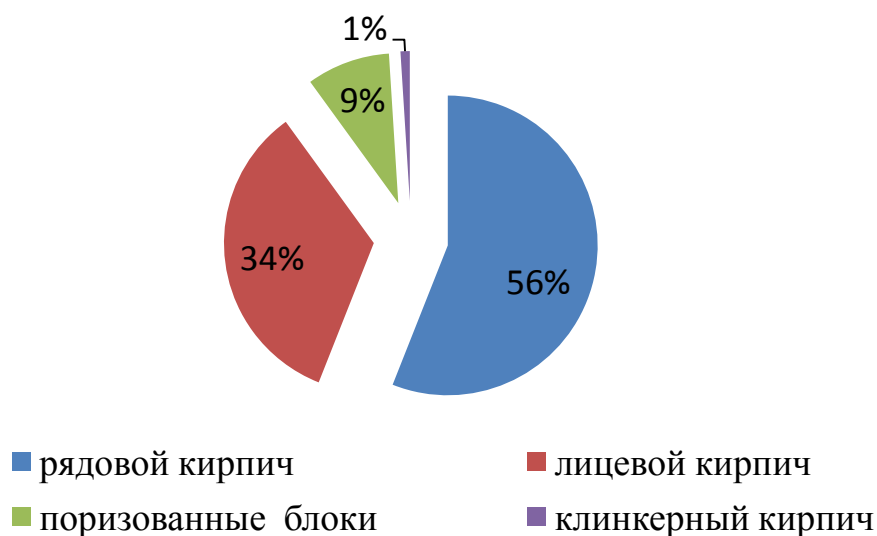
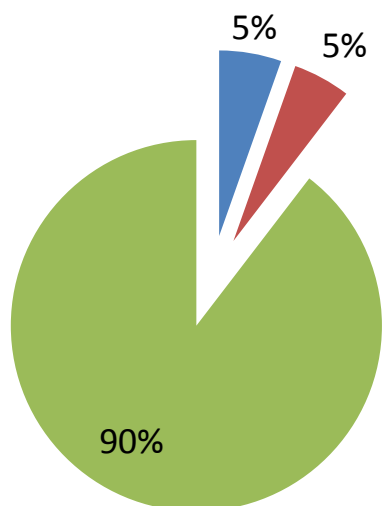


Рисунок 1.2 – Структура производства керамических стеновых материалов в России в 2014-2015 гг.



■ Группа ЛСР\*   ■ Wienerberger\*   ■ мелкие и средние заводы

Рисунок 1.3 – Доля крупнейших производителей кирпича в России

Максимальные объемы выпуска кирпича были зафиксированы в 1991 году. До 2004–2005 годов производство кирпича в России оставалось практически на уровне середины 1990-х, уменьшившись по сравнению с пиковым показателем 1991 года почти вдвое.

Устойчивая тенденция к повышению рыночного спроса на качественный керамический кирпич находится в явном несоответствии с современным положением дел в отрасли производства керамического кирпича. Современное техническое состояние многих кирпичных заводов характеризуется устаревшими технологиями и оборудованием. Большинство заводов по производству керамического кирпича сосредоточено в центре европейской части России. Ряд регионов, в том числе Оренбургская область, несмотря на наличие сырьевой базы, вынужден ввозить его из других регионов, что существенным образом отражается на его стоимости.

По данным Ассоциации производителей керамических материалов [4], общий объем выпуска керамического кирпича в России на 2014 год составил 7,012 млрд. шт. условного кирпича. Динамика производства керамического кирпича на период 2007–2014 годов показана на рисунке 1.4.

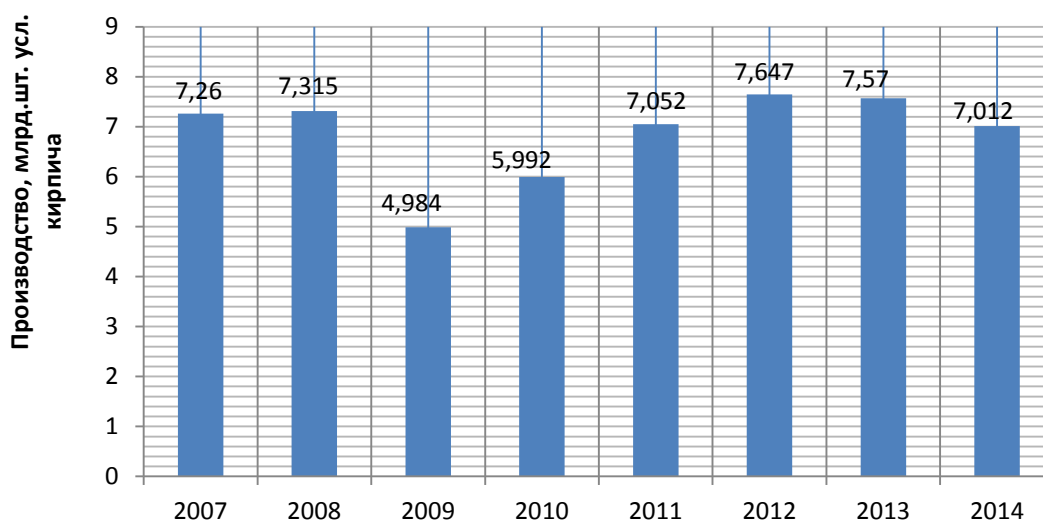


Рисунок 1.4 — Производство керамического кирпича в России в 2007–2014 гг.

По данным диаграммы на рисунке А.4 представлено, что в 2007–2008 годы наблюдался заметный рост производства кирпича, который сменился в 2009 году резким спадом производства, на 500-600 млрд. условного кирпича в год. Однако с 2010 по 2012 год, из-за внутренней перестройки отрасли, когда стали закрываться старые неэффективные заводы и строиться новые более мощные, произошел рост производства до кризисного уровня. Согласно данным «Анализа рынка керамического кирпича в России» с 2013 по 2017 гг. производство кирпича снизилось на 23,5 % и составило 5,53 млрд. усл. кирпича. Отечественные производители сократили объемы производства в связи со снижением спроса на керамический кирпич со стороны потребителей. В условиях кризиса, в стране наблюдалось уменьшение объемов строительства, а так как почти 70 % кирпича использовалось в сфере строительства жилых домов. Только с 2018 года произошло постепенное восстановление реализации керамического кирпича на внутреннем рынке, а в 2020 году ожидается, что объем продаж кирпича в России составит более 6 млрд. усл. кирпича, в связи с восстановлением темпов строительства.

На сегодня основная масса предприятий расположена в европейской части страны и в районе Урала. Так, в Свердловской области действует около

15 заводов, в Нижегородской и Оренбургской – около десятка. Однако, во многих регионах европейской части страны ощущается нехватка кирпича, в том числе и в Оренбургской области, из всех имеющихся заводов начиная с перестроечного периода, действующих осталось не более 10 %, но рынок постепенно обновляется и появляются новые предприятия, рисунок 1.5.



©-действующие кирпичные заводы; D- не действующие кирпичные заводы

Рисунок 1.5 – Рынок производства керамического кирпича в Оренбургской области в период 1991-2017 годы

При строительстве новых предприятий необходимо предусмотреть:

- 1) установку автоматизированных и высокомеханизированных технологических линий на базе современного отечественного и импортного оборудования;
- 2) освоение выпуска эффективной пустотелой продукции, которая должна постепенно заменять традиционный полнотелый кирпич.

Данное условие позволит не только экономить сырьё, но и уменьшить толщину и массу наружных стен без снижения их теплозащитных свойств, а также создавать облегчённые конструкции панелей для индустриализации строительства. На действующих заводах наряду с дальнейшей механизацией и автоматизацией производства кирпича необходимо улучшать его качество и повышать прочностные свойства, требующиеся для строительства зданий повышенной этажности и специальных сооружений. Применение в строительстве кирпича высоких марок в несущих конструкциях позволяет уменьшить его расход на 15-30 % [5].

Кроме того, необходимо более широко развивать производство лицевого кирпича, позволяющего исключать оштукатуривание зданий и улучшать их архитектурный вид. Улучшение его качества вызовет необходимость: повышения культуры производства; более строгого соблюдения технологических параметров по всем переделам; улучшения обработки; рациональной шихтовки путём ввода различных добавок, в том числе отходов других отраслей промышленности.

Для придания декоративного вида и стойкости к внешним воздействиям поверхность некоторых керамических изделий покрывают глазурью или ангобом.

Слой глазури, нанесенный на поверхность керамического материала, закрепляют на ней обжигом при высокой температуре. Глазури - это стекла, которые могут быть прозрачными и непрозрачными (глухими), различного цвета. Главными сырьевыми компонентами глазури являются: кварцевый песок, каолин, полевой шпат, соли щелочных и щелочноземельных металлов, оксиды свинца, борная кислота, бура и др. Их применяют в сыром виде, либо сплавленными - в виде фритты. Оксид свинца заменяют менее вредным оксидом стронция.

Ангоб готовят из белой или цветной глины и наносят тонким слоем на еще необожженные изделия. При обжиге ангоб не плавится, поэтому

поверхность получается матовой. Ангоб по своим свойствам должен быть близок к основному черепку.

Следует отметить, что в современных строительных конструкциях практически полностью исключены внешние ограждающие конструкции из сплошной кирпичной кладки, существенно повысились требования к термическому (тепловому) сопротивлению стен. Конструкции стен стали многослойными. Это привело к дифференциации требований к материалам, составляющим ограждающую конструкцию. Для внешней кладки ограждающей конструкции важно, прежде всего, обеспечить соблюдение требований к безопасности и долговечности. Этим требованиям отвечает кирпич с невысоким показателем пустотности (или полнотелый), высокой морозостойкостью и плотностью. Для теплоизолирующего слоя кладки необходимо поддерживать теплотехнические характеристики, обеспечивающие наибольшее термическое сопротивление при наименьшей толщине. Этим требованиям отвечает поризованный кирпич (крупноформатный камень) с высоким показателем пустотности и низкой плотностью. К кирпичу, предназначенному для эксплуатации в агрессивной и сильноагрессивной среде, предъявляются повышенные требования.

Высокие эксплуатационные и прочностные свойства, повсеместность применения, а также эстетичность в совокупности с экологичностью данного материала позволяет получить строение, которое будет актуальным и современным многие десятилетия. Наряду с тем, что технологии строительного производства постоянно совершенствуются, и появляются новые конструкционные материалы и конструктивные решения, актуальность и традиционность применения керамического кирпича не изменилась. Кирпич находит применение не только как облицовочный и конструкционный материал, но и во внутренней отделке. Кирпич может быть использован как самостоятельный материал при строительстве зданий и сооружений и совместно с другими материалами, что позволяет расширить его область

применения для возведения зданий и сооружений различного назначения [6, 7, 8, 9, 10].

## **1.2 Проблемы производства строительной керамики**

Особенностью строительной керамики является широкое использование повсеместно распространенных в природе легкоплавких и частично тугоплавких глин, сравнительно грубая переработка масс и обжиг изделий при относительно низких температурах, порядка  $900^{\circ}\text{C}$  -  $1000^{\circ}\text{C}$ .

В целом в Российской Федерации установлены более жесткие требования к свойствам кирпича, чем в Европейском союзе (ЕС), что обусловлено его многолетним применением в неблагоприятных климатических условиях. На российских предприятиях выпускаются все указанные виды кирпича и керамического камня. Производители стремятся не только удовлетворять, но даже опережать требования потребителей. Главной особенностью тех изменений, которые происходят в настоящее время на кирпичных заводах в России, является не столько укрупнение производств, сколько внедрение современного технологического оборудования, позволяющего выпускать продукцию, отвечающую современным требованиям, и обеспечивать высокую ресурсоэффективность (в первую очередь энергоэффективность) предприятий [11-12].

В настоящее время в России и регионах в рамках различных федеральных и региональных программ предусмотрено строительство зданий и сооружений гражданского и промышленного назначения, что в свою очередь требует увеличения объема выпуска стеновых материалов, в том числе керамических изделий. Многовековой опыт производства стеновых керамических материалов показывает, что для успешного развития отрасли необходимо решение двух важных проблем [13]:

1. Обеспечение качественными сырьевыми материалами.

2. Внедрение ресурсо- и энергосберегающих технологий производства качественной конкурентоспособной продукции.

Наиболее важной и актуальной проблемой в керамической промышленности является обеспечение производства качественными сырьевыми материалами.

В связи с распадом Советского Союза и переходом страны на рыночную экономику, когда многие месторождения качественного сырья оказались за пределами Российской Федерации, а также с повышением тарифов на перевозку сырья данная проблема приобретает острый и архиважный характер [14].

Кроме того, с уменьшением запасов высококачественных пластичных глинистых пород и традиционных природных добавок в регионах для производства керамических стеновых материалов вынуждены применять низкосортные, малопластичные и плохо спекающиеся глинистые породы [15]. По данным ВНИПИИстромсырье, объем добычи глинистых пород предприятиями керамической промышленности ежегодно растет и в 2011 году достиг 27,1 млн. м<sup>3</sup> [16]. Как известно, для производства конкурентоспособных и качественных керамических стеновых материалов необходимы пластичные глинистые породы, которые должны хорошо формоваться, сохранять форму и не давать трещин во время сушки, а после обжига черепок должен обладать достаточной механической прочностью и морозостойкостью [17]. Глинистое сырье многих регионов страны, в том числе в Западном Оренбуржье, несмотря на их повсеместное распространение и неглубокое залегание, имеет в основном невысокое качество, т.е. малопластичное, неспекающееся. Практика показывает, что традиционное технологическое оборудование и приемы не обеспечивают существенного улучшения свойств малопластичного низкосортного глинистого сырья. На практике самые современные вальцы не позволяют обеспечить помол сырья менее 0,5 мм, и при этом бандажи вальцов подвергаются очень интенсивному износу. Следует отметить, что низкосортное, малопластичное и трудноспекающееся глинистое сырье отличается



высоким содержанием непластичных песчаных частиц, карбонатов, сернистых примесей и твердых каменистых включений. Кроме того, в силу своего генезиса многие суглинки и супеси, имея небольшую мощность отложений, нестабильны по своему составу и свойствам. В технологии производства изделий строительной керамики при применении низкосортного некондиционного трудноспекаемого глинистого сырья возникают различные технологические проблемы, которые вызывают дополнительные энергетические затраты. Для обеспечения минимальных технологических свойств малопластичное и трудноспекаемое сырье подвергается глубокой переработке.

Первоначально, на стадии подготовки сырья, после удаления крупных каменистых включений просеиванием и обработки камневыделительными вальцами, необходимо тонкое измельчение для помола песчаных и карбонатных частиц. Для исключения отрицательных воздействий карбонатов после обжига размер измельченных частиц должен быть не менее 0,3 мм [18].

Кроме того, многие низкосортные глинистые породы имеют повышенную влажность в пределах 14-16 %, что требуют предварительной сушки в сушильном барабане перед первичной переработкой [19]. Для гомогенизации малопластичного сырья проводится механоактивация в измельчительно-сепарационной установке, что вызывает дополнительные энергетические затраты. Стороженко Г. И. отмечает, что механоактивация пылеватых суглинков заключается не в измельчении грубодисперсных частиц, а в изменении коллоидно-химических свойств ее поровой оставляющей [20].

За последние годы технология отечественного производства строительных материалов на основе керамики претерпела существенные изменения и продолжает развиваться быстрыми темпами. Количественное и качественное развитие промышленности строительных материалов базируется на требованиях строительного комплекса. В последнее время научные исследования направлены на расширение сырьевой базы, повышение качества сырьевых материалов путем их предварительной подготовки, применение

модифицирующих добавок и изменение в технологических режимах производства, что позволяет получать высококачественную строительную керамику. Существенный вклад в развитие технологии производства керамического кирпича внесли А. И. Августиник, П. И. Боженков, И. И. Мороз, Г. И. Горчаков и др.

Таким образом, анализ состояния и перспектив развития производства отечественного керамического кирпича позволяет определить следующие проблемы:

- во-первых, качество сырья в современных условиях для выпуска конкурентоспособных керамических стеновых материалов выходит на передний план. Это связано с определяющим влиянием качества сырьевых материалов на свойства готовой продукции;

- во-вторых, при отсутствии возможности улучшения качества сырья необходимо компенсировать его низкосортность разработкой новых технологических приемов и способов производства материалов, поиском нетрадиционного природного и техногенного сырья с соответствующими химико-минералогическими составами и технологическими свойствами для производства керамических стеновых изделий.

### **1.3 Направления совершенствования производства**

Основным направлением развития керамической промышленности является повышение уровня технической оснащенности предприятий, совершенствование технологии и расширение ассортимента продукции. В условиях современного строительства наиболее перспективно производство лицевых, пористо-пустотелых и клинкерных керамических изделий. При этом вопрос расширения ассортимента и повышения производства продукции актуален не только как для действующих отечественных и зарубежных производителей кирпича, но и для вновь вводимых предприятий.

Приоритетным направлением повышения качества продукции строительной керамики является разработка и внедрение наиболее эффективных методов и способов производства, основанных на создании новых энерго- и ресурсосберегающих, экономически эффективных и экологически безопасных производств, применение современных методов исследований, проектирование составов масс и технологических режимов обработки, а также теплотехнических режимов обжига для получения заданного фазового состава материала, а соответственно, и его свойств.

В технологии керамики основным сырьевым материалом являются глинистые породы, роль которых в формировании фазового состава и структуры черепка является определяющей, так как все основные кристаллические фазы образуются на основе глинообразующих минералов.

Особенность строения глинистых минералов, их состав, структура достаточно глубоко и обстоятельно описаны в различных монографиях, учебниках и учебных пособиях [13,17,22-24].

Такие авторы, как И. И. Гинзбург, В. И. Вернадский, и А. Е. Ферсман под термином «глина» понимали определённый минералогический состав и степень дисперсности массы. Они относили к глинам тонкодисперсные породы, которые состоят в основном из водных силикатов глинозема.

Различают следующий минералогический состав и степень дисперсности массы:

- Минералы крупных частиц, размер которых 0,01 мм и более. Это – минералы, которые перешли в осадочные породы из метаморфических и массивно-кристаллических или материнских пород и сохранились в процессе их разрушения. К ним можно отнести: полевые шпаты, кварц, слюды, пироксены и т. д., которые можно назвать первичными минералами, и которые совсем не присущи глине и глинистым породам.

- Минералы мелких фракций, размер которых меньше 0,01 мм. Это тонкие частицы вторичных минералов, которые возникли в процессе разрушения первичных минералов. К тонким частицам относятся:

монтмориллонит, нонтронит, иллит, каолинит, галлуазит и др. Это специфические минералы, которые присущи глинам и глинистым породам. Поэтому их называют глинистыми минералами. Глинистые минералы в разной степени имеют коллоидно-химические свойства. К этим свойствам относят: пептизацию, коагуляцию, адсорбцию, ионный обмен и др.

Глинистые минералы обладают поглотительной способностью и пластичностью. К сожалению, до настоящего времени в научной литературе, содержание и сущность спекания сводятся к описанию объемных изменений, способов спекания и механизма изменения плотности и усадки керамических изделий. Эти процессы могут объяснить сущность спекания технической керамики, протекающей главным образом без химических реакций.

Так, И. Я. Гузман [13] перечисляет различные фазы в структуре керамики: муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), герценит ( $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), фаялит ( $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ), анортит ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), диопсид ( $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ), шпинель ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), кордиерит ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ), однако не конкретизирует, какие из этих фаз могут присутствовать в керамическом кирпиче, получаемом при низкотемпературном спекании и как они влияют на его эксплуатационные свойства. В высоко железистых низкоизвестковистых глинах возможно наличие, в зависимости от протекающих физико-химических процессов, следующего фазового состава: метакаолинита  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $\beta$ -кварца  $\text{SiO}_2$ , гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , муллита  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (первичный), стеклофазы. В тех же глинах при повышенном содержании  $\text{CaCO}_3$  наряду с вышеприведенными фазами возможно образование двухкальциевого феррита  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , анортита  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , геленита  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , волластонита ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) и др.

Известно, что прочность глинистых грунтов во многом определяется прочностью структурных связей. Изучением структурных связей занимались такие видные ученые, как Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. [25], Кульчицкий Л. И., Усъяров О. Г. [26], Осипов В. И. [27], Соколов В. Н. [28]. Однако вопросы влияния минерального состава глин на формирование структурных связей раскрыты недостаточно полно. Авторы [29] установили

закономерность изменений электрокинетического потенциала поверхности частиц глины, в зависимости от их минерального состава. По результатам исследования был определен минеральный состав, масс, % для монтмориллонитовых и каолинитовых глин, представленный на рисунке 1.6.

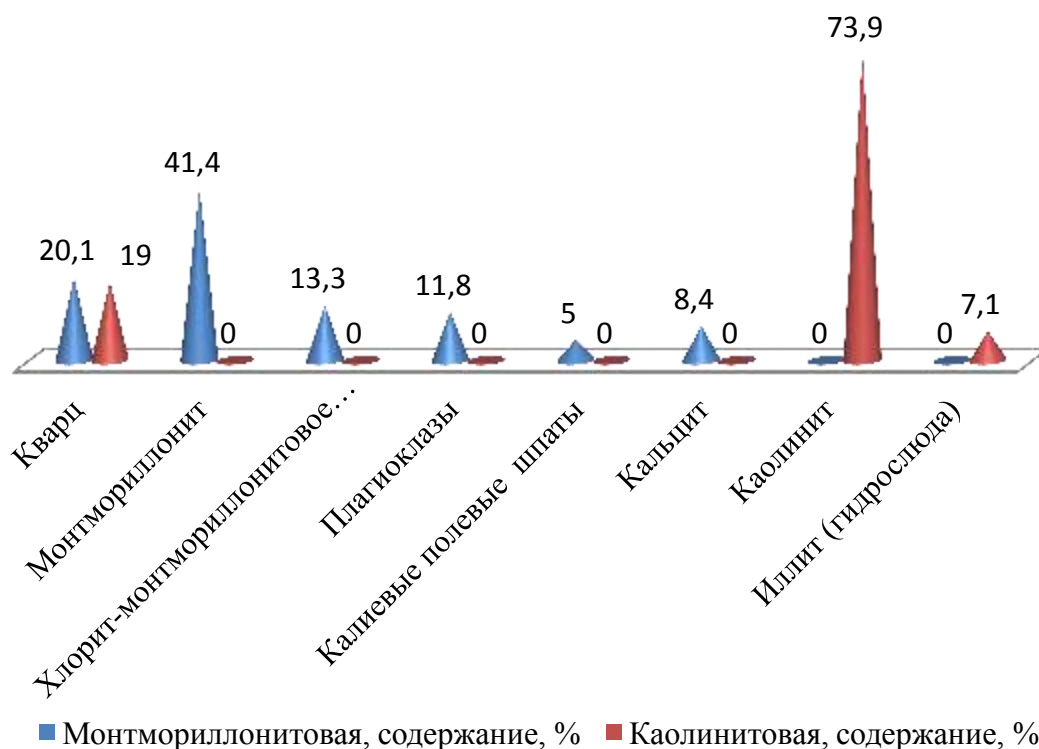


Рисунок 1.6 – Минералогический состав монтмориллонитовых и каолинитовых глин

Результаты определения минерального состава показывают, что в монтмориллонитовых глинах содержание минерала монтмориллонит составляет 41 %, в каолинитовых глинах — каолинит 74 %.

На рисунке 1.7 приведены данные результатов мониторинга размера частиц монтмориллонитовой (а) и каолинитовой глины (б) в воде, позволяющие оценить размерный диапазон частиц дисперсной фазы.

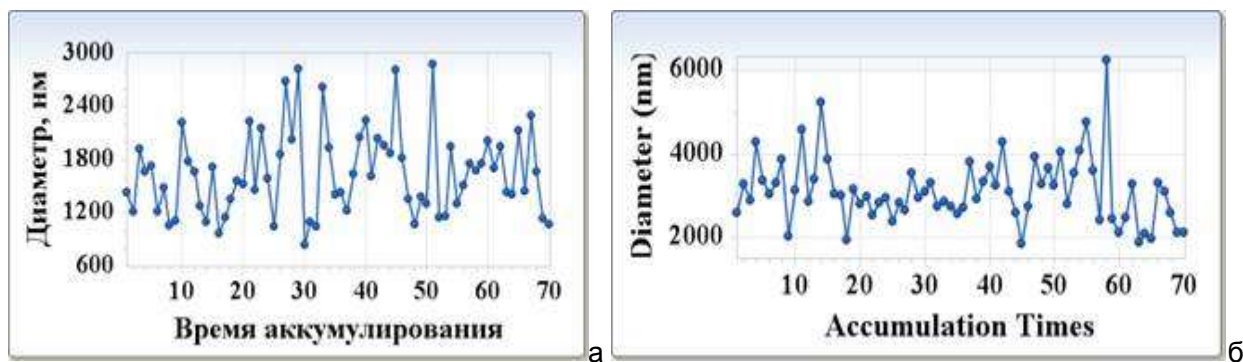


Рисунок 1.7 - Результаты размеров частиц монтмориллонитовой (а) и каолинитовой глины (б) в воде во времени (при аккумуляции)

Таким образом, [29] размер частиц монтмориллонитовой глины в растворе изменяется с 0,8 до 2,8 мкм, а в каолинитовой глине – в пределах 0,5–6,0 мкм. Представленные монтмориллонитовые глины, более однородны и в 2 раза меньше, чем каолинитовые.

В связи с вышеизложенным, образование той или иной кристаллической фазы в зависимости от химико-минералогического состава глинистого сырья, должно оказывать существенное влияние на эксплуатационные и декоративные свойства керамического кирпича.

Однако сведения об условиях и интенсификации образования фаз при низкотемпературном обжиге и их влияние на свойства керамического кирпича недостаточно освещены в трудах.

Возможность управления формированием фазовым составом и структурой керамического кирпича является сложной задачей из-за непостоянства химико-минералогического состава используемых глин.

Наличие в глинах повышенного количества  $\text{CaCO}_3$  существенно меняет фазовый состав черепка за счет образования, например анортита, формирование которого происходит по следующей реакции при температурах выше  $800\text{ }^\circ\text{C}$ :

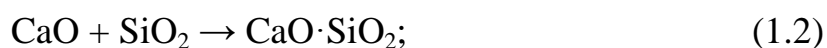


Результатом этого процесса является уменьшение содержания аморфного метаксаолитина с низкой прочностью (50,2 МПа) и увеличение количества новой фазы – анортита, который имеет большую плотность (2,75 г/см<sup>3</sup>) по сравнению с метаксаолитином (2,45 г/см<sup>3</sup>). Количественное соотношение образовавшегося анортита и других кальцийсодержащих фаз при низкотемпературном обжиге, практически в условиях твердофазового спекания, зависит от ряда факторов: содержание СаСО<sub>3</sub> в массе, наличие определенного количества микрорасплава, интенсифицирующего диффузионные процессы и спекание керамики.

Так, Салаховым А. М. с соавторами [30] установлено, что количество образованных кристаллических фаз в массе на основе кирпичной полиминеральной глины Коцаковского месторождения и карбонатсодержащей добавки в виде известковистого мергеля (20-40 %) приводит к повышению прочностных характеристик изделий почти в два раза по отношению к изделиям из чистой глины при температуре обжига 980 °С. Возрастание прочности объясняется с помощью данных рентгенофазового анализа, согласно которым в массах с мергелем фиксируются новообразования кристаллических фаз волластонита, мелилита, пироксена и отсутствие гематита, а в образцах на основе чистой глины только гематит. Основным выводом данных исследований является то, что образование и увеличение содержания волластонита в массах на основе мергеля – кальцийглинистого или глинистокальциевого материала связано с взаимодействием СаО с продуктами дегидратации глины.

Исследователями [31] установлено, что в результате взаимодействия СаО, вводимого с мелом или различными кальцийсодержащими отходами, с дегидратированным глинистым веществом преимущественно образуется анортит (СаО·Аl<sub>2</sub>О<sub>3</sub>·2SiО<sub>2</sub>) или геленит (2СаО·Аl<sub>2</sub>О<sub>3</sub>·SiО<sub>2</sub>), так как термодинамически устойчивый волластонит (СаО·SiО<sub>2</sub>), согласно [32, 33], формируется только на основе высококарбонатных масс при соотношении СаО:SiО<sub>2</sub> = 1:1.

В исследованиях А. В. Корнилова [34] показано, что на фазообразование масс, содержащих карбонаты кальция, большое влияние оказывает природа кальцийсодержащего материала. Так, например, кальцит мергеля является дисперсным образованием органогенной природы, кальцит мела имеет хорошо окристаллизованную структуру осадочного происхождения, CaO и MgO доломита в тонкодисперсном состоянии являются плавнями. Структура этих материалов, возможно, и оказывает решающую роль при формировании той или иной кристаллической фазы. По мнению А. В. Корнилова, на основе мергеля известковистых глин при содержании CaO около 25 % кристаллизуется волластонит и геленит в условиях более восстановительных за счет сгорания органики по следующим реакциям уже при температуре 600°C:



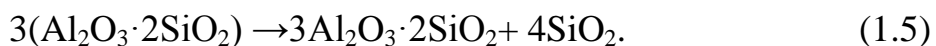
Причем образование реакционноспособного SiO<sub>2</sub> при этих температурах объясняется разложением глинистых минералов на оксиды в процессе нагревания [17]. Автор утверждает, что скорость образования волластонита увеличивается в присутствии оксидов железа и в глинах, содержащих CaCO<sub>3</sub>, наиболее вероятно образование герценита (FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), муллита и анортита. Кроме того, как отмечает А.В. Корнилов, при обжиге заизвесткованных железистых глин муллит и герценит разлагаются, образуя при температуре выше 960 °С анортит, алюминаты и силикаты и браунмиллерит, при этом ссылаясь на труды А. И. Августиника.

Таким образом, вопрос о формировании той или иной кальцийсодержащей кристаллической фазы при наличии в керамической массе значительного количества CaCO<sub>3</sub> остается открытым.

Рассматривая процессы спекания глинистых пород, особенно низкотемпературного спекания, нельзя не оценить роль муллита (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>),



образование которого происходит по схеме, впервые предложенной П. П. Будниковым [35], и которая до настоящего времени не претерпела серьезных изменений:



Образование муллита происходит в результате структурной перестройки рентгеноаморфного метакаолинита с образованием тетраэдров  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  наряду с наличием октаэдров  $[\text{AlO}_6]^{9-}$  в кристаллическую фазу с высокой плотностью и прочностью. Уменьшение содержания метакаолинита при кристаллизации муллита обеспечивает формирование структуры материала с более высокими механическими свойствами.

Интенсивность образования муллита из каолинита обусловлена целым рядом факторов, важнейшими из которых являются минерализующие добавки, вводимые химически чистыми оксидами или соединениями; температура обжига, длительность выдержки и дисперсность спекаемого материала.

Однако особый интерес вызывает интенсификация процесса муллитообразования за счет различных факторов, в первую очередь, добавок-минерализаторов, значительная часть из исследований которых принадлежит П. П. Будникову с соавторами, Г. Н. Масленниковой [35, 36], а также зарубежным ученым [37, 38]. В данных работах установлено, что минерализаторы в зависимости от типа вводимого соединения, могут увеличивать или уменьшать выход муллита, а также снижать температуру его образования. Так, добавки фторида и карбоната лития снижают температуру кристаллизации муллита до 550 °С [36], а в присутствии СаО количество образующегося муллита значительно увеличивается, но в области более высоких температур за счет обогащения аморфной фазы метакаолинита оксидами кальция и образования новых кристаллических фаз. При этом при

вводе минерализующих добавок значительная роль принадлежит микрорасплаву, образуемому при более низких температурах обжига.

Наличие в массе CaO и MgO, вводимых доломитом [17], усиливает возможность образования кордиерита ( $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ) и диопсида ( $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ ), а в присутствии CaO и  $Fe_2O_3$  — алюмоферритов и ферритов.

Изучение реакции образования муллита, несмотря на многочисленные работы в этой области, по-прежнему представляют не только теоретический, но и практический интерес.

Так, ученые Белгородского государственного технического университета им. В.Г. Шухова исследовали влияние добавок  $AlF_3$ ,  $B_2O_3$  и каолинита на скорость образования муллита из оксидов [39]. Основным выводом данных исследований является определение оптимальных условий для получения высокотемпературной муллитовой керамики.

Современные исследования также направлены на создание новых муллитосодержащих материалов с высокими техническими свойствами уже с привлечением нетрадиционного сырья.

В этой области большой интерес представляют работы В. И. Верешагина, Т. В. Вакаловой и др., связанные с изучением влияния топазовых руд на процессы муллитобразования, количество и структурно-морфологическое состояние муллита [40-42]. Результатом этих исследований является установление оптимального количества топазовой руды (1-2 %) в массе на основе огнеупорной глины. Интенсивность образования муллита в этом случае обнаруживается с помощью рентгенографических исследований уже при температуре 1050 °С. Авторы отмечают, что именно такое количество топазовой руды обеспечивает ее действие в качестве минерализующей добавки, и при низких температурах функция топаза сводится к образованию зародышей муллита или центров кристаллизации, количество которых, в конечном итоге, обеспечит общее содержание муллита в структуре черепка. При высоких температурах в связи с интенсивным образованием расплава роль топаза

сводится к снижению его вязкости за счёт газообразных соединений фтора, выделяющихся при распаде топазовой структуры.

При вводе добавки топазовой руды в количестве более 3 % при температурах обжига выше 1000 °С спекание материалов ухудшается за счёт увеличения доли кварца и активизации процессов формирования кристобалита. Однако в этом случае существует возможность улучшения эксплуатационных свойств, так как образующийся муллит имеет игольчатую форму кристаллов.

Все эти исследования, по-нашему мнению, также позволяют регулировать важнейшие свойства керамических материалов путём воздействия на формирование структуры и синтеза необходимых кристаллических фаз, но только в присутствии топазовой руды, месторождения которой ограничены.

В исследованиях В. А. Гурьевой [43] установлено влияние дунитов - попутных продуктов горно-обогатительной промышленности, содержащих силикаты магния, на процессы термического синтеза новых кристаллических фаз-силикатов и алюмосиликатов Mg, которые создают каркас, обеспечивая снижение усадки, а также повышают прочность материалов, полученных при температурах обжига до 1000 °С за счёт образования незначительного количества расплава.

Большое количество разнообразных видов керамического кирпича расширяет сферу его применения в зависимости от технологии изготовления и свойств. Одно из его достоинств это надёжность, что позволяет его применять для возведения несущих конструкций фундаментов, стен, столбов, сводов использовать для кладки печей, каминов, дымоходов, подпорных стенок и колодцев, для возведения многоэтажных зданий и промышленных сооружений.

Нормированию подлежит наряду с физико-механическими свойствами внешний вид кирпича: наличие сквозных трещин, мелких дефектов и т.д. На отдельных кирпичах допускается одна сквозная трещина длиной не более 30 мм по ширине кирпича [44, 45].

Пустотелый кирпич производится со сквозными и несквозными пустотами в виде отверстий диаметром 16 мм, или щелей с шириной не более 12 мм, что позволяет в процессе ведения кладки исключить заполнение пустот кладочным раствором, тем самым обеспечить требуемые энергоэффективные параметры стены. При этом объем пустот по отношению к объему изделия должен составлять: для круглых пустот от 9 до 30 %.

Также предъявляются требования к структуре кирпича после его обжига. Кирпич должен быть хорошо обожжен, недожжённый и пережжённый кирпич является бракованным. Недожёг кирпича влияет на его эксплуатационные характеристики, а именно увеличивается водопоглощение, снижается прочность, морозостойкость. Пережжённый кирпич обладает более высокой прочностью и низким уровнем водопоглощения, увеличенной теплопроводностью, поэтому целесообразно его применять только для подземных сооружений. Цвет обожжённого керамического кирпича должен соответствовать эталонному нормально обожжённому кирпичу. На лицевой поверхности не допускаются известковые вкрапления, приводящие к разрушению кирпича [46-48].

Образование на поверхности высолов (белых налетов), образующихся из водных растворов растворимых солей щелочных и щелочно-земельных металлов, таких как  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  и других, присутствующих в глинистом сырье, является существенным недостатком керамического кирпича. Установлено, что полученные на их основе обожженные материалы обладают пониженной плотностью, улучшенными теплофизическими свойствами и высокой прочностью, светлой окраской черепка [49].

Производственными испытаниями [50,51] выявлена возможность получения кирпича с пониженной средней плотностью, высокой прочностью и требуемой морозостойкостью на основе опоковидного сырья. Карбонатные опоки при обжиге дают светлый черепок, что весьма привлекательно для получения лицевого кирпича. Кроме того, опоки могут использоваться как эффективная корректирующая добавка при вводе в глиняные массы для

снижения усадки, чувствительности к сушке. Результаты проведенных исследований [52] служат основанием для разработки критериев оценки опоковидных пород при поисковых геологических работах.

В условиях ужесточения требований к качеству выпускаемой продукции становится актуальным выявление дополнительных запасов доступного сырья. Во многих регионах для этой цели используют цеолитсодержащие породы.

Полезные свойства глинистого цеолитсодержащего сырья, его технологичность определяются фазовым составом, кристаллохимией и структурными особенностями слагающих его минералов. Поэтому на каждом этапе производства важно отслеживать структурно-фазовые превращения, изменения физико-механических свойств.

Цеолиты представляют собой водные алюмосиликаты [53], присутствующие в глинах, характеризуются высокой реакционной способностью и могут служить полезной составляющей шихт для производства изделий высокого качества [54]. Для Республики Тыва, где из многочисленных видов керамических изделий производится только обыкновенный полнотелый кирпич, организация производства облицовочных керамических материалов остаётся насущной проблемой, требующей исследования соответствующего сырья, а также разработки состава шихты, с последующим изучением эксплуатационных характеристик получаемой продукции.

В Тывинском государственном университете проводились исследования для получения лицевого керамического кирпича из местного глинистого сырья [55, 56]. Для местного керамического сырья характерно высокое содержание железистых соединений ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  более 4 %). Кроме того, тувинские глины и суглинки отличаются значительным содержанием щелочно-земельных оксидов  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ , в то же время наиболее ценные щелочные оксиды ( $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ ) для спекания черепка присутствуют в незначительном количестве (до 4 %). В данных породах преобладают пылеватые частицы, которые сильно снижают пластичность массы и вызывают технологические трудности при формовании

изделий. Кроме того, именно эти породы сильно запесочены, в них содержание свободного кварца до 42 %. Содержание глинистых частиц хорошо согласуется с величиной числа пластичности. Более пластичные онгар-ховунская, шеминская и шуйская глины при приготовлении массы требуют больше воды и соответственно имеют высокую формовочную влажность. Соответственно, из данных глин получают массы с хорошей формуемостью и при сушке не наблюдается деформаций и трещин, характерных для тощих и сухарных пород. В результате всестороннего исследования керамического сырья Тувы установлено, что местные глинистые породы монтмориллонитовой основы необходимо использовать для производства изделий пористого черепка (кирпич, керамический камень, пенокерамика). Производство керамических изделий плотного черепка следует организовать на базе сырья, содержащего гидрослюдистые минералы.

При исследовании [57] производства плотного черепка керамических изделий в основном используют хорошо спекающиеся глинистые породы на каолинитовой и гидрослюдистой основе с добавлением различных видов природных и техногенных плавней.

Для снижения водопоглощения и повышения спекаемости черепка в состав шихты вводили измельченный цеолитсодержащий песчаник с насыпной плотностью 1540 кг/м<sup>3</sup>. В результате обжига механическая прочность при сжатии составила 32 МПа. Анализ химического состава показывал, что наряду с высоким содержанием железистых соединений, щелочно-земельных элементов (СаО и MgO более 6 %) в значительном количестве присутствуют щелочные оксиды (K<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>O), что очень важно для получения низкотемпературного расплава. Исследуемая композиция имела следующий состав: цеолит – 26-32 %; кварц – 22-27 %; полевой шпат – 38-42 %; гидроксиды железа – 6-7 %. Этот состав образует жидкую фазу за счет собственного плавления и относится к плавням I класса. Предварительно установлено, что данная цеолитсодержащая порода после обжига при 1080 °С образует черепок с водопоглощением 0,8-1,2 %, что свидетельствует об

интенсивном спекании массы на ее основе после 1050 °С. Следует отметить, что тонкоизмельченные частицы цеолитсодержащей породы способствуют улучшению формуемости пресс-порошка, увеличивая контакты между пластичными и твердыми частицами, а также снижает силы трения при прессовании [58].

В г. Кызыл при отсутствии требуемой глины, использовали Бий-хемский суглинок, промышленные запасы которого находятся в 5 км от г. Кызыла. В минералогическом составе наряду с монтмориллонитом (20-22 %) присутствуют кварц (41-44 %), ортоклаз (10-14 %), железистые соединения (5-6 %). По химическому и зерновому составу суглинок не соответствует требованиям для получения плотных керамических изделий. При низком качестве исходного сырья из чистого Бий-хемского суглинка, сырец обожженный при 1100 °С превращается в черепок с высоким водопоглощением 9-10 % [59].

Анализ данных [60] показал, что на основе массы, где содержание цеолитсодержащей добавки 30 % недостаточно для снижения водопоглощения ниже 8 %. Только при повышении данной добавки до 40 % наблюдается значительное спекание массы, что вызывает уплотнение черепка с водопоглощением ближе к требуемой величине. Тем не менее, для выпуска качественного лицевого материала необходимо дальнейшее повышение концентрации компонента шихты, обеспечивающего активное спекание массы. Дилатометрическое исследование показало, что образцы из массы, содержащей 50 % цеолитсодержащей породы после 1000 °С имеют значительно большую усадку и водопоглощение около 6 %. Исследования образцов из массы с содержанием 50 %-ой добавки цеолитового песка обожженных при 1050 °С и 1100 °С, рентгенофазовым и микроскопическим методами показали, что кристаллические составляющие представлены кварцем, ортоклазом и кристобалитом. По данным микроскопического исследования, керамический черепок представляет собой кристаллический сросток, скрепленный жидкой

фазой. Наличие сферических пор обеспечивает высокую прочность и низкое водопоглощение образцов.

Результаты опытных испытаний, проведенные на базе научно-производственного центра университета, показали, что полнотелые кирпичи на основе массы с 50 %-м содержанием цеолитосодержащего песчаника, обожженные в промышленной камерной электропечи объемом 3 м<sup>3</sup> при температуре 1060 °С, имели требуемое водопоглощение и прочностные свойства.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности получения качественных стеновых лицевых керамических материалов на основе местного суглинка и цеолитосодержащего песчаника при соответствующем подборе состава шихты. Использование цеолитосодержащей породы в производстве керамических стеновых материалов расширит местную сырьевую базу.

В работе [61] в качестве исходного материала для получения керамики на основе силикатов кальция была использована глина Салмановского месторождения Республики Татарстан с содержанием CaO до 20 % и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 14,5 %. Минералогический состав глины, представлен на рисунке 1.8.



Рисунок 1.8 - Минералогический состав глины Салмановского месторождения Республики Татарстан



Наличие карбонатов в глинистом сырье при соответствующих режимах обжига позволяет получить кирпич широкой цветовой гаммы с хорошими прочностными и теплоизоляционными характеристиками.

Рентгенографические исследования образцов из обожженной при температуре 1100 °С глины Салмановского месторождения свидетельствуют о твердофазном механизме спекания ввиду отсутствия аморфного гало.

Электронно-микроскопические исследования выявили слоистую структуру без признаков оплавления, что подтверждает тезис о твердофазном механизме спекания. Микроструктура образцов существенно меняется при добавлении в глину Салмановского месторождения аморфного кремнезема, что связано в первую очередь с изменением соотношения атомов кальция и кремния. На макроскопической площадке в 5 мм<sup>2</sup> процентное содержание атомов кальция и кремния соответственно составляет 7,3 и 19,3 %. Исходя из различного соотношения атомов кремния и кальция в процессе обжига формируются различные силикаты кальция.

Исследование термических характеристик прибором синхронного термического анализа STA 449 F3 JUPITER сырьевых композиций глины Салмановского месторождения с аморфным кремнеземом, диатомитом и глиной Алексеевского месторождения показали, что эндотермический пик, соответствующий формированию кристаллических новообразований, во всех трех случаях происходит при температуре 907 °С. Потеря массы и величина эндотермического эффекта возрастают в рассматриваемых сырьевых композициях с увеличением доли глины Салмановского месторождения, содержащей карбонаты.

В работе [62] для экспериментов была использована глина Ключищеского месторождения Республики Татарстан, модифицированная трепелом Ново-Айбесиновского месторождения Республики Чувашия, который, как известно, отличается повышенным содержанием карбонатов. Электронно-микроскопические исследования трепела демонстрируют высокую дисперсность упомянутых карбонатов. Карбонаты в процессе обжига

диссоциируют, вступают во взаимодействие с аморфным кремнеземом, образуя различные силикаты кальция.

Для эксперимента в вакуумном экструдере были сформованы образцы размером 128×29×18 мм. Обжиг производили в муфельной печи, скорость набора температуры составила 2 °С/мин, время выдержки при максимальной температуре 1, 3 и 6 ч. Результаты испытания образцов соответствуют основным характеристикам изделий по ГОСТ 530-2007.

При обжиге карбонаты в композиции глины Ключищинского месторождения с трепелом Ново-Айбесиновского месторождения в процессе обжига диссоциируют и вступают во взаимодействие с аморфным кремнеземом, образуя различные силикаты кальция при температуре ниже 950 °С. Результаты исследований, показали, что керамические стеновые материалы с высоким содержанием силикатов кальция могут быть получены при температуре обжига на 100 °С ниже традиционно используемых в технологии строительной керамики, что позволяет снизить энергоемкость производства. Опыт производства таких материалов на заводе ОАО «Алексеевская керамика» доказывает, что керамические материалы с высоким содержанием силикатов кальция имеют такие же высокие физико-технические характеристики, как у керамических материалов с кристаллическими новообразованиями в виде муллита [18].

Таким образом, значительное количество исследований в области использования некондиционного пластичного сырья, непластичного природного силикатного сырья и техногенных материалов в производстве строительных керамических материалов показывают их актуальность и необходимость. Однако многие из вышеизложенных исследований определяют только взаимосвязь состав - свойство, не устанавливая научных основ и способов управления процессами синтеза, включающими не только подбор оптимального количества сырьевых материалов, но и механизм их физико-химического взаимодействия. Определяющим фактором в них является процесс спекания, обеспечивающий образование структур с повышенными

эксплуатационными свойствами за счет формирования требуемых кристаллических фаз, что является важнейшей исследовательской и технологической задачей.

Существует не так много способов получения пресс-порошка при производстве керамического кирпича полусухого прессования, качество которого существенно влияет на свойства готовых изделий. Обязательным считается получение полифракционного гранулометрического состава порошка оптимальной влажности с тем, чтобы качество сырца при соответствующем давлении прессования отвечало требованиям по равной плотности, отсутствию трещин перепрессовки и другим параметрам. Традиционный подход к технологическим приемам в полусухом прессовании кирпича, сформировавшийся еще в середине прошлого столетия, не удовлетворяет современным требованиям, как к технике и экономике, так и к качеству выпускаемых изделий [63].

Это явилось одной из причин разработки пластической технологии получения пресс-порошка, при сравнение данных двух технологических способов приготовления пресс-порошка, назовем их условно пластической и полусухой. В первом случае вначале из пластичной массы влажностью 20-22 % получают гранулы 5-10 мм, затем их сушат до формовочной влажности 8-10 % (при этом происходит дополнительно их уплотнение), измельчают до максимальной крупности 3 мм (механоактивация, уплотнение). При полусухом способе сырье сушится до влажности 4-6 %, измельчается до крупности 1 мм (механоактивация), увлажняется и гранулируется до получения гранул преимущественного размера 1-3 мм. Таким образом, сравнительный анализ двух технологических способов массоподготовки пресс-порошка показал преимущества пластической технологии формирования гранул в отличие от полусухого прессования. Однако, экономические преимущества полусухого способа получения пресс-порошка, возможность отказа от «мокрых» процессов и использования современных смесителей - грануляторов с широкими возможностями регулирования гранулометрического состава пресс-порошка

обуславливают необходимость продолжения дальнейших исследований в этой области [64].

Научная сущность спекания большой группы традиционной керамики на основе глиносодержащих масс, в том числе строительной керамики, особенно в условиях низкотемпературного обжига до 1100 °С, характеризуется сложной совокупностью физических, химических и физико-химических процессов, определяющих образование структуры черепка и соответственно его свойства. При этом под структурой следует понимать не только плотность и строение черепка, но и совокупность фазового состава, формирующегося на стадии спекания, включающего кристаллическую фазу, стеклофазную и газовую фазу.

На основании анализа уже проведенных исследований можно отметить, что в формировании структуры и фазового состава керамики низкотемпературного спекания, основным сырьевым материалом является глинистое сырьё. По фазовому составу классифицируется большинство видов строительной керамики – кирпич, черепица, фаянсовые изделия, где решающую роль играют процессы твердофазового спекания. Происходящие при этом процессы с дегидратированным глинистым веществом при повышении температуры увеличивают количество образующейся стеклофазы. Выявление физико-химической сущности процессов спекания в массах на основе глинистого сырья различного химико-минералогического состава, некондиционных и техногенных материалов, а также способов интенсификации этих процессов, от которых в конечном итоге будет зависеть фазовый состав и структура керамического черепка, представляет большой научный и практический интерес.

Для производства керамики используют природные и искусственные сырьевые материалы. В зависимости от основной функции в керамических массах их можно разделить на три основные группы: пластичные, отошающие и плавни. В особую группу выделяют технологические добавки, придающие те или иные свойства керамическим массам или готовым изделиям. К пластичным материалам относят глины и каолины. В техническом понимании глина

представляет собой осадочную горную породу, которая во влажном состоянии легко формуется, при высыхании становится твердой и хрупкой, сохраняя приданную ей форму, а после обжига теряет восприимчивость к воздействию воды и переходит в необратимое камнеподобное состояние [65].

Глины, содержащие повышенное количество глинистых фракций, обладают более высокой связностью, и, наоборот, глины с небольшим содержанием глинистых частиц имеют малую связность. С увеличением содержания песчаных и пылевидных фракций понижается связующая способность глины. Это свойство глины имеет большое значение при формовании изделий. Связующая способность глины характеризуется возможностью связывать частицы непластичных материалов (песка, шамота и др.) и образовывать при высыхании достаточно прочное изделие заданной формы.

Усадкой называют уменьшение линейных размеров и объема при сушке образца (воздушная усадка) и обжиге (огневая усадка). Воздушная усадка происходит при испарении воды из сырца в процессе его сушки. Для различных глин линейная воздушная усадка колеблется от 2...3 до 10...12 % в зависимости от содержания тонких фракций. Огневая усадка происходит из-за того, что в процессе обжига легкоплавкие составляющие глины расплавляются, и частицы глины в местах их контакта сближаются. Огневая усадка в зависимости от состава глин бывает 2...8 %. Полная усадка равна алгебраической сумме воздушной и огневой усадок, она колеблется в пределах 5...18 %. Это свойство глин учитывают при изготовлении изделий необходимых размеров [66].

Характерным свойством глин является их способность превращаться при обжиге в камневидную массу. В начальный период повышения температуры начинает испаряться механически примешанная вода, затем выгорают органические примеси, а при нагревании до 550 °С...800 °С происходит дегидратация глинистых минералов и глина утрачивает свою пластичность. При дальнейшем повышении температуры осуществляется обжиг — начинает расплавляться некоторая легкоплавкая составная часть глины, которая,

растекаясь, обволакивает не расплавившиеся частицы глины, при охлаждении затвердевает и цементирует их. Так происходит процесс превращения глины в камневидное состояние. Частичное плавление глины и действие сил поверхностного натяжения расплавленной массы вызывают сближение ее частиц, происходит сокращение объема — огневая усадка.

Совокупность процессов усадки, уплотнения и упрочнения глины при обжиге называют спеканием глины. При дальнейшем повышении температуры масса размягчается — наступает плавление глины.

На цвет обожженных глин оказывает влияние главным образом содержание оксидов железа, которые окрашивают керамические изделия в красный цвет при наличии избытка в печи кислорода или в темно-коричневый и даже черный при недостатке кислорода. Оксиды титана вызывают синеватую окраску черепка. Для получения белого кирпича обжиг ведут в восстановительной среде (при наличии свободных СО и  $H_2$  в газах) и при определенных температурах, чтобы оксид железа перевести в закись [66].

Для регулирования пластических свойств глин, снижения усадок при сушке и обжиге, предотвращения появления в процессе тепловой обработки трещин, деформаций и получения бездефектных изделий в состав керамических масс вводят отошающие добавки: кварцевый песок, низкопластичные глинистые породы, шамот, дегидратированную глину, топливные и другие шлаки, золы ТЭС, бой и брак обожженных керамических изделий и др. В высокопластичные глины, для затворения требуется большое количество воды (до 28 %) и из-за большой усадки при сушке и обжиге (до 15 %), необходимо вводить отошающие добавки, т. е. непластичные вещества. При этом значительно уменьшается количество воды, необходимой для затворения глиняного теста, что сокращает усадку до 2-6 % [67].

Плавни вводят в состав керамических масс с целью повышения степени спекания керамической массы и понижения температуры обжига изделий, увеличения их плотности и прочности и уменьшения водопоглощения. К плавням относят материалы, которые либо сами имеют более низкую

температуру плавления, чем глина, и этим обуславливают снижение температуры ее спекания, либо образуют в процессе обжига при реакции с компонентами керамической массы легкоплавкие соединения. К первым относят полевые шпаты, пегматиты, нефелиновые сиениты и др., ко вторым — доломит, мел, магнезит и др.

Порообразующие добавки вводят для получения изделий с меньшей средней плотностью и повышенной пористостью, применяют органические и неорганические, минеральные добавки. Наиболее часто используют древесные опилки, угольную мелочь и угольный порошок, торфяную пыль и др. Применяют также вещества, выделяющие при высокой температуре обжига углекислоту, что ведет к образованию пор, например, мел, доломит, глинистый мергель (в молотом виде) и другие. Эти добавки являются комплексными, так как обладают также и свойствами отошающих добавок.

В качестве плавней в керамическом производстве применяют также растворимые соли щелочных металлов: соду, буру и др., которые предварительно спекают или сплавляют (фриттуют) с частью шихты, чем и ускоряют спекание керамических масс. В последние годы вместо полевых шпатов при изготовлении плиток и санитарно-технических изделий стали применять перлит — кислое вулканическое стекло, размягчающееся при  $980\text{ }^{\circ}\text{C}$  —  $1070\text{ }^{\circ}\text{C}$  и плавящееся при  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  —  $1320\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Доломит  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ , магнезит  $\text{MgCO}_3$ , мел  $\text{CaCO}_3$  — при обжиге диссоциируют с выделением  $\text{CO}_2$ . Образующиеся при этом оксиды  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  реагируют с компонентами керамической массы, образуя легкоплавкие соединения [67].

В зависимости от области применения керамических изделий для придания им тех или иных свойств в состав массы вводят специальные добавки. Так, для получения теплоизоляционной керамики вводят порообразующие добавки: газо- и пенообразователи, легкие пористые заполнители (например, вспученный перлит), выгорающие добавки (древесные опилки, полистирол и др.). С целью повышения пластичности массы вводят добавки

высокопластичных глин, бентонит, лигнин, ПАВ. Для предотвращения образования соляных налетов на глиняном кирпиче при использовании глин, содержащих растворимые соли, вводят виттерит-карбонат бария. Для придания декоративного вида керамических изделий и стойкости к внешним воздействиям их покрывают глазурью или ангобом. Глазурь - это стекловидное покрытие, нанесенное на изделие и закрепленное обжигом. Глазури могут быть прозрачными и непрозрачными (глухими), различного цвета. Ангобом называется нанесенный на изделие тонкий слой белой или цветной глины, образующей цветное покрытие с матовой поверхностью. Ангоб по своим свойствам должен быть близок к черепку.

1.3.1 Применение добавок природного происхождения в технологии изготовления керамического кирпича

На многих керамических заводах отсутствует сырье, пригодное в естественном виде для изготовления соответствующих изделий. Такое сырье требует введения вышеперечисленных добавок. Так, добавляя к пластичным глинам отощающие добавки до 6... 10 % (песок, шлак, шамот и др.), можно уменьшить усадку глины при сушке и обжиге. Большое влияние на связующую способность глин и их усадку оказывают фракции меньше 0,001 мм. Чем больше содержание глинистых частиц, тем выше пластичность.

Пластичность можно повысить добавлением высокопластичных глин, а также введением поверхностно-активных веществ — сульфитно-дрожжевой бражки (СДБ) и др. Понизить пластичность можно добавлением непластичных материалов, называемых отощителями, — кварцевого песка, шамота, шлака, древесных опилок, крошки угля.

Песок в качестве отощающих добавок должен быть крупнозернистым с зернами размерами 0,5-2 мм, отсеянным от включений размером более 2 мм. Тонкозернистые пылевидные пески ухудшают формовочные и сушильные свойства изделий. Лучшим для отощения является кварцевый песок с модулем крупности 2-2,5. Добавляют песок в количестве 10-25 %. Добавка большего количества песка снижает прочность и морозостойкость керамического



материала и может являться причиной "разрыхления" керамического черепка из-за модификационных превращений кварца и появления на кирпиче коротких тонких волосяных трещин.

Кварцевые пески являются одним из лучших приходных отошителей. В производстве строительной керамики применяют кварцевые пески крупностью 0,25-1 мм. Мелкие пески ухудшают сушильные свойства глин и снижают их связность, более крупный песок ухудшает внешний вид изделий — получается шероховатая поверхность. Обычно вводят 10-25 % кварцевого песка, большее количество такой добавки может привести к снижению прочности и морозостойкости изделий. При нагревании кварц претерпевает ряд полиморфных превращений. Эти превращения сопровождаются объемными изменениями, особенно значительными и опасными при больших структурных превращениях в кристаллической решетке и переходе в разноименную модификацию. В связи с этим при выборе режима обжига изделий следует учитывать необходимость температурных остановок для локализации напряжений от модификационных превращений кварца.

В технологии тонкой керамики наиболее пригодны жильный кварц и кварциты. При обжиге свыше 1000 °С кварцевые материалы реагируют с легкоплавкими соединениями в глинах, участвуя в процессе спекания керамического черепка. Растворяясь в силикатных расплавах, кварц способствует увеличению вязкости жидкой фазы и предотвращению деформаций изделия [65].

Из искусственных отошителей в производстве тонкой керамики и огнеупорных материалов наиболее часто применяют шамот, получаемый обжигом в шахтных или вращающихся печах огнеупорных и тугоплавких глин при тех же температурах, при которых обжигают изделия, с последующим измельчением до частиц размером 0,14-2 мм.

Шамот является более эффективным по технологическим свойствам отошителем, чем кварцевый песок, улучшая одновременно сушильные и обжиговые, а иногда и формовочные свойства глины. Пылевидная фракция

вредна. На заводах глиняного кирпича в качестве шамота используют порошок, получаемый помолом отходов обожженного кирпича. Однако в технологическом процессе количество таких отходов согласно нормам невелико (2-3 %). В связи с этим переработку отходов обожженного кирпича в порошок и возврат его в производство следует рассматривать как операцию, предназначенную лишь для создания "замкнутого цикла производства", при котором исключается накопление большого количества отходов, загрязняющих территорию завода. На заводах лицевого кирпича шамот готовят в специальных цехах или покупают в виде огнеупорного боя и вводят в количестве до 40 %.

Дегидратированной глиной называют глину, обожженную до температуры, при которой она необратимо теряет химически связанную воду и свойство пластичности. Степень дегидратации составляет 60-85 % и для каждой глины ее подбирают индивидуально. Практически температура дегидратации равна 700 °С -750 °С. Максимальные размеры зерен порошка должны находиться в пределах 1,5-2 мм, а содержание фракции 0,15 мм может достигать 30-40 %. Добавляют ее в количестве 30-50 %. Она, так же как и шамот, является отощителем, резко улучшает сушильные свойства высокопластичных глин и внешний вид кирпича, повышает его прочность минимально на одну марку. Введение в шихту дегидратированной глины температура обжига кирпича должна быть повышена на 30-50.

Отходы керамзитового и аглопоритового производства. Уносы пылеосадительных камер керамзитообжигательных вращающихся печей и возврат аглопоритового производства представляют собой глину различной степени дегидратации. Заводы стеновой керамики, имеющие керамзитовые или аглопоритовые цеха, с успехом используют эти материалы в качестве отощителей. Максимальная величина зерен 2 мм. Циклонная пыль не пригодна.

Гранулированный шлак является мелкозернистым материалом, почти не содержит пылевидной фракции, не требует помола и поэтому является в производственном отношении очень удобным отощителем. В некоторых случаях он требует лишь просева для отделения зерен крупнее 2 мм.

Экономически его использование наиболее эффективно кирпичными заводами, расположенными в районах размещения металлургических комбинатов.

Выгорающие добавки полностью или частично выгорают при обжиге керамических изделий. В производстве стеновой керамики к таким добавкам относятся древесные опилки, различные виды каменных углей, отходы углеобогачительных фабрик, золы ТЭС и лигнин.

Древесные опилки вводят для улучшения сушильных свойств полуфабриката - сырца. Являясь длинноволокнистым материалом в сравнении с величиной зерен глинистых частиц, они как бы армируют керамическую массу, повышая ее сопротивление разрыву, а вместе с тем и трещиностойкость в сушке. В обжиге опилки выгорают, оставляя в черепке относительно крупные поры, увеличивающие водопоглощение кирпича и снижая его морозостойкость. При изготовлении кирпича обычно добавляют 8-28 % опилок по объему. Наиболее эффективно повышают трещиностойкость кирпича опилки продольной резки. Их необходимо просеивать через грохот с отверстиями размером не более 8x8 мм [68].

Антрацит, коксикотоющие каменные угли добавляют в глину в количестве 60-80 % от расхода топлива на обжиг, что составляет 2-2,5 % объема глины. В таких количествах каменный уголь не оказывает существенного влияния на пористость кирпича. Основное назначение добавки каменного угля - создать восстановительную среду в толще обжигаемого материала. Благодаря этому железистые оксиды из окисного состояния переходят в закисные, обладающие большой реакционной способностью, интенсивно образуют железистые расплавы и таким образом интенсифицируют процесс спекания, упрочнение керамического черепка. В изломе кирпича, обожженного из глины с добавкой угля, хорошо видна темно-малиновая уплотненная зона, повышающая прочность кирпича.

Бурые угли добавляют в глину с той же целью. При их использовании увеличиваются потери с химическим недожогом вследствие выделения летучих горючих веществ при температурах, ниже температуры их воспламенения. Но

зато выделение тепла и газов происходит при бурых углях более равномерно и в более широком температурном интервале, чем при антраците, благодаря чему почти не возникает опасности пережога кирпича. Размеры зерен всех видов углей не должны превышать 2 мм.

Отходы углеобогатительных фабрик. Ежегодно от углеобогатительных фабрик нашей страны поступает в отвалы отходы в виде шлама, влажность которого в отвале снижается до 10-12 %. Зольная часть этих отходов в большинстве случаев является глинистой с содержанием  $Al_2O_3$  до 16 %, а теплота сгорания отходов достигает 8400 кДж на 1 кг. Некоторые заводы с успехом используют их в качестве выгорающей добавки вместо углей, что выгодно экономически и технологически, поскольку обеспечивает более равномерное распределение горючей массы в обжигаемых изделиях.

Золы ТЭС также используют в качестве добавок в глину при производстве кирпича. Они действуют как отошители, а вследствие наличия в них механического недожога (невыгоревшего коксового остатка) так же, как и выгорающие добавки. Удельная поверхность золы колеблется в пределах 2000-3000  $см^2/г$ . Теплота сгорания зол ТЭС достигает 12500 кДж/кг. Для добавки в шихту стеновой керамики необходимо использовать золу с содержанием  $CaO+MgO$  не выше 5 %, потерями при прокальвании не менее 20 %. Добавляют ее до 15 %, а на некоторых заводах до 50 %, что позволяет снизить объемную массу до 1250  $кг/м^3$ .

Лигнин - порошок тонкодисперсный отход производства древесного спирта. Он действует не только как выгорающая, но и как пластифицирующая добавка, улучшающая сушильные и формовочные свойства глиняной массы. Лигнин вводят в количестве 4-15 %, комбинируя с другими выгорающими порошками (опилки, уголь).

Пластифицирующими добавками являются высокопластичные глины, бентониты и сульфитно-спиртовая барда. Высокопластичные глины содержат более 60 % частиц размером менее 1 мк., что позволяет увеличить растяжимость глины и тем самым улучшить ее формовочные и сушильные

свойства. Bentonиты - высокодисперсные глинистые породы с преобладающим содержанием монтмориллонитовых минералов. Фракция с зернами размером менее 1 мк. достигает в них 85 %. Они действуют аналогично высокопластичным глинам, но в более сильной степени. Bentonит добавляют до 3 % по массе абсолютно сухого вещества. Высокопластичные глины и bentониты вводят в виде шликера с влажностью 40-50 %.

Сульфитно-спиртовая барда - отход целлюлозного производства. Ее добавляют к тощим суглинкам в виде слабо концентрированных растворов в количестве 0,3-0,5 % в расчете на сухое вещество. Способствует более равномерному распределению влаги и твердых добавок в сырце и снижению сопротивляемости, сдвиговым усилиям (снижению "жесткости") керамической массы. В результате улучшаются сушильные и формовочные свойства изделий, почти в 3 раза повышается прочность высушенного сырца и как минимум на марку возрастает прочность обожженных изделий.

Полевошпатные породы обеспечивают появление в керамических массах расплава стекловидной фазы, необходимой для спекания черепка. Эта фаза растворяет кремнеземистые компоненты керамической массы, придает изделиям при обжиге стойкость к деформациям и способствует образованию новых кристаллических фаз из расплава, в том числе муллита  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ , повышающего прочность изделий. Наиболее ценным сырьем, применяемым в качестве плавней, обеспечивающим высокую степень спекания и минимальные деформации изделий, является калиевый голевой шпат (ортоклаз, микроклин)  $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ . Его особенность заключается в большой вязкости при высоких температурах и незначительном понижении ее с повышением температуры. Полное расплавление его происходит при  $1510\text{ }^\circ\text{C}$ - $1530\text{ }^\circ\text{C}$ . Натриевый полевой шпат (альбит)  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ —по сравнению с калиевым менее качественное сырье. Он имеет значительно меньшую вязкость при высоких температурах, более низкую температуру плавления ( $1120\text{ }^\circ\text{C}$  -  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ), меньший интервал вязкого состояния, что обуславливает склонность обжигаемых изделий к деформациям. Полевые шпаты в чистом виде редко встречаются в природе. В

связи с этим широко применяют горные породы, содержащие твердые растворы калиевого и натриевого полевого шпата: пегматиты, нефелиновые сиениты и др. [65].

1.3.2 Использование техногенных отходов в производстве керамического кирпича.

Производство керамических изделий связано со значительным расходом природных ресурсов. Уменьшить их расход и тем самым способствовать охране природы можно, заменяя такие материалы различным техногенным сырьем и отходами промышленного производства [67].

Одним из важных направлений развития промышленности строительной керамики является расширение номенклатуры, повышение качества выпускаемых изделий при максимальном использовании местного сырья и совершенствование технологии и оборудования [69–70].

Максимально полное использование всех добываемых природных компонентов, а также - созданных и накопленных человеком, становится всё более актуальным и является важнейшим направлением в их использовании в результате разработки безотходных технологий.

Известные зарубежные и российские технологии переработки техногенного сырья позволяют извлекать из него полезные элементы и изготавливать нужные материалы. При этом затраты на производство работ будут существенно ниже, чем при получении тех же веществ из природных запасов. Во многих странах существует и развивается безотходное производство, позволяющее сокращать добычу и импорт необходимых продуктов и сохранять окружающую среду [71].

В России имеется, по оценкам, около 100 млрд. т складированного техногенного минерального сырья [72]. Только за вторую половину прошлого века объём пород при вскрышных работах, связанных с добычей угля, увеличился в 25 раз [73]. Увеличение глубины открытых карьеров при разработке ископаемых приводит к росту объёма пустых пород. Отвалы при добыче угля и руды в районе российских месторождений занимали на начало

века более 2 тыс. км<sup>2</sup>. Стоимость формирования таких отвалов составляет до 2,5 млрд. долларов в год. Под аналогичными полигонами, шламонакопителями и хвостохранилищами занято свыше 3 тыс. км<sup>2</sup> [74].

Основное направление ресурсосбережения в производстве строительной керамики – это использование совместно с природным сырьем техногенных продуктов, которые представляют собой промышленные отходы различных отраслей промышленности, например углeperерабатывающей, металлургической и др. Комплексное использование природного сырья и техногенных продуктов позволит увеличить выпуск продукции на 25-30 %. Экономический эффект, получаемый при утилизации техногенных продуктов, во многом обусловлен тем, что для вовлечения их в переработку не требуется затрат на добычу сырья. В настоящее время в мире насчитывается более 1000 наименований техногенных продуктов, перспективных для применения в качестве вторичного сырья. Из этого количества 780 наименований включены в различные банки данных как предмет использования, однако лишь 60 из них утилизируются [75].

Все отходы промышленности можно разделить на две группы: минеральные (неорганические) и органические. Наибольшее значение для производства строительных материалов имеют минеральные продукты, которые составляют большую часть всех отходов, производимых добывающими и перерабатывающими отраслями промышленности. Эти продукты в большей мере изучены, чем органические.

П. И. Боженков [76] предложил классифицировать побочные промышленные продукты в момент выделения их из основного технологического процесса на три класса. Классификация побочных промышленных продуктов, представлена на рисунке 1.9.

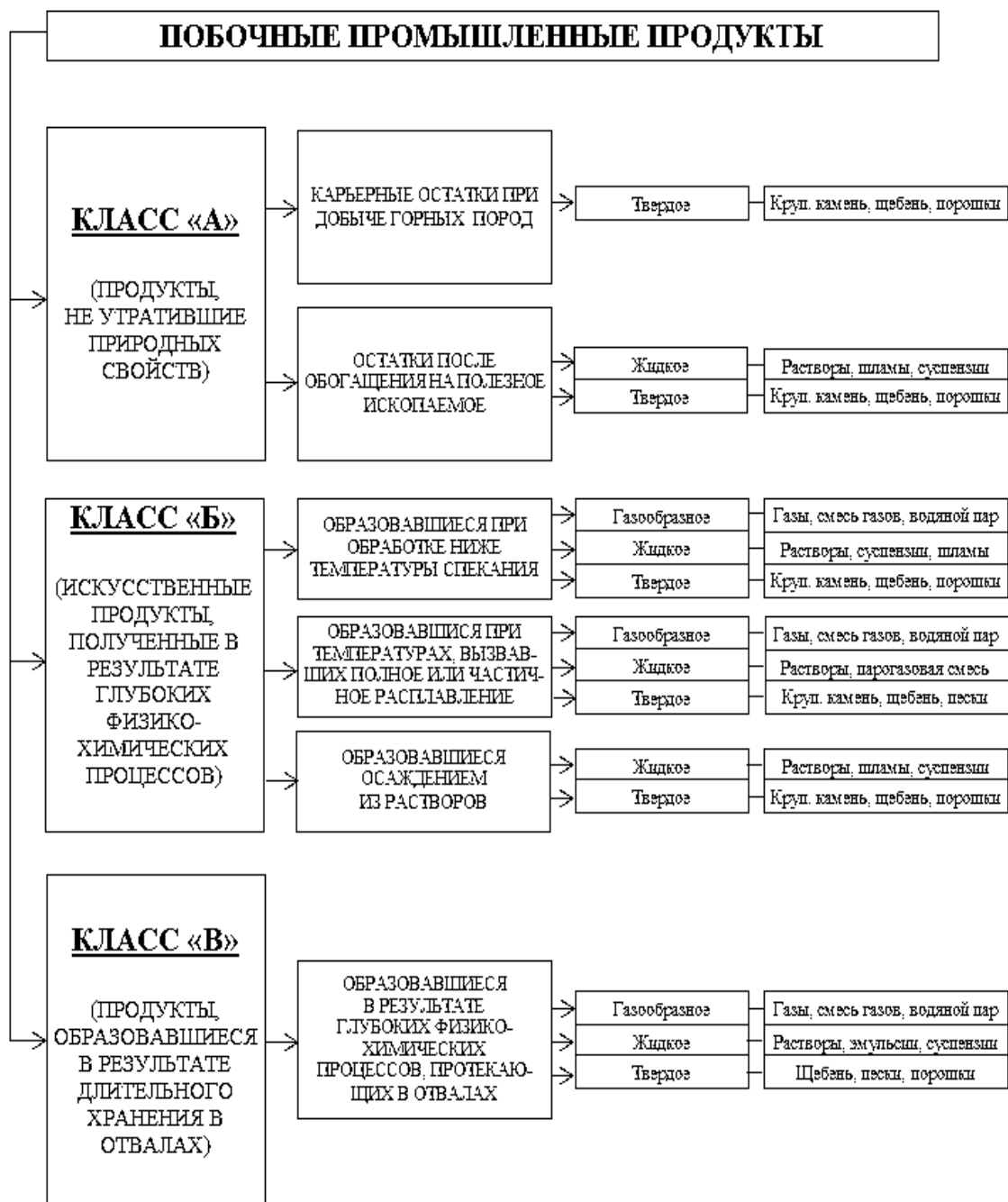


Рисунок 1.9 - Классификация побочных промышленных продуктов

В производстве строительной керамики используется значительное количество не возобновляемых природных ресурсов - глин. Одним из путей развития науки в производстве строительных материалов является исследование возможности изготовления рядовых материалов с использованием техногенных отходов. Использование отходов угледобычи (техногенного сырья) в составе шихты для производства керамических изделий



обеспечивает рациональное использование топлива, способствует внедрению ресурсосберегающих технологий на предприятиях по производству строительных материалов. Однако развитие науки по выявлению новых источников сырья должно идти с учетом безопасности, надежности, технической, экологической и экономической сторон проблемы, что имеет особую актуальность.

Техногенное сырьё имеет более высокую экономическую ценность, чем природное сырьё и является одним из важнейших резервов увеличения ресурсов России без значительных капиталовложений на их разработку. Переработка техногенного сырья повысит прибыль и рентабельность предприятий в добывающей и перерабатывающей промышленности.

В современных условиях расширяется применение разнородных, в том числе и грубозернистых отходов промышленности в массах для изготовления строительной керамики [77]. Обычно эти виды сырья используются в смеси с глинами и глиносодержащими породами, которые являются связкой между частицами и зёрнами непластичных компонентов, образуя оболочки вокруг них.

В качестве отходов рассматривается горелая формовочная земля и кварц-полевошпатный «сорский» песок. Основным химическим компонентом данных отходов является свободный кремнезем  $\text{SiO}_2$ , содержание которого в горелой земле и сорских «хвостах» составляет в пределах от 90 до 65 масс %, а также были разработаны составы керамических масс, содержащие от 10 до 60 масс % кварцсодержащих отходов. Обожженные готовые изделия обладают высокими физико-механическими характеристиками и малыми показателями усадки после спекания. Данная модель композиционного керамического материала обладает более плотной упаковкой за счет оптимизации кварцевого скелета на основе техногенных продуктов.

Наряду с минеральным техногенным сырьём представляют интерес и техногенные органические материалы. Специфика России состоит в концентрации предприятий нефтеперерабатывающей промышленности, в результате

деятельности которых и образуется большая доля техногенных отходов. Данные продукты можно использовать как вторичное сырье, и они накапливаются в виде отходов. Из отходов нефтеперерабатывающей промышленности для производства строительных материалов особый интерес представляют: нефтешламы, нефте-грязь, кислые гудроны и др.

Нефтешламы – отходы нефтепереработки – накапливаются в шламонакопителях в течение многих лет и представляют собой сложные смеси нефтепродуктов (30...50 %), воды (40...50 %), растворенных и взвешенных веществ, различных механических примесей (13...22 %).

Образование нефтешлама вызвано попаданием в систему водоочистки механических примесей, образующихся вследствие коррозии оборудования. Механические примеси обволакиваются нефтепродуктами и образуют нефтяной шлам, который выпадает в осадок на очистных сооружениях и в системах оборотного водоснабжения. Установлено, что на 1 тонну перерабатываемой нефти образуется 0,005...0,007 т нефтешлама [78]. Длительное их хранение обуславливает неоднородность по глубине накопления. В накопителе образуется три слоя: верхний – трудноразделимая эмульсия нефтепродуктов с водой, содержащая механических примесей до 5 %; средний – вода, загрязненная нефтепродуктами; нижний (донный ил) – состоит из твердой фазы (70 %), пропитанной нефтепродуктами (5...10 %) и водой (25 %). Нефтегрязь образуется при очистке нефтяных резервуаров.

Практика XX века показывает, что применение нефтеотходов делает возможным не только сокращение расхода традиционного сырья - битума [79] и нефти [80], но и позволяет получать строительные материалы с более высокими физико-механическими свойствами [81].

В настоящее время, как и раньше, более 40 % стен возводится из кирпича, поэтому заинтересованность в его модификации, в том числе путем использования техногенных отходов в производстве строительной керамики, остаётся на высоком уровне.

На сегодня уже имеются разработанные составы с использованием нефтеотходов. Так состав [82], позволяет повысить механическую прочность, морозостойкость и открытую пористость кирпича. Такой состав представляет собой сырьевую смесь на основе глины с введением 13-15 % выгорающей добавки, которой служит смесь из нефтешлама и древесных опилок и в соотношении 3,5:1 при влажности нефтешлама 3-10 %.

Интересные результаты были получены в работе [83] где было доказано, что буровые шламы могут являться сырьем для производства керамических материалов различного назначения. Установлено, что при оплавлении поверхности керамического кирпича источником низкотемпературной плазмы можно получать облицовочные строительные керамические материалы с различной цветовой гаммой. При этом стоит отметить результаты испытаний, которые показали, что по фактическим значениям удельной активности естественных радионуклидов производственно-технологические отходы бурения относятся к 1 классу материалов. Отходы можно применить во всех видах строительства без ограничений.

Разработка составов для получения кирпича полусухого прессования с применением отходов бурового шлама была произведена в Волгоградском государственном архитектурно-строительном университете [84]. В работе произведен предварительный анализ фазового, гранулометрического и компонентного состава бурового шлама, извлеченного из сухопутной скважины в районе Астраханской области. Было установлено, что около 80 % бурового шлама составляют глины, в небольших количествах известь содержащие, металлические и другие органоминеральные компоненты. Разработка составов проводилась в соответствии с техническими требованиями ГОСТ: 4.210, 7484, 7025, 530. Исследуемые отходы бурового шлама представляют собой минеральные вещества от светло-коричневого до тёмно-коричневого цвета.

Продукты высокодисперсные, высокопластичные, имеют слоистую структуру с пластинчатыми включениями органических компонентов.

Влажность бурового шлама при извлечении составляла 55-60 %. Исследуемый буровой шлам содержит:  $\text{SiO}_2$  - 52,3 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 14,5 %,  $\text{CaO}$  - 3,7 %,  $\text{MgO}$  - 2,3 %,  $\text{K}_2\text{O}$  - 2,2 %,  $\text{Na}_2\text{O}$  - 0,8 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 7,5 % и др. При этом были определены основные физико-технические свойства бурового шлама: насыпная плотность в рыхлом состоянии:  $1,15 \text{ г/ см}^3$ ; насыпная плотность в уплотненном состоянии:  $1,32\text{-}1,34 \text{ г/ см}^3$ ; коэффициент уплотнения: 1,2; коэффициент усушки: 1,1; огневая усадка при температуре  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  -  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  соответственно: 8,7-14,3 %. В результате определения химического и компонентного состава бурового шлама установлена возможность его использования для производства кирпича полусухого прессования марок: 50, 75, 100.

В дальнейшем эта работа нашла свое продолжение по применению бурового шлама в полнотелом керамическом кирпиче с щелевидными пустотами. Предложенная конструкция кирпича [85] показала его высокую энергоэффективность. В ходе теплотехнического расчета ограждающей конструкции, было отмечено повышение термического сопротивления стены в 1,7 раз по сравнению с аналогичной конструкцией из полнотелого керамического кирпича.

Анализируя научные источники, можно сделать вывод о том, что нефтешламы в производстве стеновой керамики применяются точечно и их влияние на свойства и структуру строительной керамики изучено недостаточно в полном объеме. В последнее время все большую популярность приобретает использование различных модифицирующих добавок при полусухом способе прессования. В качестве таких добавок могут выступать ускорители схватывания, загустители, пластификаторы, гидрофобизаторы, поверхностно-активные вещества, которыми могут служить и отходы производств, такие, как кальцийсодержащие отходы производства минеральных удобрений, отходы производства химического волокна, побочный продукт солянокислотного разложения хвостов обогащения вермикулитовых руд и прочие [86-88].

В работах [89,90] были проведены исследования по обоснованию возможности получения строительных керамических материалов на основе

техногенного сырья Мурманской области методом жидкостного спекания и выбран оптимальный состав керамических масс, мас. %: отходы обогащения апатит-нефелиновых руд - 40; медно-никелевых руд - 40; отходы обогащения железных руд - 20. Изучено распределения пор по размерам в керамическом материалертутной порометрии (РП) изучено поровое пространство методом керамического материала на основе отходов обогащения без введения добавок ( $t_{\text{обж}}=1000$  °С). Установлено, что средний диаметр пор составляет 1.4 мкм. Такие поры считаются опасными, так как в них капиллярное давление достаточно для удерживания воды, что может приводить к разрушению материала. Долговечность керамического материала оценивалось по показателю морозостойкости. Образцы выдержали без потери массы и без видимых повреждений 13 циклов. По прочности керамический материал соответствует марке 250 (28.6 МПа). С целью создания пористой структуры и улучшения технологических свойств изделий в полидисперсную систему вводили добавку в виде карбонатита (от 2 до 10 мас.%). Средний диаметр пор для данного образца составляет 1.1 мкм, что также не соответствует оптимальному соотношению опасных (от 1 до 200 мкм) и безопасных (менее 1 мкм) пор. Морозостойкость образцов с введением карбонатита (2 мас.%) составила 19 циклов. По показателю прочности материал отвечает марке 100 (12.3 МПа). Таким образом, в результате исследования влияния вводимых добавок на свойства керамических материалов на основе отходов обогащения руд Мурманской области установлено, что наиболее эффективным способом улучшения технологических свойств изделий является создание тонкослойного водонерастворимого покрытия в керамическом материале. Методами РП и СЭМ получена качественная и количественная оценка распределения пор по размерам в керамическом материале [91].

Одним из эффективных методов повышения качества лицевого керамических изделий является разработка новой технологии с использованием композиционной керамической массы путем введения механоактивированных добавок. Цель исследования - установить возможность получения

высококачественного и керамического кирпича на основе лессовидных суглинков Западно-Казахстанской области путем введения эффективных механоактивированных добавок и использования новых и технологических решений. Основной компонент - суглинок Чаганского месторождения, в качестве основного сырья механоактивированной композиционной добавки был использован вагранный шлак ТОО «КазАрмопром» (г. Уральск). Анализ изменения исследуемых свойств образцов от содержания композиционной добавки позволил оптимизировать составы керамической массы. За оптимальные составы керамической композиции принимали смеси, обладающие высокими показателями исследуемых свойств. Этим требованиям соответствуют составы керамической массы, находящиеся в области, ограниченной следующими предельными концентрациями компонентов, мас %: лессовидный суглинок 80,0–85,0; механоактивированная композиционная добавка 15,0–20,0. Как показывают результаты исследования, с повышением содержания механоактивированного шлака и угля за счет уменьшения содержания лессовидного суглинка наблюдается увеличение прочности при сжатии и изгибе, а также морозостойкости. Показатели физико-механических свойств испытанных образцов соответствуют требованиям ГОСТ 530–2007 для лицевой стеновой керамики. Разработанная технология и составы керамических масс на основе лессовидных суглинков, модифицированных механоактивированными композиционными добавками, позволяют повысить прочность кирпича, снизить среднюю плотность за счет увеличения микропористости, сократить продолжительность обжига и экономить топливо на 30–35 % [92].

Одним из экономически выгодных направлений использования техногенных отходов промышленности является получение на их основе керамического кирпича с эксплуатационными свойствами, соответствующими требованиями действующих стандартов. Физико-механические свойства получаемых строительных материалов в значительной степени зависят от дисперсности сырьевых компонентов. Высокодисперсные частицы обладают

большой реакционной способностью. Поэтому важно знать размер частиц, поскольку от него зависит в дальнейшем структура и свойства материала. Следовательно, необходимо исследовать низкокачественное суглинистое сырье и техногенные отходы промышленности с целью их совместного применения в технологии строительных материалов, используя седиментационный анализ исследуемых материалов. В ходе исследования авторы [93] подвергли анализу следующие материалы: Новоалександровский суглинок, отходы обогащения Иршанского горнообогатительного комбината, шлама Николаевского глиноземного завода, шлама Запорожского алюминиевого комбината, шлама им. К. Либкнехта, а также отходов Павлоградской Центральной Обоганительной Фабрике. Шламы образуются при переработке бокситов щелочным способом Байера. В результате проведенных исследований были сделаны следующие выводы: исследуемые техногенные отходы промышленности обладают высокой дисперсностью и будут обеспечивать повышение реакционной способности при совместном применении с низкосортным суглинистым сырьем.

Авторами исследования [94] в качестве основных сырьевых компонентов и добавок использовалось следующее сырье природного и техногенного происхождения: суглинок Новоалександровский; шлам Николаевского глиноземного завода, который является отходом, образующимся при переработке бокситов на глинозем по способу Байера; шлам отвальный бокситовый, образующийся при переработке бокситов на глинозем по комбинированному способу Байер-спекания, шлам, отобранный по берегам шламохранилища Запорожского алюминиевого комбината и завода имени Карла Либкнехта, а также ил Центральной станции аэрации и отходы обогащения ильменитовой руды. Полученные результаты доказывают, что применение шлама в сочетании с илом, в составе керамической массы позволяет снизить температуру спекания и расширить сырьевую базу, а также уменьшит расход энергии. Исследования проводились с различным

содержанием шлама: контрольный (без добавки шлама), 5, 10 и 15 % шлама от суглинка.

Добавление 10 % шлама приводит к снижению абсолютной влажности с 18,02 до 16,31 % и относительной – с 22,02 до 19,48 %. Также при введении шлама снижаются показатели влажности, соответствующие границы текучести и раскатывания. Число пластичности снижается при введении 10 % шлама с 12,57 до 5,65, а также снижается воздушная усадка с 3,59 до 1,63 %. Введение в керамическую массу шлама за счет содержания в нем щелочных оксидов приводит к снижению температуры спекания с 1000 °С до 950 °С, а также к снижению воздушной (с 3,59 до 1,63 %), общей и огневой усадки. Следовательно, использование шлама и ила в сырьевой смеси при производстве керамического кирпича позволит повысить физико-механические свойства кирпича, снизить температуру обжига и, соответственно, энергетические затраты на обжиг.

Исследованиями С. Ж. Сайбулатова установлено, что появление первичного щелочно-железистого расплава в локально уплотненных участках при спекании золокерамики происходит при температурах до 850 °С. При более высоких температурах (850 °С -1050 °С) происходит увеличение количества жидкой фазы, способствующей началу кристаллизации упрочняющего керамический черепок муллита [95].

Использование отходов угледобычи (техногенного сырья) в составе шихты для производства керамических изделий обеспечивает рациональное использование топлива, способствует внедрению ресурсосберегающих технологий на предприятиях по производству строительных материалов. Развитие науки по выявлению новых источников сырья должно быть направлено на безопасность, надежность, техническую, экологическую и экономическую составляющую изучения существующих проблем, что имеет особую актуальность [96].

Отходы угледобычи (терриконики) представляют собой отвалы пустых пород, извлеченных при подземной разработке месторождений угля.



Терриконики, образовавшиеся в процессе угледобычи, формируют высокую экологическую нагрузку на окружающую среду в районах их размещения и под них отводятся значительные территории [97].

Первоначальный черный цвет терриконики под воздействием физико-химических процессов переходит в буро-красный цвет. Подобное изменение цвета и дало общепринятые названия двум разновидностям отвальных отходов угледобычи: «черный» и «красный» терриконики. Как правило, «красные» и «черные» терриконики присутствуют в отвалах в примерно одинаковых соотношениях [98].

По химическому и минералогическому составу терриконики близки к глинам, что определяет возможность их применения для производства строительной керамики. Известно, что часть терриконики в процессе старения подвергается самовозгоранию. При этом выгорают угольные частицы, количество которых достигает 30 % в пересчете на весь объем терриконики [99].

Авторы [100] выявили, что «красные» терриконики представляют собой продукты обжига и соответствуют по составу метакаолиниту в виде сланцеватого материала, что позволило им использовать его в качестве отошающего компонента, снижающего усадку, пластичность и чувствительность к сушке сырьевых керамических масс, подобно кварцевому песку, шамоту или дегидратированной глине. Исследования влияния присутствия «красного» терриконики в составе сырьевой смеси на прочность образцов, подтвердили, что при температурах обжига 950 °С ...1050 °С увеличивает огневую усадку до 2,5 – 3 %, а при повышении содержания добавки от 40 до 60 % и выше снижает прочность материала до значений менее 5 МПа. Полученные результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о том, что терриконики являются эффективными добавками при производстве строительной керамики, снижающими усадку изделий и улучшающими их теплотехнические характеристики. Кроме того, при добавлении в состав сырьевых масс «черных» терриконики плотность

керамических изделий может быть снижена до 1400 кг/м<sup>3</sup> и менее. Установлены зависимости воздушной, огневой и полной усадки изделий из керамических масс с техногенным сырьем - «красным» террикоником от состава и температуры обжига. Установлено, что в составе сырьевой массы для производства строительной керамики может присутствовать до 64 % отходов угледобычи, представленных смесью «красного» и «черного» террикоников. «Черные» терриконики при добавлении в состав сырьевой смеси играют роль выгорающей добавки, а «красные» терриконики - отошителей и плавней. Вследствие этого, смесь террикоников можно отнести к комплексным модификаторам строительной керамики, выполняющих также и функцию интенсификаторов спекания.

Авторами исследования [101] проведена работа по разработке составов керамических масс с максимальным содержанием кремнеземистых отходов, а также оптимизацией фракционного состава отходов с достижением наиболее плотной упаковки керамической шихты на стадии полусухого прессования, обеспечивающей высокие физико-технические свойства готовой продукции. При этом учитывалось, что грубые кварцсодержащие массы со значительным содержанием свободного SiO<sub>2</sub> плохо прессуются и практически не спекаются в процессе обжига, поэтому их использование в керамических массах возможно лишь в совокупности с глиносодержащими породами и специальными комплексными добавками-плавнями, в качестве которого использовался стеклобой. В результате проведенных исследований были разработаны составы керамических масс, позволяющие получать керамические материалы, содержащие от 10 до 50 масс, % и более кварцсодержащих отходов с высокими физико-техническими характеристиками и малыми показателями усадки после спекания. Таким образом, была разработана модель композиционного керамического материала с наиболее плотной упаковкой за счет оптимизации кварцевого скелета на основе техногенных продуктов.

Авторами [102] изучено влияние водного раствора кислот жирных талловых омыленных (КЖТО) на свойства стеновой керамики на основе пыли

электрофильтров Братского завода ферросплавов. КЖТО являются побочным продуктом сульфатно-целлюлозного производства и представляют собой натриевые соли таловых жирных кислот, получаемых при ректификации талового масла из древесины хвойных пород. При изготовлении образцов полусухим прессованием водный раствор КЖТО составлял 23 мас.%; удельное давление прессования – 12- 20 МПа; масса сырца – 40 г, диаметр – 40 мм; температура обжига – 850 °С – 950 °С. Применение КЖТО снижает суммарное трение частиц пресс-порошка при прессовании, увеличивает коэффициент сжатия шихты, что упрочняет сырец и сокращает брак при сушке. Выявлено, что упрочнение структуры и свойств черепка сопровождается увеличением коэффициента конструктивного качества и сокращением открытой пористости. Установлено, что рациональная температура обжига предлагаемой массы – 900 °С. При этом сформированы физико-механические характеристики образцов: прочность при сжатии 22 Мпа; средняя плотность 1,36 г/см<sup>3</sup>; водопоглощение – 20 %; коэффициент размягчения – 0,7; огневая и общая усадка – 2,3 и 1,9 % соответственно.

Использованию различных промышленных и сельскохозяйственных отходов в производстве керамических строительных материалов за рубежом придается огромное значение. Об этом свидетельствует тот факт, что за период 2011–2015 гг. в журнале «ConstructionandBuildingMaterials» было опубликовано четыре обзорных статьи, посвященных этой проблеме [103–106].

В работе Л. Чжана [104] рассмотрено использование отходов для получения стеновых материалов не только по керамической технологии, но и прессованием в смеси с портландцементом и другими вяжущими, а также методом геополимеризации. При этом, классифицируя технологии, автор никак не классифицирует используемые отходы по их происхождению и свойствам. Чилийские авторы [105] предложили классификацию используемых в производстве керамических строительных материалов отходов: □ осадки бытовых или промышленных сточных вод, которые содержат, как правило, много органических веществ и значительные количества тяжелых металлов; □

золы тепловых электростанций, котельных, мусоросжигательных заводов и т.д. Состав зол зависит от происхождения топлива, технологических параметров его подготовки и сжигания, условий хранения в отвалах; □ неорганические отходы, в основном отходы горно-металлургического комплекса.

Исследователями из Литвы была показана возможность применения в керамическом производстве шлама, образующегося при очистке питьевой воды, на 70 % состоящего из аморфного  $Fe_2 O_3$  [107]. В зависимости от содержания шлама в керамической массе (исследованный диапазон 5–40 %) были получены керамические материалы различного назначения: кирпичи, блоки, плитки. Кроме того, добавка в керамическую массу шлама позволяет улучшить декоративные характеристики изделий. Для производства терракотовых керамических изделий исследователи из Марокко предлагают использовать шламы водоподготовки в количестве от 5 до 30 % в композиции с глиной [108].

В работе [109] показано, что кирпич на основе композиции глина–шлам (5 %) характеризуется улучшенными физико-механическими свойствами. С учетом высоких содержаний в шламах тяжелых металлов (Cr, Zn, Ni и др.), авторами были выполнены тесты выщелачивания полученных материалов, которые продемонстрировали, что поллютанты при обжиге переходят в устойчивые соединения в составе керамики.

Авторы [110] провели детальные исследования шлама, образующегося при переработке ильменита в титановый пигмент. Было показано, что введение в керамическую массу шлама (3– 5 %) снижает пористость и водопоглощение изделий. Это повышает их морозостойкость и снижает вероятность образования высолов. Технологические свойства новых плиток сопоставимы или даже лучше, чем у взятого за основу коммерческого образца.

В. А. Гурьевой и В. В. Прокофьевой показано влияние техногенных силикатов магния на структурно-фазовые изменения керамического камня на основе малокомпонентной шихты, состоящей из каркасообразующего непластичного компонента (магнийсодержащего техногенного сырья – дунит

Донского ГОКа, АО «ТНК «Казхром», Актюбинская область, Республика Казахстан) и связующего компонента (низкосортной глины Оренбуржья) [111].

В работе [112] показано, что кирпич на основе композиции глина–шлам (5 %) характеризуется улучшенными физико-механическими свойствами. С учетом высоких содержаний в шламах тяжелых металлов (Cr, Zn, Ni и др.), авторами были выполнены тесты выщелачивания полученных материалов, которые продемонстрировали, что поллютанты при обжиге переходят в устойчивые соединения в составе керамики.

При годовой добыче нефти в РФ в среднем - 491,4 млн. т., ежегодный объем образующихся нефтеотходов может достигать 15 млн. т., рисунок 1.10.



Рисунок 1.10 – Образование нефтешламов в год в среднем в год по регионам РФ, тыс.т.

В среднем на территории Оренбургской области в год образуется свыше 322 тыс. тонн шлама. Образование бурового шлама по нефтяным месторождениям Западного Оренбуржья, представлено на рисунке 1.11.

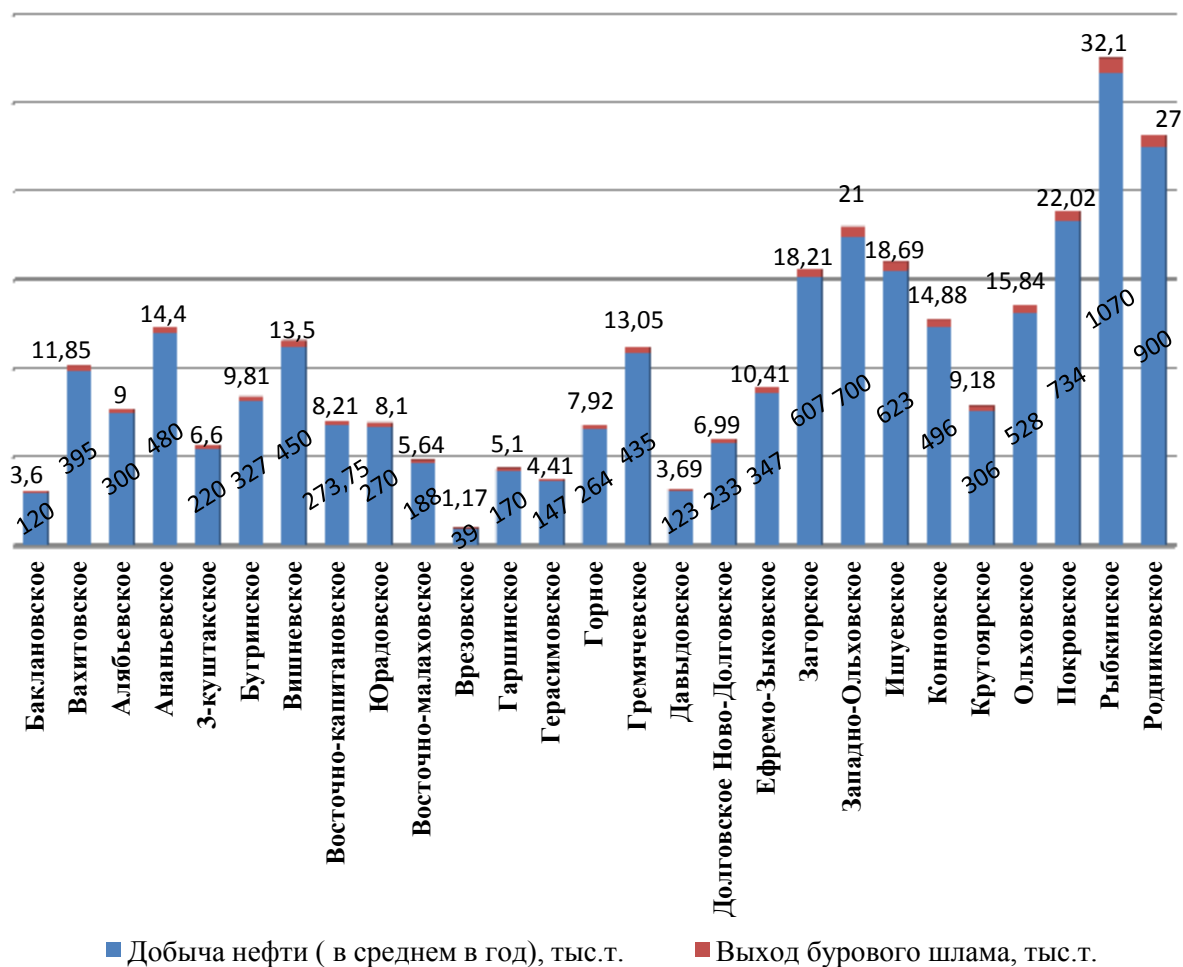


Рисунок 1.11 – Выход бурового шлама с нефтяных месторождений Западного Оренбуржья

В работе [113] керамический кирпич получен при соотношении хвосты: глина: зола-унос 84 : 10 : 6. Влажность массы составляла 12,5–15 %, давление прессования 20–25 МПа, температура обжига 980 °С –1030 °С в течение 2 часов. Прочность и водопоглощение образцов составили 20,03–22,92 МПа и 16,54–17,93 % соответственно, что соответствует китайскому стандарту GB/T5101-2003.

Таким образом, обзор зарубежных и отечественных публикаций показывает, что истощение традиционной сырьевой базы производства керамических стеновых материалов обуславливает вовлечение в производство отходов различных отраслей промышленности.

## 2 Методы исследований и исходные материалы

### 2.1 Исходное сырье

#### 2.1.1 Глина

Глины являются основным сырьем в производстве изделий строительной керамики, поэтому оценке их свойств и качества уделяется большое внимание. Оценка качества глины и ее пригодность для керамического производства в ходе нашего исследования проводилась на основании лабораторных и полужаводских испытаний. Для эксперимента использовали местное глинистое сырье Бузулукского месторождения.

В ходе эксперимента использовались стандартные методы исследований сырьевых материалов и прецизионные методы анализа структуры и свойств сырья.

Исследования глинистого сырья проводились в соответствии с ГОСТ 9169-79, определялся валовым и рациональным химическими анализами. Анализ развернутого химического состава глин Западного Оренбуржья, представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Развернутый химический состав глин

Содержание оксидов, в % на сухое вещество											
Наименование месторождения	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	п.п.п.
Бузулукское	41,71	0,23	3,92	2,10	0,01	25,6	0,37	0,18	0,94	0,12	23,05

Анализ таблицы 2.1 показывает, что глина Бузулукского месторождения по содержанию глинозема ( $Al_2O_3$ ) в пересчете на прокаленное вещество суглинок относится к группе кислого глинистого сырья; по содержанию оксидов железа ( $Fe_2O_3 < 3 \%$ ) с невысоким содержанием количества красящих карбонатных примесей; по содержанию щелочных оксидов ( $R_2O$ ) – наличие полевошпатных включений и сульфатов.

Глина характеризуется следующими показателями:

- по содержанию тонкодисперсных фракций глина является дисперсной;
- по содержанию глинозема ( $Al_2O_3 = 3,92 \%$ ) в пересчете на прокаленное вещество относятся к группе кислого глинистого сырья;
- по содержанию оксидов железа ( $Fe_2O_3 = 2,10 \%$ ) - с невысоким содержанием красящих оксидов.
- по содержанию оксида кальция ( $CaO = 25,6 \%$ ) – увеличивает усадку при обжиге и пористость, что снижает прочность и морозостойкость.

Наличие карбонатных соединений – кальцита в глине подтвердилось в ходе исследования - вскипанием при взаимодействии пробы с 10 %-м раствором соляной кислоты.

Анализируя полученный химический состав суглинка, можно с большой долей вероятности прогнозировать его минералогический состав. Низкое содержание глинозёма свидетельствует о незначительном содержании каолинита и монтмориллонита. Другие вышеуказанные оксиды показывают на наличие в глинистом сырье кальцита, магнезита, доломита, гипса, анортита, альбита и ортоклаза. Высокое содержание потерь при прокаливании (23,05 %) свидетельствует о наличии органических примесей и гидрослюдистых компонентов.

Минералогический состав глин представлен в таблице 2.2.



Таблица 2.2 – Минералогический состав глинистого сырья Бузулукского месторождения (в %, масс)

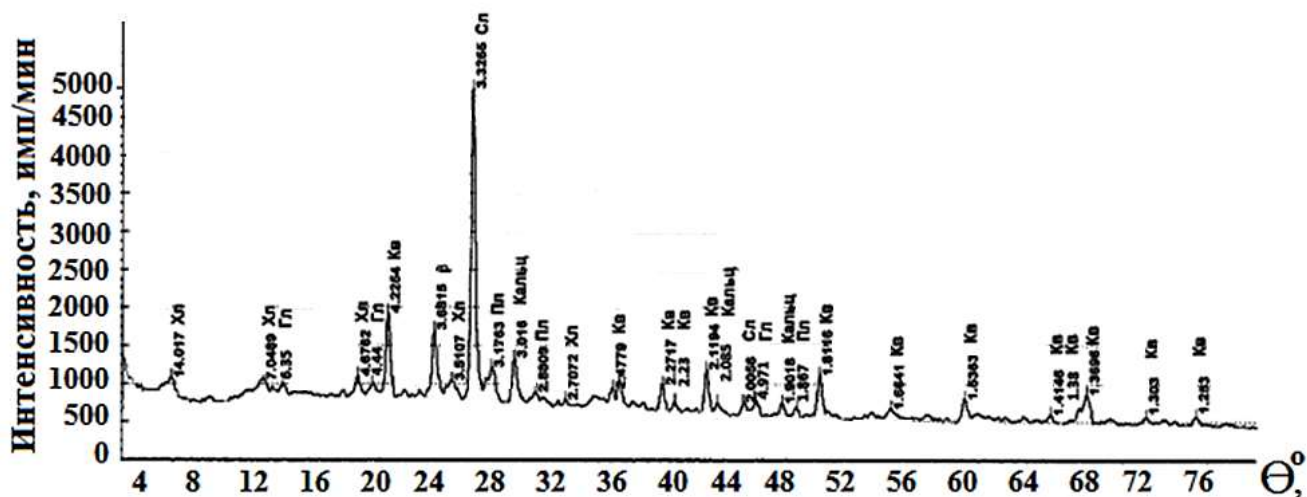
Кварц	Полевые шпаты		Слюды и гидрослюды		Карбонатные минералы	
	Альбит	Микроклин	Мусковит	Хлорит	Кальцит	Доломит
32,8	17,5	5,3	8,1	7,5	25,4	4,0

Компонентом в исследуемой глине является кварц  $[\text{SiO}_2]$ , доля которого 32,8 %, что снижает пластичность глины.

Суммарное содержание в глине полевых шпатов (альбита и микроклина) составляет 22,8 %. Микроклин характеризуется спайностью в 2-х направлениях, что облегчает помол сырья.

Определение минерального состава глинистых пород осуществлялось также методом рентгеновской дифрактометрии. Рентгенограмма изученных образцов глины Бузулукского месторождения представлена на рисунке 2.1.

Сущность метода рентгеновской дифрактометрии состоит в том, что рентгеновские лучи при входе в кристалл частично отражаются от группы параллельно расположенных плоскостей.



КВ. – кварц; КАЛЬЦ. – кальцит; СЛ. – слюда; ХЛ. – хлорит;  
 ПЛ. – полевые шпаты; ГЛ. – гидрослюды

Рисунок 2.1 – Рентгенограмма изученных образцов глины Бузулукского месторождения

Отражение лучей заметно в том случае, если между двумя соседними плоскостями  $\alpha$  длина волны рентгеновского луча  $\lambda$  укладывается целое число раз  $n$ . Это явление описывается уравнением Вульфа-Брегга, по которому при известной длине волны измеренным углом дифракция  $\vartheta$  можно определить межплоскостное расстояние  $\alpha$  в кристаллах [114, 115].

Каждое кристаллическое вещество показывает определенные линии на рентгенограмме. Дифракционная линия характеризуется межплоскостным расстоянием  $\alpha$  и интенсивностью  $J$ . Данные, представленные, на рисунке 2.1 подтверждают, результаты ранее проведенного минералогического анализа.

Дериватограмма глины Бузулукского месторождения, представлена на рисунке 2.2.

Анализируя кривые TG, DTG и DTA (рисунок 2.2) можно выделить следующие этапы:

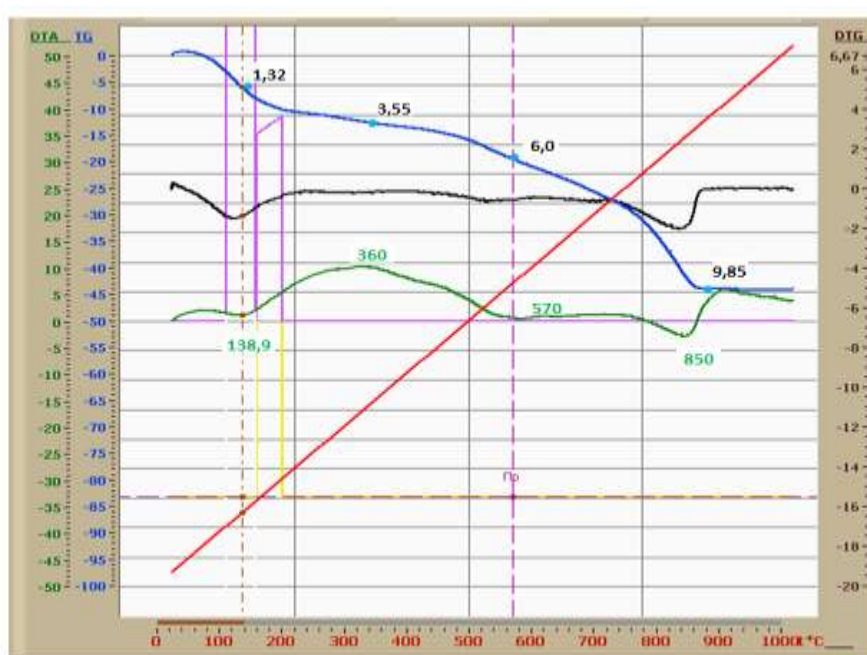
1. Первый эндоэффект (-) в интервале 100 °С ...200 °С соответствует выделению воды гидрослюдистых минералов с  $t_{max}$  138,9 °С, падение массы равно 5,95 мг (1,32 %).

2. Экзоэффект (+) в интервале температур 200 °С ...400 °С, вероятно, связан с переходом  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$  (процесс окисления).

3. Эндоэффект в интервале температур 500 °С ...600 °С с max при 570 °С – выделение гидроксильной воды гидрослюдистых минералов и выделение структурной воды хлорита, далее происходит распад решетки минералов до > 800 °С.

4. Эндоэффект при 850 °С – диссоциация кальцита ( $CaCO_3$ ).

5. Температурный интервал в диапазоне 860 °С ...1000 °С характеризуется постоянством массы.



T - температурная кривая, °С (цвет-красный);

TG- кривая изменения массы, % (цвет-синий);

DTA - кривая изменения содержания тепла, °С (цвет-зеленый);

DTG- кривая скорости изменения массы (цвет-черный)

Рисунок 2.2 – Дериватограмма глины Бузулукского месторождения

В Бузулукском месторождении глины наблюдается повышенное содержание карбонатов (кальцита и доломита) - 29,4 %, которые после диссоциации, способны взаимодействовать с минералами, образующимися в

процессе обжига изделий. Рентгенофазовый анализ глины показал, что ее можно отнести к карбонатосодержащим гидрослюдистым суглинкам с включениями кварца и полевых шпатов.

Сравнительный анализ химического и минералогического составов глины Бузулукского месторождения, показывает отсутствие глинистых минералов: каолинита и монтмориллонита. Формовочные свойства глины и ее спекаемость обеспечиваются гидрослюдами: мусковитом и хлоритом. Полевые шпаты при спекании выступают плавнем, а повышенное содержание карбонатов увеличивает пористость системы, и ухудшают спекаемость глин. Железистые соединения и магний при взаимодействии с системой  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  составляют хлорит. Свободный кварц, совместно с минералами, образующимися в процессе спекания, формирует каркас будущего керамического черепка.

Технологические свойства глин — это свойства, проявляющиеся при взаимодействии глин с водой (пластичность, связующая способность), при сушке изделий (воздушная усадка) и при их обжиге (огневая усадка, огнеупорность, спекаемость). Свойства глин характеризуют материал на разных стадиях его обработки в процессе изготовления из него керамического кирпича. Эти свойства обуславливаются процессами, происходящими в материале при затворении его водой, формовании, сушке и обжиге.

В целях эффективного анализа Бузулукского месторождения глин, проведем анализ всех имеющихся месторождений глин, находящихся на близком расстоянии от кирпичного завода.

Пластичность глин зависит от их гранулометрического и минералогического составов: чем больше глинистой фракции и чем больше монтмориллонита в составе глины, тем она пластичнее, легче формуется и тем большую усадку при сушке имеет. Гранулометрический состав глин — это распределение зерен в глинистой породе по их величине. Результаты гранулометрического состава исследуемых образцов глин при помощи ситового анализа, представлены в таблице 2.3 и на рисунке 2.3.

Таблица 2.3 – Гранулометрический состав глинистого сырья

№ сита	Остаток на сите, грамм			Остаток на сите, %		
	Бузулук	Бугуруслан	Курманаевка	Бузулук	Бугуруслан	Курманаевка
2,5	23	50	35	2,39	5,82	3,56
1,25	168	229	147	17,45	26,66	14,97
1	55	75	45	5,71	8,73	4,58
0,63	109	150	110	11,32	17,46	11,20
0,5	58	70	66	6,02	8,15	6,72
0,32	119	123	195	12,36	14,32	19,86
0,16	142	89	285	14,75	10,36	29,02
0,08	118	43	55	12,25	5,01	5,60
<0,08	171	30	44	17,76	3,49	4,48
Σ=	963	859	982	100,00	100,00	100,00

Пробные образцы просеивали через сито с отверстиями различного размера и путем взвешивания количественного содержания в порошке отдельных фракций на каждом сите определяли состав в граммах и в массовых процентах (% мас.). Для сравнительного анализа свойств глины Бузулукского месторождения было использовано глинистое сырье с Бугурусланского и Курманаевского месторождений. Сравнивая данные состава исследуемых глин в таблице 2.3 можно сделать вывод о неоднородности фракций с различных месторождений глин.

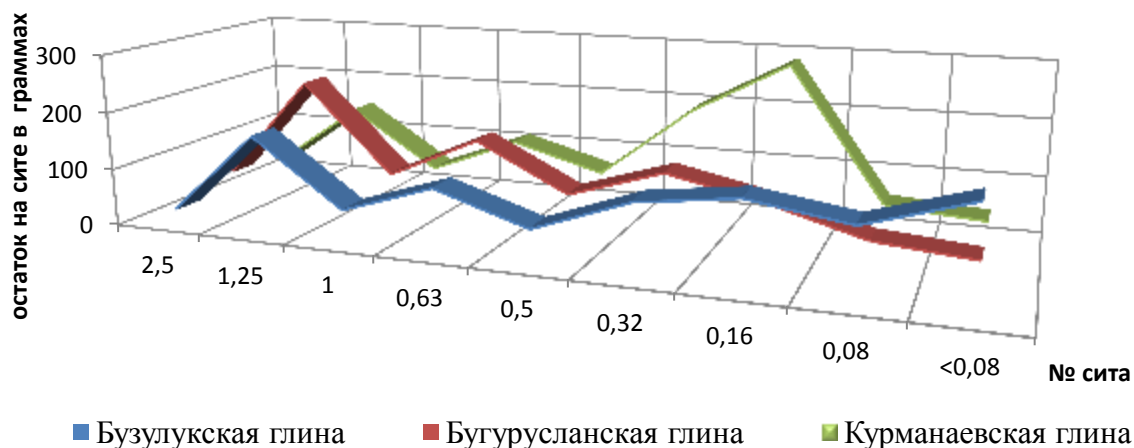


Рисунок 2.3 - Гранулометрический состав глинистых образцов

Данные гранулометрического состава глин были нанесены на тройную диаграмму Охотина, представленные на рисунках 2.4 - 2.6, по области которой установлен тип глины или суглинка. Для нахождения положения, соответствующего данной породе, состоящей из песка, глины и пыли, из точек, лежащих на сторонах треугольника и соответствующих процентному содержанию этих компонентов, проведены линии, параллельно основаниям треугольника. Результат определил породы с соответствующим составом:

Бузулукское месторождение: глина 10 %, песка 60 %, пылеватые фракции 30 %; Бугурусланское месторождение: глина 5 %, песка 38 %, пылеватые фракции 58 %; Курманаевское месторождение: глина 23 %, песка 28 %, пылеватые фракции 48 %.

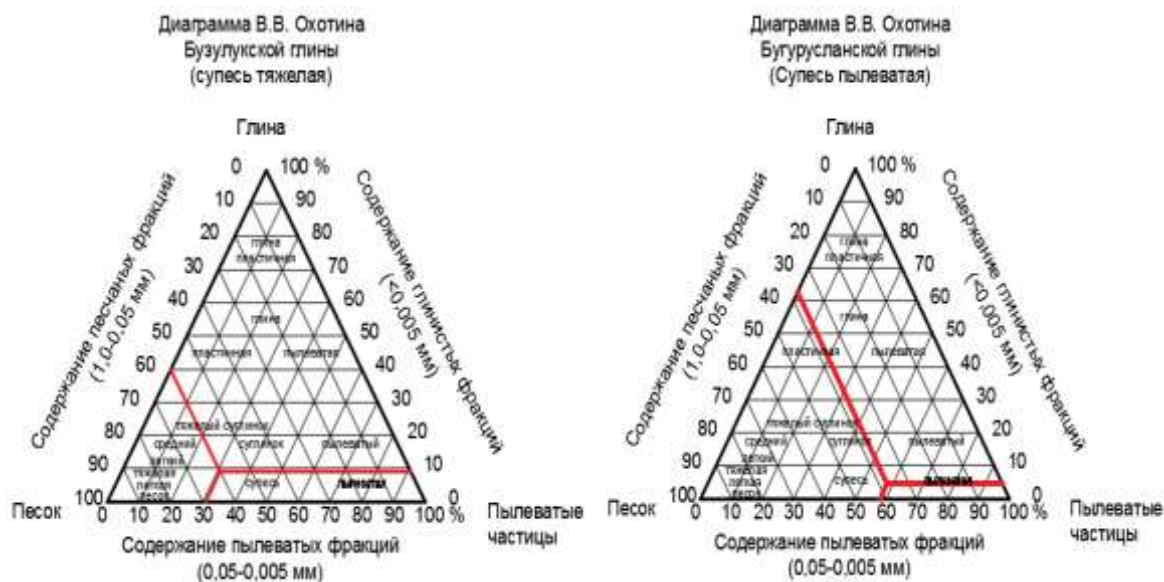


Рисунок 2.4 –2.5 - Диаграмма Охотина Бузулукская и Бугурусланская глины



Рисунок 2.6 - Диаграмма Охотина Курманаевская глина

Определение предела пластичности глин по разным образцам был проведен на приборе А. М. Васильева, таблица 2.4. Степень пластичности глин характеризует число пластичности. Число пластичности является количественной мерой пластичности глин и отражает разность влажностей между нижней границей текучести и границей раскатывания глины в жгут (ГОСТ 9169—59). Разница между (первоначальной массой образца ( $m_1$ ) и его массой после высушивания ( $m_3$ ), деленная на первоначальную массу ( $m_1$ ),

характеризует нижнюю границу текучести( $\phi_1$ ), выраженную в %.

По результатам определения пластичности, на основании данных таблицы 2.4 сделан вывод, что глины Курманаевская ( $\Pi = 24,72$ ) и Бугурусланская ( $\Pi = 16,46$ ) относятся к средне-пластичным, Бузулукская глина к классу умеренно – пластичных ( $\Pi = 10,44$ ).

Воздушной усадкой глинистого сырья называют изменение линейных размеров и объема отформованных из сырья образцов под влиянием сушки. Данные по воздушной усадке исследуемых глин представлены в таблице 2.5 и на рисунке 2.7.

Воздушная линейная усадка глин колеблется для каждого образца от 4,4 до 10,3 % в зависимости от их гранулометрического состава, увеличиваясь с повышением содержания тонкодисперсных фракций. Воздушная усадка в значительной степени влияет на трещиностойкость изделий при сушке.

С целью уменьшения усадочных напряжений и повышения трещиностойкости изделий при сушке в состав формовочной массы по традиционной технологии вводят отошители (песок, шамот, бой кирпича, опилки), ПАВ (СДБ и др.) или вакумируют глину, орошают поверхность глиняного бруса при формовании изделий влагозадерживающими составами (например, битумной эмульсией) и т. п.



Таблица 2.4 - Определение предела пластичности глин на приборе

А. М. Васильева

Наименование сырья	Масса, г						Влажность, %		Число пластичности $\Pi = \phi_1 - \phi_2$	Классификация грунтов по содержанию глинистых частиц	Наименование глинистого сырья	Необходимое количество заделочной воды $\omega_{\phi}, \%$
	Номер бюкса	Бюкса с навеской		Навески								
		Сухого бюкса	Влажной, $m_1$	Сухой, $m_2$	Влажной, $m_3$	Сухой, $m_4$	$\phi_1$	$\phi_2$				
Бузулук	1	-	25,00	20,07	10,02	8,78	24,56	14,12	10,44	Суглинок	пластичные	24,01
Бугуруслан	2	-	24,97	18,49	15,06	12,70	35,05	18,58	16,46	Суглинок	Средне пластичные	31,59
Курманаевка	3	-	24,72	16,74	16,66	13,55	47,67	22,95	24,72	Глина	пластичные	39,02

Чувствительность глин к сушке характеризует способность свежесформованного сырца, изготовленного из пластичной массы, противостоять без трещин и деформаций внутренним напряжениям, в результате удаления усадочной воды. Главным сушильным свойством глин

является коэффициент чувствительности, который определяет скорость и бездефектную сушку сырца. Известно, что причиной дефекта сырца при сушке является величина его усадки. На основании данных, полученных в ходе исследования глин с разных месторождений по методу А.Ф. Чижского, представленных на рисунке 2.8, рассчитан коэффициент чувствительности к сушке глин.

Таблица 2.5 – Определение линейной воздушной усадки

Наименование сырья	Номер образца	Расстояние между метками образца, мм		Воздушная линейная усадка, %	
		свежесформованного	сухого	для каждого образца	
Бузулукская	1	50	47,8	4,4	-
Бугурусланская	2	50	47,4	5,2	-
Курманаевская	3	50	44,85	10,3	-



Рисунок 2.7 – Линейная воздушная усадка

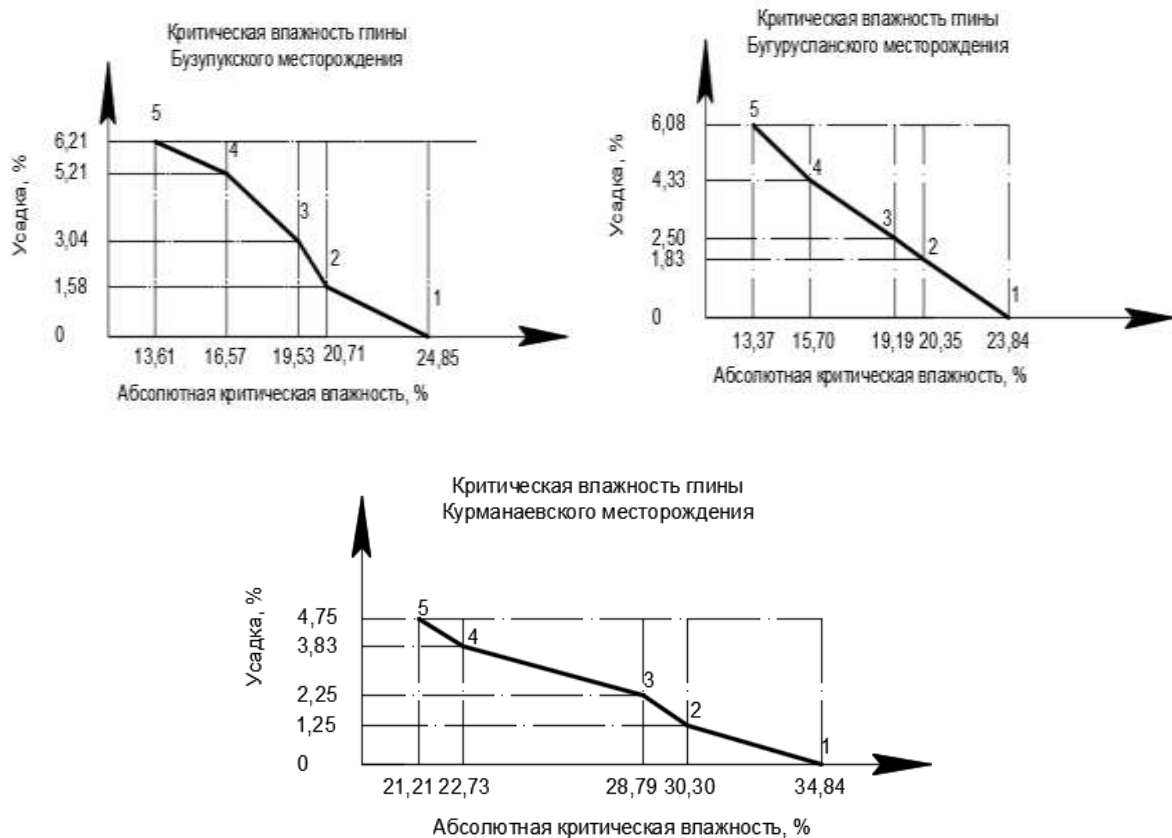


Рисунок 2.8- Чувствительность к сушке глин опытных месторождений

Следовательно, исследуемое глинистое сырье относится к глинам малочувствительным к сушке,  $K_{\text{ч}}$ : Бузулукская глина ( $K_{\text{ч}} = 0,82$ ), Бугурусланская глина ( $K_{\text{ч}} = 0,78$ ), Курманаевская глина ( $K_{\text{ч}} = 0,64$ ).

На следующей фазе этапа исследования были изучены технологические свойства исходного сырья - глины Бузулукского месторождения.

Результаты, представлены на рисунках 2.9 - 2.12.

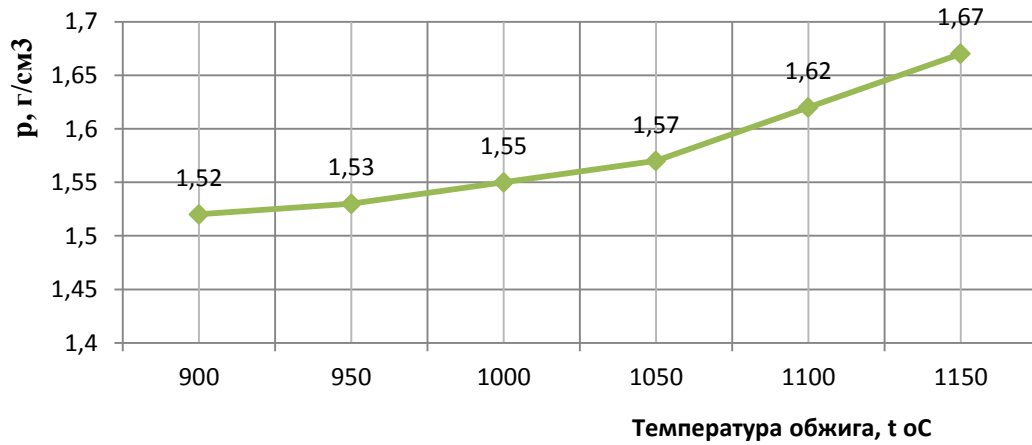


Рисунок 2.9 - Средняя плотность Бузулукской глины, г/см<sup>3</sup>

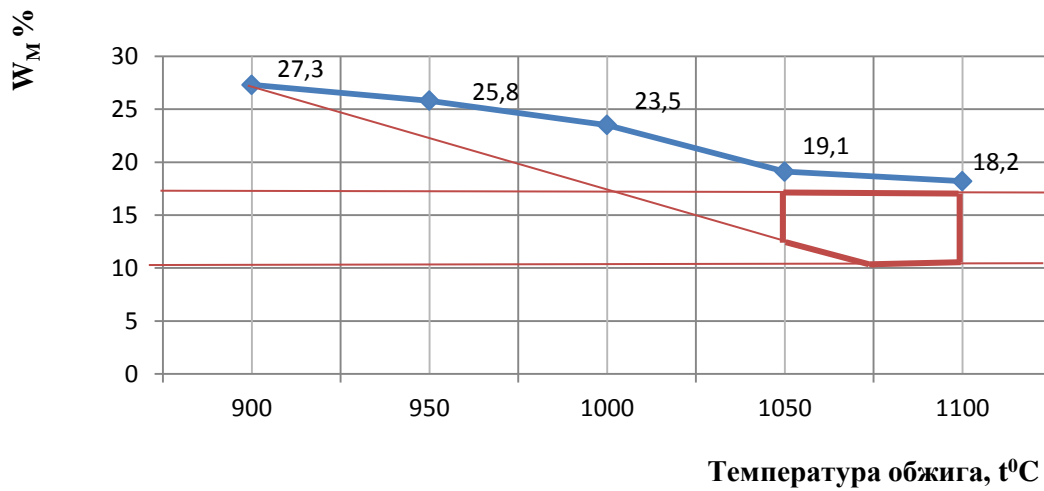


Рисунок 2.10 - Водопоглощение Бузулукской глины, %

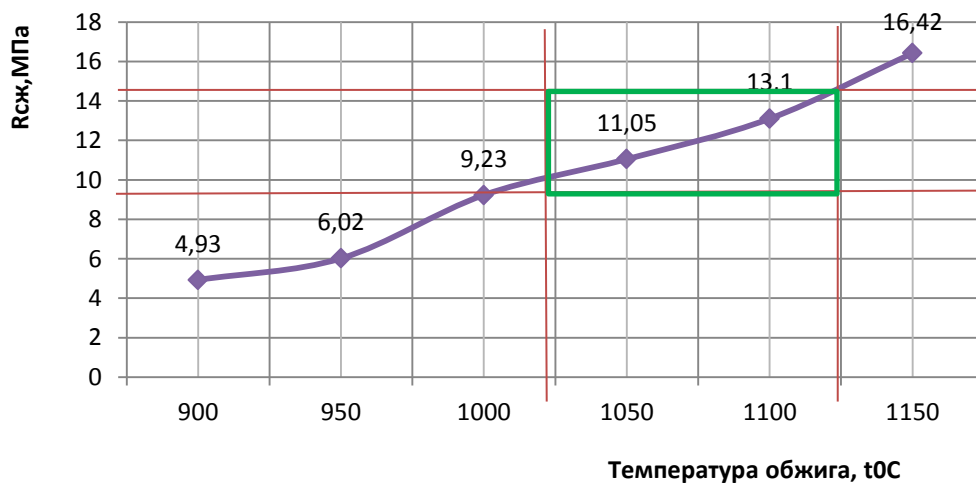


Рисунок 2.11 - Предел прочности при сжатии Бузулукской глины, МПа

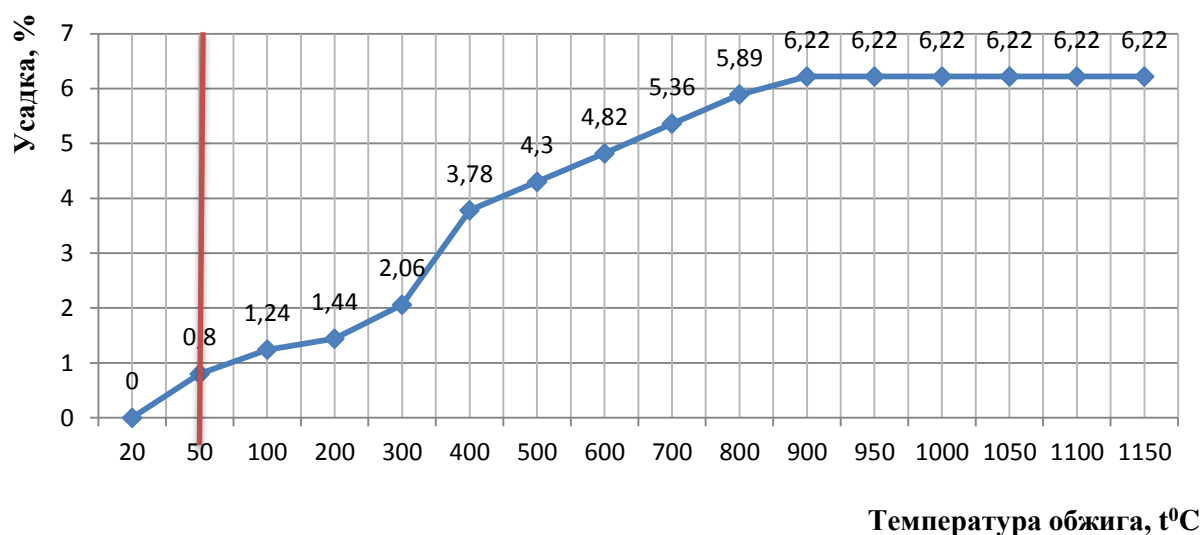


Рисунок 2.12 - Усадка Бузулукской глины

Таким образом, на основании дообжиговых и обжиговых свойств глинистого сырья можно отметить, что глина Бузулукского месторождения представляет собой смешанно-слоистые новообразования – гидрослюдисто – монтмориллонито - каолинистового типа. Особенностью глины является содержание в ней минерала цеолита, состоящего из гидратированных алюмосиликатных щелочных элементов. Структура сырья рыхлая и мелкокомковая, согласно классификации грунтов по содержанию глинистых частиц относится к суглинкам. Глинистое сырье относится к умеренно пластичным (число пластичности равно 10,44), легкоплавким (огнеупорность составляет 1050 °С), малочувствительная к сушке.

### 2.1.2 Буровой шлам

Буровые шламы содержат определенное количество бурового раствора, используемого при проводке скважин, что необходимо учитывать для экологической оценки и минералогического состава шлама.

Буровые растворы скважин с месторождений разных горизонтов представляют собой сложные минерально-органические суспензии,

содержащие функционально-значащие компоненты: глинопорошок – бентонит, барит, каустическую соду; разжижители; полимеры – СХЛС и НТФ ПАЦ, смазочную добавку СМЭК и др. Раствор имеет рН = 8-10, что замедляет коррозию обсадных труб.

Химический состав проб минерального сырья бурового шлама с месторождений разных горизонтов месторождений Западного Оренбуржья, представлен в таблице 2.6. Независимо от происхождения бурового шлама, его состав характеризуется наличием следующих окислов:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и др. Анализируя химический состав, можно предварительно судить о возможности применения шламов в тех или других композициях.

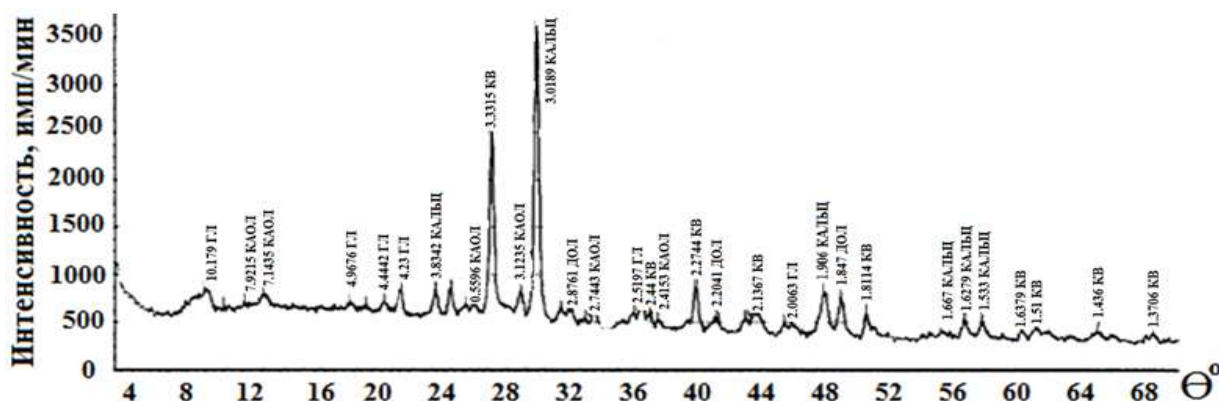
Таблица 2.6 – Химический состав проб минерального сырья бурового шлама с месторождений Западного Оренбуржья

Проба сырья	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	$\text{R}_2\text{O}$	$\Sigma$	п.п.п.
Бобровский (образец 1)	23,84	10,8	21,28	2,28	1,81	10,83	100,08	29,24
Франкийский (образец 2)	14,4	11,2	28,28	2,57	1,92	11,17	100,42	30,88
Пашийский (образец 3)	22,02	11,2	25,2	2,46	1,17	7,93	100,58	30,6
Покровский (образец 4)	6,2	3,1	42,5	1,95	2,38	8,07	100,73	36,53
Фоменский (образец 5)	54,32	7,3	10,48	2,24	0,8	9,93	100,97	15,9

Химические анализы подтверждают преимущественное содержание в буровом шламе основных минералообразующих элементов (в убывающем порядке) – кремния, алюминия, кальция, кварца, бария, гипса, железа, натрия,

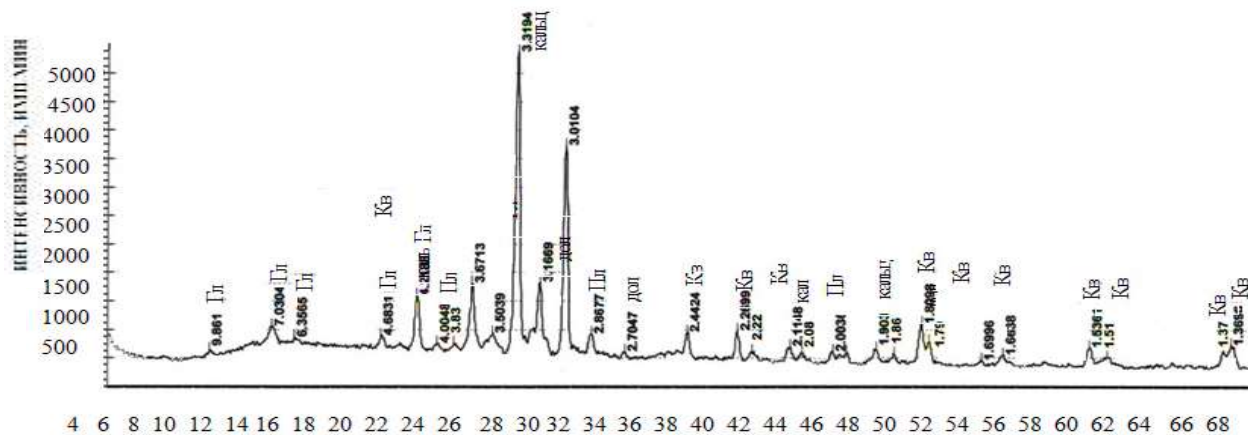
калия и соответствующих оксидов. В образцах центрифугированного шлама № 3, 4, 5 их больше, чем в образцах № 1, 2.

Для рентгенофазового анализа были отобрано все образцы бурового шлама с разных горизонтов бурения. Перед исследованиями пробы высушивали до постоянной массы. Результаты исследований представлены на рисунках 2.13 – 2.17.



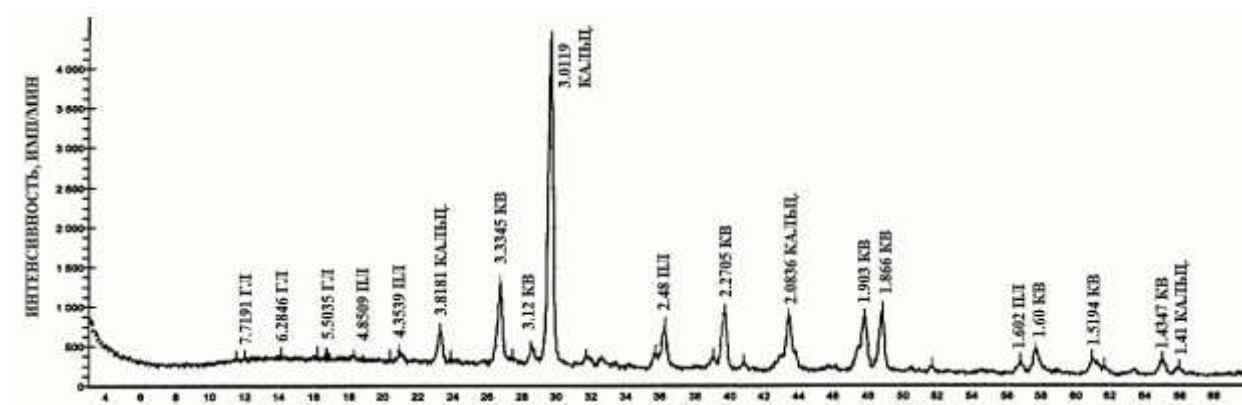
КВ. – кварц; КАОЛ. – каолинит; КАЛЫЦ. – кальцит; ДОЛ. – доломит; ГЛ. – гидрослюда

Рисунок 2.13 – Рентгенограмма бурового шлама «Пашийский горизонт» (образец №1)



КВ. – кварц; ПЛ. – полевые шпаты; ДОЛ. – доломит; КАЛЫЦ. – кальцит; ГЛ. – гидрослюда

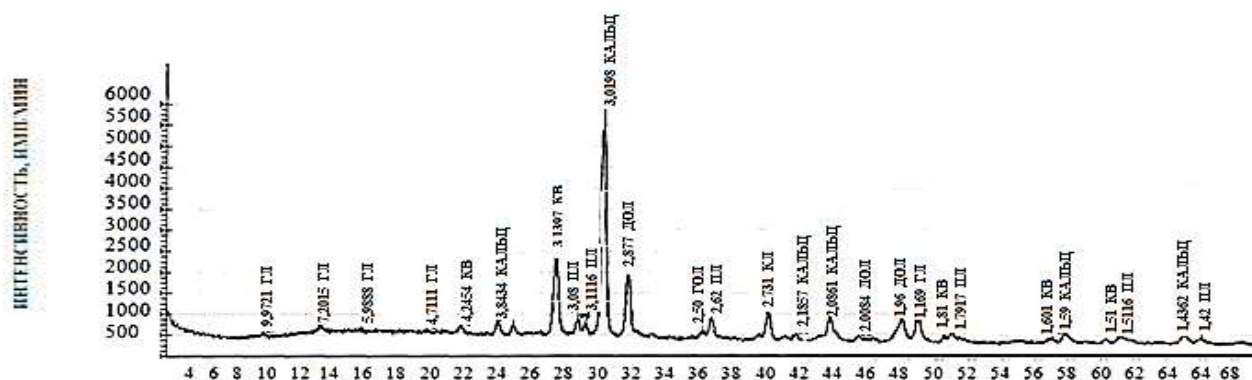
Рисунок 2.14 – Рентгенограмма бурового шлама «Фоменский горизонт» (образец №2)



КВ. – кварц; ПЛ. – полевые шпаты; КАЛЬЦ. – кальцит; ГЛ. – гидрослюда

Рисунок 2.15 – Рентгенограмма бурового шлама «Покровский горизонт»

(образец №3)



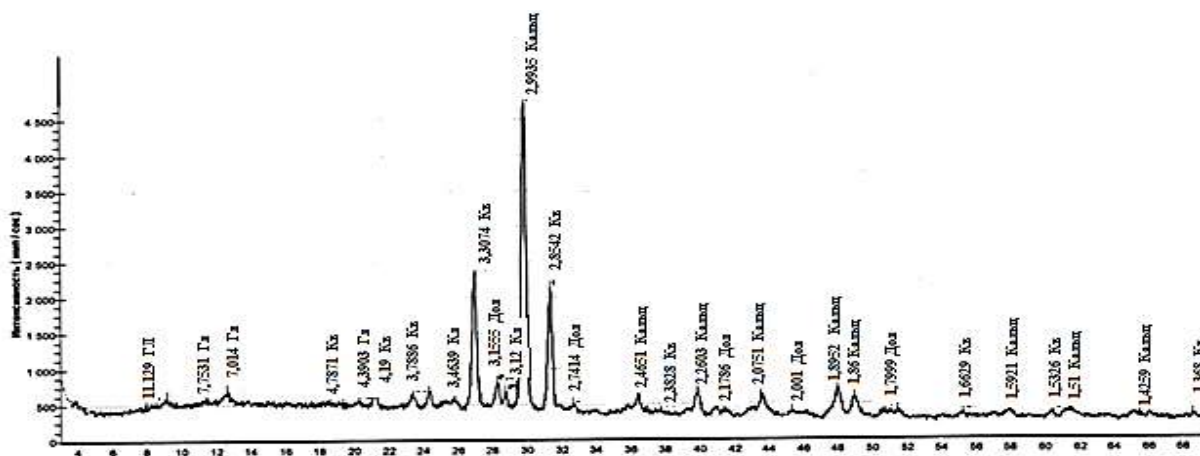
КВ. – кварц; ПЛ. – полевые шпаты; ДОЛ. – доломит; КАЛЬЦ. – кальцит;

ГЛ. – гидрослюда.

Рисунок 2.16 – Рентгенограмма бурового шлама «Франкийский горизонт»

(образец №4)





ГЛ. – гидрослюда; КВ. – кварц; ДОЛ. – доломит; КАЛЬЦ. - кальцит

Рисунок 2.17– Рентгенограмма бурового шлама «Бобровский горизонт» (образец №5)

Расшифровка рентгенограмм произведена по таблицам определителей минералов [115, 117].

Проведенный рентгенофазовый анализ бурового шлама: остаток на ситах после просеивания и после центрифугирования шлама и прошедшего через сито имеют схожую идентичность их фазовых составов по положению дифракционных максимумов (таблица 2.7). Некоторое систематическое снижение их (на 0,2 %) у центрифугированных образцов по сравнению с остатками на ситах, обусловлено, возможно, условиями и погрешностями измерения.

Результаты рентгенофазового анализа бурового шлама с разных горизонтов выявил, наличие в Пашийском горизонте (образец № 3) – 20 % каолинита, который относится к кристаллическим глинистым минералам и влияет на такие технологические свойства шлама, как пластичность, формовочная влажность, воздушная и огневая усадка. Кроме того, образец № 3 содержит 20 % гидрослюда, что оказывает влияние на фазовый состав черепка при обжиге. Остальные горизонты буровых шламов имеют малое содержание глинистых минералов, поэтому дальнейшие опытные исследования будут проводиться с буровым шламом Пашийского горизонта.

Интенсивные линии представлены фазами следующих минералов в «Пашийском горизонте»: кварц,  $\text{SiO}_2$ , d: 4,23; 3,33; 2,44; 2,27; 2,12; 1,98; 1,81; 1,66; 1,53; 1,37 Å, кальцит,  $\text{CaCO}_3$ , d: 3,02; 3,83; 2,48; 2,08; 1,87; 1,91; 1,6 Å, доломит,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , d: 2,88; 2,2; 1,79 Å, гидрослюда, d: 10,2; 4,97; 4,44; 2,52; 2,0 Å, каолинит, d: 7,14; 3,55; 2,44; 2,74 Å.

«Фоменский горизонт» представлен фазами следующих минералов: кварц,  $\text{SiO}_2$ , d: 3,32; 4,21; 2,27; 2,22; 2,11; 1,81; 1,66; 1,53; 1,37; 1,36 Å, кальцит,  $\text{CaCO}_3$ , d: 3,01; 3,83; 2,27; 2,08; 1,86; 1,90 Å, доломит,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , d: 2,87; 2,2; 1,79 Å, гидрослюда, d: 9,87; 4,7; 4,00 Å, полевые шпаты, d: 3,18; 4,68; 2,07 Å.

Таблица 2.7 - Результаты рентгенофазового анализа бурового шлама с разных горизонтов

Наименование горизонта	Минералы, %					
	гидрослюда	кварц	ДОЛОМИТ	кальцит	полевые шпаты	каолинит
Бобровский горизонт (образец 1)	13,8	37,9	17,2	31,1	-	-
Франкийский горизонт (образец 2)	19,2	19,2	15,4	23,1	23,1	-
Пашийский горизонт (образец 3)	20	30	10	20	-	20
Покровский горизонт (образец 4)	15,9	42,1	-	21	21	-
Фоменский горизонт (образец 5)	20,8	45,8	8,4	12,5	12,5	-

Интенсивные линии «Покровского горизонта» представлены фазами следующих минералов: кварц,  $\text{SiO}_2$ , d: 3,33; 2,27; 2,21; 1,77; 1,61; 1,52; 1,43 Å, кальцит,  $\text{CaCO}_3$ , d: 3,82; 3,01; 2,48; 2,27; 2,08; 1,90; 1,52; 1,44 Å.

«Франкийский горизонт» содержит следующие минералы: кварц,  $\text{SiO}_2$ , d: 3,34; 4,24; 2,27; 1,81; 1,62; 1,53 Å, кальцит,  $\text{CaCO}_3$ , d: 3,02; 3,84; 2,27; 2,08; 1,90; 1,86; 1,6; 1,44 Å, полевые шпаты, d: 3,13; 3,18; 2,52; 1,87; 1,81; 1,79; 1,44; 1,42 Å, доломит,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  d: 2,88; 2,19; 2,01; 1,78 Å, гидрослюда, d: 9,97; 2,52; 2,00; 1,91; 1,51 Å.

Интенсивные линии «Бобровского горизонта» представлены фазами следующих минералов: кварц,  $\text{SiO}_2$ ,  $d$ : 3,31; 4,19; 2,26; 1,80; 1,66; 1,53; 1,37 Å, кальцит,  $\text{CaCO}_3$ ,  $d$ : 2,99; 2,46; 2,26; 2,07; 1,90; 1,89; 1,59; 1,51; 1,44 Å, доломит,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $d$ : 2,85; 2,70; 2,18; 2,00; 1,79 Å.

Судя по интенсивности и количеству дифракционных максимумов во всех образцах, основную массу бурового шлама составляют частицы кварца, относительно меньшая интенсивность линий показывает на содержание в шламе карбонатов (кальцит, арагонит, магнезит), и незначительное присутствие в шламе полевых шпатов, слюд и гидрослюд, а так же глинистых минералов (каолинита). Исследование глинистых минералов осложняется их структурным подобием, многими перекрытиями линий, вследствие низкой симметрии, большими межплоскостными расстояниями на малых и малой интенсивностью на больших углах, что затрудняет определение фаз минералов от фона монтмориллонитовых минералов, обладающих подвижностью кристаллической решётки. Это может вызывать изменение межплоскостного расстояния при адсорбционном увлажнении. Поэтому на рентгенограммах высушенных образцов шлама отсутствуют характерные для монтмориллонитовых минералов при малых углах и  $\rho/\psi$  большие пики с  $d=(12,5-16,3) \cdot 10^{-10}$  м. В шламе обычно присутствуют примеси минералов, такие как ильменит, рутил, циркон, турмалин, которые перешли из бурового раствора и горных пород.

Схема проведения дифференциально-термического анализа сводится к следующему: исследуемое и эталонное вещество в порошкообразном состоянии (масса навесок 500 мг) помещались в тигли. Используемое в качестве эталона инертное вещество имеет одинаковую с исследуемым веществом удельную теплоемкость, теплопроводность и не должно подвергаться фазовым изменениям в процессе нагревания. Тигли исследуемого и инертного вещества устанавливались в керамические блоки и помещались в нагревательное устройство. Для определения разности температур между исследуемым и эталонным веществом применяют дифференциальную термопару, которая выдает термоток в измерительные приборы только при появлении разницы

температур в горячих спаях термопар. Электронные автоматические потенциометры одновременно являются и измерительными, и записывающими приборами, с помощью которых сразу получают термограммы.

Расчет потери массы проводился следующим образом (пример): при температуре 1000 °С по данным дериватографа потеря массы составила 75 мг от общей навески равной 500 мг, что составило 15 % (рисунок 2.18), при этом значение массы умножалось на 2, т.е.  $15 \% \cdot 2 = 30 \%$ .

Анализируя кривые TG, DTG и DTA (рисунок 2.18) можно выделить следующие этапы:

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

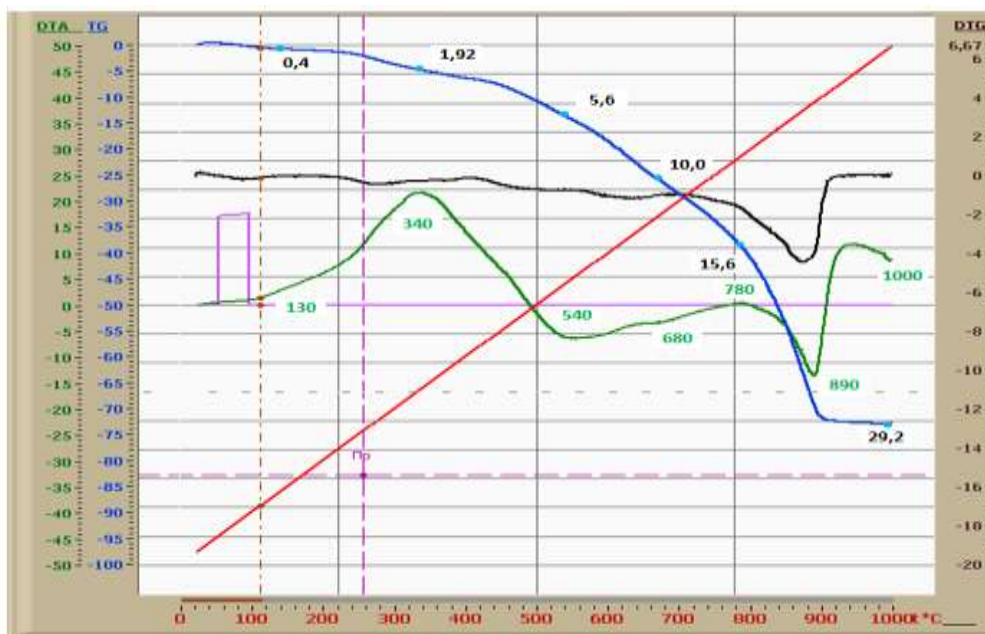


Рисунок 2.18 – Дериватограмма бурового шлама «Пашийский горизонт» (Образец №1):

T - температурная кривая, °С (цвет-красный); TG- кривая изменения массы, % (цвет-синий); DTA - кривая изменения содержания тепла, °С (цвет-зеленый); DTG- кривая скорости изменения массы (цвет-черный)

2. Температурный интервал в диапазоне 130 °С ...340 °С. На этом этапе имеет место потеря 1,92 % массы. Наблюдается экзотермический эффект при 340 °С – окислительный процесс, переход вещества из аморфного состояния в кристаллическое, переход  $Fe^{+2}$  в  $Fe^{+3}$ , а также, возможно выгорание органического вещества.

3. Температурный интервал в диапазоне 340 °С ...540 °С. Потеря 5,6 % массы, Эндозффект при 540 °С - выделение конституционной воды гидрослюд, выделение воды, связанной с гидроксильными группами, аморфизация вещества (каолинит –  $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ ).

4. При 680 °С наблюдается эндотермический эффект – распад и диссоциация  $MgCO_3$  (доломит). Происходит потеря 10,0 % массы.

5. При 890 °С наблюдается сильный эндотермический эффект – диссоциация кальцита. Происходит потеря 29,0 % массы.

6. Температурный интервал в диапазоне 890 °С ...1000 °С. Характеризуется постоянством массы.

Всем процессам соответствуют кривая потери массы – TG и кривая DTG, являясь производной от обычной интегральной кривой потери массы вещества, выражает скорость изменения массы. Реакции, связанные с потерей массы вещества следуют близко одна за другой, даже перекрывая одна другую, прослеживаются на кривой DTG.

Дериватограмма бурового шлама «Бобровского горизонта» на рисунке 2.19.



T - температурная кривая, °С (цвет-красный); TG- кривая изменения массы, % (цвет-синий); DTA - кривая изменения содержания тепла, °С (цвет-зеленый); DTG- кривая скорости изменения массы (цвет-черный)

Рисунок 2.19 – Дериватограмма бурового шлама «Бобровский горизонт» (Образец №2):

Анализируя кривые TG, DTG и DTA (рисунок 2.20) можно выделить следующие этапы:

1. Экзоэффект в широком интервале температуры 150 °С ...480 °С при max 351 °С – окислительный процесс, возможно выгорание органического вещества, потеря массы составила 3,78 %.

2. Экзоэффект плавно переходит в эндоэффект, реакции проходят близко одна за другой, на кривой DTG заметен небольшой перегиб при температуре около 480 °С, соответствующий эндоэффекту при 510 °С ...550 °С - выделения конституционной воды гидрослюдистых минералов.

3. Незначительный эндоэффект при 573 °С полиморфное превращение кварца  $\alpha\text{-SiO}_2 \leftrightarrow \beta\text{-SiO}_2$ .

4. Эндозффект при 650 °С – распад и диссоциация  $MgCO_3$  (доломит). Происходит потеря 8,8 % массы.

5. При 818,4 °С наблюдается эндотермический эффект – диссоциация кальцита. Происходит потеря 16,0 % массы.

Всем процессам соответствуют кривая потери массы – TG и кривая DTG, являясь производной от обычной интегральной кривой потери массы вещества, выражает скорость изменения массы. Реакции, связанные с потерей массы вещества следуют близко одна за другой, даже перекрывая одна другую, прослеживаются на кривой DTG.

Дериватограмма бурового шлама «Покровский горизонт» представлена на рисунке 2.20.

Анализируя кривые TG, DTG и DTA (рисунок 2.21) можно выделить следующие этапы:

1. Эндозффект при 173,8 °С – выделение межслоевой молекулярной воды гидрослюдистых минералов, потеря массы составила 1,3 %.

2. Небольшой экзозффект при 340 °С – окислительный процесс.

3. Эндозффект при 530 °С – выделение конституционной воды гидрослюдистых минералов, потеря массы составила 3,0 %.

4. Эндозффект при 624 °С – распад доломита, диссоциация  $MgCO_3$ .

5. Эндозффект при 886 °С – диссоциация кальцита.

Всем процессам соответствуют кривая потери массы – TG и кривая DTG, являясь производной от обычной интегральной кривой потери массы вещества, выражает скорость изменения массы. Реакции, связанные с потерей массы вещества следуют близко одна за другой, даже перекрывая одна другую, прослеживаются на кривой DTG.



T - температурная кривая, °С (цвет-красный); TG - кривая изменения массы, % (цвет-синий); DTA - кривая изменения содержания тепла, °С (цвет-зеленый); DTG - кривая скорости изменения массы (цвет-черный).

Рисунок 2.20 – Дериватограмма бурового шлама «Покровский горизонт» (Образец №3):

Буровые шламы содержат определенное количество бурового раствора, используемого при проводке скважин, что необходимо учитывать для экологической оценки и органо-минерального состава шлама. Буровые растворы скважин Бобровского и Покровского месторождений представляют собой сложные минерально-органические суспензии, содержащие функционально-значимые компоненты: глинопорошок – бентонит, барит, каустическую соду; разжижители; полимеры – СХЛС и НТФ ПАЦ, смазочную добавку СМЭК и др. Раствор имеет pH = 8-10, что замедляет коррозию обсадных труб.

Гранулометрический состав высушенных образцов шлама: остатка на ситах и центрифугирования шлама, прошедшего через сита, определён рассевом на стандартных ситах в соответствии с ГОСТ 8735-88 и



ГОСТ 8736-93. Исходные свойства шлама приведены в таблице 2.8, а результаты рассева пробы (1000 г) сухого шлама - остатка на ситах, в таблице 2.9. При рассеве аналогичной пробы центрифугированного шлама оказалось, что вся она проходит через сито с отверстиями 0,16 мм. По данным таблицы 2.9 в соответствии с ГОСТ 8735-88 определён модуль крупности частиц песка нейтрализованного шлама.

Таблица 2.8 – Свойства бурового шлама

Обра- зец	Влажность %	рН	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>			Растекаемость, см
			средняя	истинная	насыпная	
№1	210	9,58	1,241	2,501	0,701	12,3
№2	212	9,67	1,211	2,456	0,679	12,1
№3	881	12,01	1,056	2,560	0,835	45,0
№4	876	11,78	1,064	2,510	0,841	44,2
№5	874	12,24	1,067	2,561	0,845	46,0

Таблица 2.9 – Гранулометрический состав образца бурового шлама

Остатки, размерность	Размер отверстий сит, мм						Проход через сито 0,16
	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	
Частные, грамм	551	252	63	43	35	36	18
Частные, %	55,1	25,2	6,3	4,3	3,5	3,6	1,8
Полные A <sub>i</sub> , %	55,1	81	87,3	91,5	94,8	98,2	100

Модуль крупности частиц:  $M_K = (A_{2,5} + A_{1,15} + A_{0,63} + A_{0,315} + A_{0,16}) : 100 = (81 + 87,3 + 91,5 + 94,8 + 98,2) : 100 = 4,54$

Частицы шлама с таким модулем крупности и полный остаток на сите

№ 063, % по массе, свыше 75 можно условно отнести к очень крупным частицам (ГОСТ 8736-93) с водопотребностью  $\leq 4$  % .

На основании химического и гранулометрического анализов бурового шлама его состав изменяется в широких пределах. Химический анализ проб образцов бурового шлама показал, что образцы обогащены диоксидом кремния и карбонатной составляющей. Эти результаты вполне согласуются с данными рентгенофазового анализа, согласно которым основными кристаллическими фазами всех исследованных образцов буровых шламов являются кварц ( $\text{SiO}_2$ ) и кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ). Такой состав влечет за собой эффект обеднения алюмосиликатной составляющей, то есть введение в глину добавки в виде нефтешлама приведет к увеличению содержания плавней, в особенности окиси кальция, и повышение содержания кремнезема, что соответственно снизит в шихте содержание глинозема. Но все же такие композиции имеют достаточный интервал спекания-плавления, позволяющий применять такую модифицированную шихту в производстве керамического кирпича.

Физические свойства бурового шлама характеризует: средняя плотность,  $\text{г/см}^3$  повышается с ростом температуры и при  $t = 1150$  °C составляет  $1,22 \text{ г/см}^3$  (рисунок 2.21); водопоглощение, % в интервале с  $900$  °C до  $1150$  °C снижается на 50 % и составляет 33,3 % (рисунок 2.22).

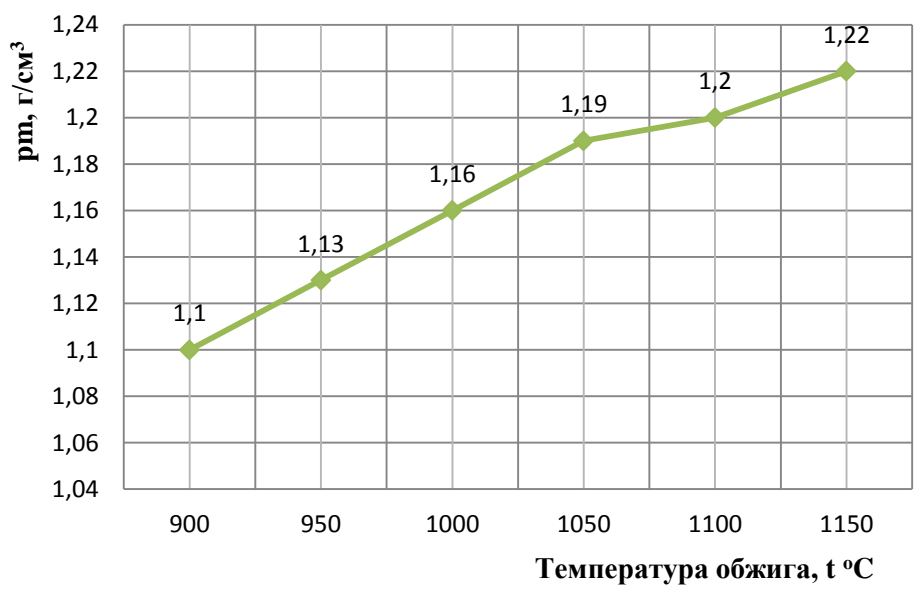


Рисунок 2.21 – Средняя плотность бурового шлама, г/см<sup>3</sup>

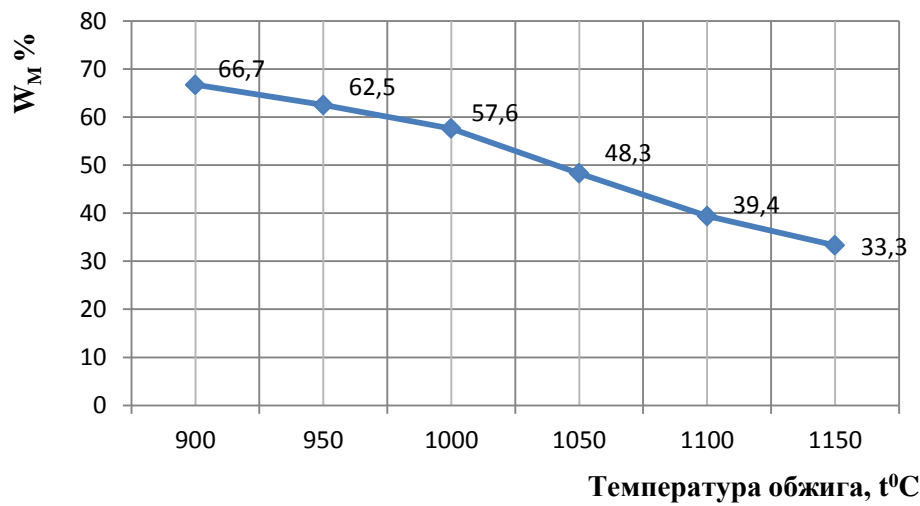


Рисунок 2.23 – Водопоглощение бурового шлама, %

Усадка бурового шлама не определяется в связи с отсутствием пластичности, а также предел прочности при сжатии отсутствует, так как частицы шлама имеют более высокие температуры спекания более 1200 °С.

## 2.2 Методы и оборудование

Современные методы исследования с использованием высокоточного оборудования проводились в сертифицированных лабораториях Самарского государственного политехнического университета, Самарского государственного архитектурно-строительного университета и Южно-Уральского государственного университета.

Дифференциально-термический анализ объектов исследования выполнялся на дериватографе Q-1500Д фирмы MOM (Венгрия) системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдей., который позволял одновременно регистрировать потерю массы, определять характеристические температуры и тепловые эффекты. Скорость нагревания 10 °С /мин. Навеска исследуемого вещества составляла 5-10 мг. Чувствительность весов 0,002 мг.

Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3 в излучении Cu-K $\alpha$  с никелевым фильтром. Идентификацию фаз осуществляли сопоставлением отражений, имевшим место на рентгенограммах, с данными американской рентгеновской картотеки ASTM-JCPDS [137].

Электронная растровая микроскопия проводилась с использованием электронных микроскопов JEOL-6390A (фирма JEOL, Япония) с системой энерго-дисперсионного микроанализа Oxford INCA Energy и JEM-100C. Это позволяет проводить качественный и количественный анализ в выбранных точках поверхности керамического образца, а также получать карты распределения элементов по площади (метод EDX – энергодисперсионный рентгеновский микроанализ – energy-dispersive X-ray microanalysis).

Дисперсность частиц исходного сырья определялась пипеточным (ГОСТ 21216.2-93), ситовым методами анализа и с помощью прибора SALD-2101 LaserDiffractionParticleSizeAnalyzer (фирма Shimadzu, Япония). Диапазон измерений данного прибора 0,03-1000 мкм. Измерение проводится в кварцевой кювете, куда помещается растворитель (дистиллированная вода) и определенное количество анализируемой суспензии. Для приготовления

суспензии 0,5 см<sup>3</sup> образца смешивали с 30 мл дистиллированной воды в магнитной мешалке в течение 2-10 минут. Для анализа отбиралось 0,5 мл полученной суспензии. Результаты измерения обрабатывались в программном пакете WingSALD-2101 и выдавались в виде дифференциального и интегрального распределения частиц по размерам.

Для получения полноценных результатов в данной работе были также применены обязательные стандартные методики, с помощью которых были определены основные физико-механические и термические свойства традиционного и техногенного сырья.

Исследование пределов прочности глинистого материала произведено по ГОСТ 8462-85 «Определение пределов прочности при сжатии и изгибе глины».

Испытание предела прочности при сжатии и изгибе спеченных образцов, а также связующей способности отформованных изделий проводили на гидравлическом прессе П-10 в испытательной лаборатории Бузулукского кирпичного завода.

Предел прочности при сжатии  $R_{сж.}$ , МПа (кгс/см<sup>2</sup>), образца вычисляют по формуле

$$R_{сж.} = \frac{P}{F}, \quad (2.1)$$

где  $P$  – наибольшая нагрузка, установленная при испытании образца, кгс;

$F$  – площадь поперечного сечения образца, вычисляемая как среднее арифметическое значение площадей верхней и нижней его поверхностей, см<sup>2</sup>.

Предел прочности при изгибе  $R_{изг.}$ , МПа (кгс/см<sup>2</sup>), образца вычисляют по формуле

$$R_{изг.} = \frac{3Pl}{2bh^2}, \quad (2.2)$$

где  $P$  – наибольшая нагрузка, установленная при испытании образца, кгс;

$l$  – расстояние между осями опор, см;

$b$  – ширина образца, см;

$h$  – высота образца посередине пролета без выравнивающего слоя, см.

Подготовку и измельчение исходных сырьевых материалов осуществляли в шаровой мельнице. Фракционирование сырьевых материалов проведено на комплекте сит. Оценку насыпной плотности проводили по стандарту ИСО 3923. Определение насыпной плотности после утряски проводили в соответствии со стандартом ИСО 3593. Определение истинной плотности  $\rho_{\text{ист.}}$  осуществляли пикнометрическим методом.

Насыпную плотность в соответствии с ГОСТ 19440-94 определяли по формуле

$$\rho_{\text{нас.}} = \frac{m}{V}, \quad (2.3)$$

где  $m$  – масса порошка, г;

$V$  – объем емкости, см<sup>3</sup>.

По ГОСТ 25279-93 плотность после утряски определяли по формуле

$$\rho_t = \frac{m}{V}, \quad (2.4)$$

где  $m$  – масса порошка, г;

$V$  – объем, порошка после утряски, см<sup>3</sup>.

Для удобства сопоставления плотности упаковок масс в зависимости от размера и соотношения фракций использовали расчетный коэффициент упаковки (относительную плотность), численно равный отношению насыпной плотности к истинной плотности твердого вещества по формуле

$$K_{\text{тв.}} = \frac{\rho_t}{\rho_{\text{ист.}}}, \quad (2.5)$$

Полученные значения показали среднюю плотность глины 1,45 т/м<sup>3</sup>

Водопоглощение образцов оценивали по массе воды, поглощенной в установленный срок полностью погруженным в воду обожженным образцом при атмосферном давлении, к массе того же образца, насыщенного водой в соответствии с ГОСТ 27180-2001.

Водопоглощение рассчитывали по формуле

$$W = \frac{m_1 - m}{m} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

где  $m_1$  – масса образца, насыщенного водой, г;

$m$  – масса обожженного образца, г.

Расчет кажущейся плотности спеченного образца осуществляли по формуле

$$\rho = m \cdot V, \quad (2.7)$$

где  $m$  – масса образцов, г;

$V$  – объем образцов, см<sup>3</sup>.

Для определения морозостойкости применен стандартный метод попеременного замораживания и оттаивания образцов в специальных холодильных установках в соответствии с ГОСТ 27180-2001.

Определение огнеупорности сырья производилось по ГОСТ 21216.11-93 «Сырье глинистое. Метод определения огнеупорности легкоплавких глин». При ведении исследования приготовленная масса формовалась в пироскопы, в количестве 10 штук, с последующим их подсушиванием на воздухе в течение 24 ч и досушивают в сушильном шкафу при температуре 105 °С -110 °С. Пироскопы устанавливались на подставку в предназначенные для этого гнезда. На подставку помещают пироскопы из пяти проб. Парно по диагонали устанавливают пироскопы из одной испытуемой пробы так, чтобы короткие их ребра отклонялись от вертикали на 8-10° в направлении края подставки. Правильность наклона проверяют шаблоном. Подставку с пироскопами

подсушивают в помещении до воздушно-сухого состояния. Подставку вместе с пироскопами помещают в печь, устанавливают термопреобразователь над центром подставки. Скорость подъема температуры в печи до 900 °С не регламентируется, скорость подъема температуры от 900 °С – 3-5 °С в минуту.

Для оценки спекания и свойств композиционной керамики готовили образцы методом полусухого прессования. Общую и огневую линейные усадки определяли по изменениям линейных размеров образцов после обжига на цилиндрах диаметром и высотой 50 мм в соответствии с ГОСТ 530-2012 по формуле:

$$Y = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \cdot 100\%, \quad (2.8)$$

где  $l_0$  – расстояние между метками на свежесформованном образце;

$l_1$  – расстояние между метками на сухом образце.

После получения необходимых экспериментальных результатов в работе проводилась математическая статистическая обработка полученных результатов. Эксперимент планировался таким образом, чтобы на основе полученных данных можно было в дальнейшем построить степенную многофакторную зависимость. Применение методов оптимального планирования эксперимента позволило сократить до минимума число экспериментов для построения адекватных моделей.

В рамках планирования эксперимента использовались системы статистических методов постановки эксперимента по заранее заданному алгоритму. При этом значения факторов  $X_i$  являются не произвольными, а вполне определенными величинами в соответствии с заданным алгоритмом. Результаты такого эксперимента подвергались обработке по соответствующим формулам, при этом происходит определение параметров (коэффициентов) математической модели  $Y=F(X_i)$ . Далее выполнялась проверка модели на адекватность (соответствие) изучаемой системе, т. е. хорошо ли выбранная модель описывает эту систему и можно ли ее использовать для предсказания



поведения системы. Функция отклика  $Y$  (называемая также параметром оптимизации), представляющая собой результат эксперимента, является количественной характеристикой цели планирования эксперимента. Факторы  $X$ , оказывающие действие на процесс, могут не только быть количественными, но и обладать некоторыми качественными характеристиками. Так полиномиальная модель второго порядка имеет вид:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{i \neq j}^k b_{ij} X_i X_j. \quad (2.9)$$

где  $k$  – число факторов;

$i, j$  – индексы номеров факторов;

$b_0, b_i, b_{ii}, b_{ij}$  – коэффициенты модели (коэффициенты регрессии).

Данные коэффициенты определялись экспериментально после реализации соответствующего плана эксперимента. Полиномиальные модели представляют собой алгебраическое описание некоторых образов в пространстве факторов размерности  $k + 1$  (факторном пространстве).

В случае двух факторов модель предполагает сравнение поверхности в трехмерном пространстве и т.д. Следовательно, процесс построения математических моделей есть не что иное, как регрессионный анализ экспериментальных данных. При постановке эксперимента каждый фактор  $X_i$  менялся в пределах от некоторого минимального значения  $X_{i,\min}$  (называемого нижним уровнем) до некоторого максимального  $X_{i,\max}$  (называемого верхним уровнем). Данные значения определялись условиями эксперимента. Используемый алгоритм (правило) должен задавать некоторые значения факторов в этом интервале.

При полном факторном эксперименте (ПФЭ) число опытов равно числу всех возможных комбинаций уровней факторов и при одинаковом числе уровней для каждого фактора определяется формулой:

$$N = n^k. \quad (2.10)$$

где  $n$  – число уровней;

$k$  – число факторов ( $j = 1, 2, \dots, k$ ).

ПФЭ  $2^k$  называется такое проведение опытов, при котором каждый из  $k$  факторов рассматривается только на двух уровнях. При этом уровни факторов представляют собой границы варьирования данного параметра.

Для оценки значимости коэффициентов уравнения регрессии и проверки адекватности уравнения проводились серии параллельных опытов, выполненных при одном сочетании факторов. Значимость коэффициентов проверялась по критерию Стьюдента. Адекватность уравнения проверялась по критерию Фишера.

### **3 Разработка технологических основ производства керамического кирпича**

#### **3.1 Оптимизация подготовки сырьевой шихты**

В составах сырьевых смесей нефтешламы могут выполнять функции, как основного, так и моделирующего компонентов.

Опираясь на полученные данные лабораторных исследований состава бурового шлама можно выделить, такие составляющие как хлорид кальция ( $\text{CaCl}_2$ ) и хлорид натрия ( $\text{NaCl}$ ), которые в свою очередь могут выступать как противоморозные добавки для производства работ при пониженных температурах. В качестве отощителя, использовался буровой шлам Покровского горизонта и Бобровского горизонта, с большим процентным содержанием аргелита, песка и каолинитовой глины. Исходное глинистое сырье

доставлено с карьера г. Бузулука Оренбургской области. Глина используется на кирпичном заводе для изготовления кирпича марки М 75.

На первом этапе в соответствии с методикой эксперимента проводилась разработка составов двухкомпонентной системы в зависимости от состава сырьевой шихты «глина – буровой шлам» и режима обжига.

Для проведения оптимизации шихты были приготовлены смеси в виде формовочных масс, в которых количество техногенного сырья составляло от 0 до 100 %. Сырьевые материалы, смеси, образцы подготавливались по стандартной методике. При проведении исследований и изготовления образцов применялась питьевая вода, соответствующая требованиям ГОСТ 27384-2002 «Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств». Вода не имеет примесей, существенно воздействующих на состав применяемых сырьевых материалов, а значит и на свойства получаемой керамики.

В качестве параметров оптимизации выбраны предел прочности на сжатие, МПа ( $Y_1$ ), водопоглощение, % ( $Y_2$ ), плотность, т/м<sup>3</sup> ( $Y_3$ ), термическая усадка, % ( $Y_4$ ). Выбор данных параметров оптимизации основан на существенном их влиянии на эксплуатационные свойства, обеспечивающие долговечность керамических образцов. Факторами воздействия на параметры оптимизации выбрано отношения исходного сырья (глины) к температуры обжига, °С ( $X_1$ ), бурового шлама, % ( $X_2$ ).

Выбор диапазона изменения соотношения бурового шлама при двухфакторном эксперименте базировался на расчетах вещественного состава керамической массы (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Физико-механические свойства образцов в зависимости от состава шихты и температуры обжига (2-х факторных эксперимент)

№ п/п	Прочность на сжатие $R_{сж}$ , МПа	Водопоглощение $W$ , %	Плотность $\rho$ , т/м <sup>3</sup>	Усадка %
1	4,7	8,3	1,43	3,77
2	21,5	8,3	1,74	1,03
3	21,3	9,5	1,76	0,78
4	4,5	9,8	1,40	4,01
5	35,3	9,0	1,57	1,27
6	12,1	10,4	1,46	3,04

Уровни факторов и интервалы варьирования для реализации двухфакторного эксперимента приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Уровни варьирования исследуемых факторов

Уровни варьирования	Факторы варьирования	
	$X_1$ , t° С обжига	$X_2$ , содержание БШ в смеси, %
-1	900	10
0	1000	30
+1	1100	50

При реализации 2-х факторных экспериментов в работе использовались планы второго порядка, позволяющие получать регрессионные зависимости вида

$$M(x_1, x_2) = b_0 + bx_1 + bx_2 + bx_1x_2 - bx_1^2 - bx_2^2, \quad (3.1)$$

С целью определения влияния исходного сырья на прочностные характеристики керамических образцов был спланирован двухфакторный эксперимент (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Матрица планирования 2-х факторного эксперимента

№ состава	Кодированные значения		Натуральные значения	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	t°С	Буровой шлам,%
1	-1	1	900	50
2	1	-1	900	10
3	0,503	-1	1050,3	10
4	0,503	1	1050,3	50
5	1	0	1100	30
6	-0,22	0	978	30

Для проведения эксперимента сушка исходного сырья осуществлялась в течение 5 часов до постоянной массы, затем измельчали в лабораторной мельнице отдельно глину и шлам, смешивали с необходимым количеством шлама в процентном соотношении. Диаметр частиц после просеивания 0,32 мм. Состав шихты затворяли водой, 10 % от массы шихты, а затем формовали образцы цилиндрической формы 50×50 мм. Полученные образцы сразу после изготовления подвергали воздушной сушке в течении суток, помещали в сушильный шкаф ШС-80-01 СПУ на 3-4 часа и на обжиг в муфельную печь ПМ-12М2-В П и выдерживали при температурах 900 °С, 1000 °С и 1100 °С в течение 2 часов. После обжига охлаждение образцов производили в течение 20 часов в печи и испытывали на прочность гидравлическим прессом П-10. Результаты 2-х факторного эксперимента приведены на рисунках 3.1 - 3.4.

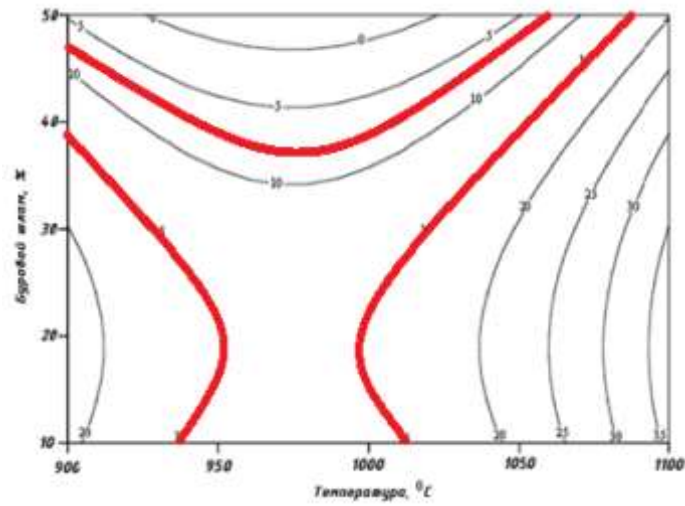


Рисунок 3.1 –Изменение предела прочности при сжатии, МПа

$$R_{сж} = 12,96 + 7,49 \cdot x_1 - 8,17 \cdot x_2 + 14,64 \cdot x_1^2 - 7,34 \cdot x_2^2$$

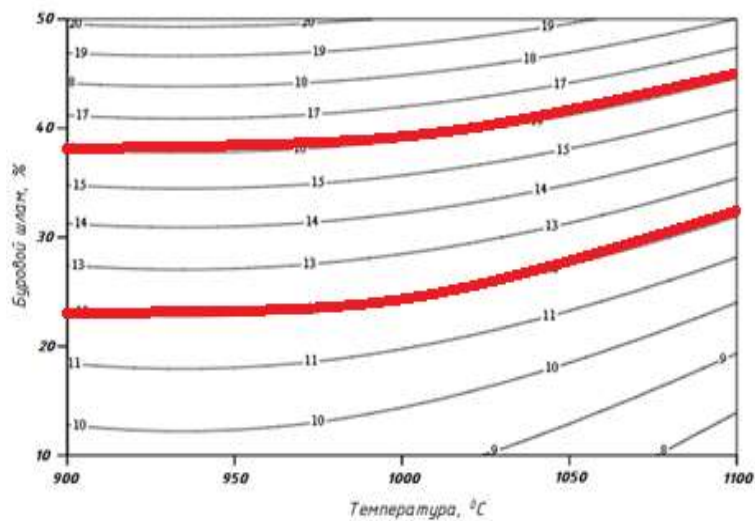


Рисунок 3.2 – Изменение водопоглощения, %

$$W = 13,40 - 1,09 \cdot x_1 + 5,30 \cdot x_2 - 0,83 \cdot x_1^2 + 1,21 \cdot x_2^2$$

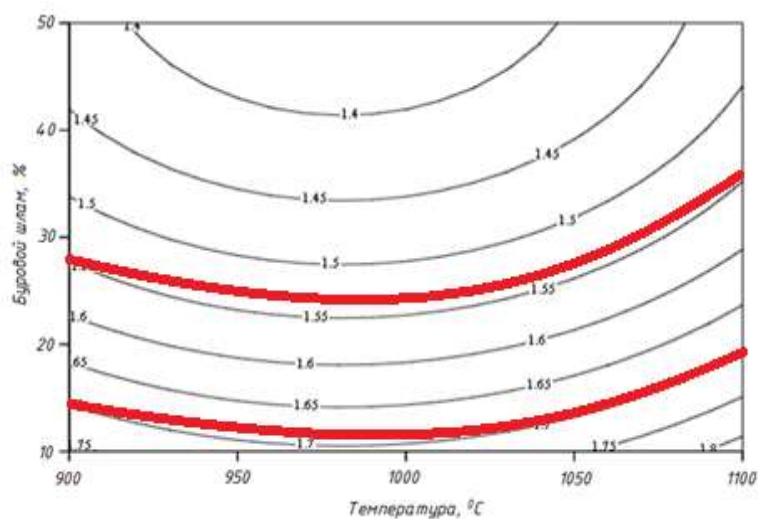


Рисунок 3.3 – Изменение плотности, т/м<sup>3</sup>

$$\rho = 1,48 + 0,03 \cdot x_1 - 0,17 \cdot x_2 + 0,08 \cdot x_1^2 + 0,06 \cdot x_2^2$$

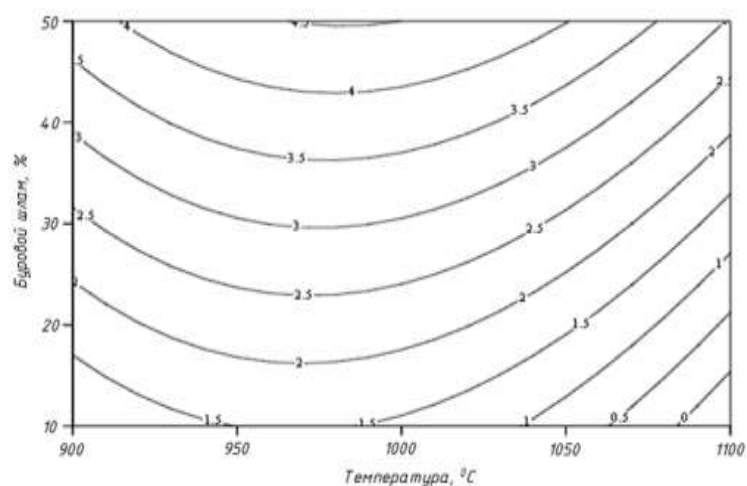


Рисунок 3.4 – Изменение температурной усадки, %

$$U_c = 2,96 - 0,57 \cdot x_1 + 1,54 \cdot x_2 - 1,14 \cdot x_1^2 + 0,17 \cdot x_1 \cdot x_2$$

Анализ уравнений регрессии показывает тесную связь лабораторных керамических образцов с плотностью за счет внесения бурового шлама в шихту и изменения температуры обжига. Математическое планирование подтверждает, что уравнение регрессии адекватно, согласно значению коэффициента Фишера и модель имеет информационную ценность.

В частности, с увеличением содержания бурового шлама с 10 % до 30 % прочность опытных образцов возрастает с 10-12 до 18-22 МПа. Повышение

содержания бурового шлама с 10 % до 30 % при прочих равных условиях приводит к росту прочности в 1,5-2 раза, что объясняется повышением степени омоноличенности структуры. С возрастанием температуры обжига при любых сочетаниях переменных факторов, прочность образцов повышается на 15-20 %, однако при дальнейшем повышении содержания бурового шлама до 50 % прочность падает. Данная тенденция объясняется уменьшением содержания глинозема и снижением степени омоноличенности.

Величина водопоглощения возрастает на всем интервале варьирования содержания бурового шлама и достигает значений от 20 до 25 %. Наиболее высокое значение водопоглощения в опытных образцах достигается при содержании бурового шлама до 50 % в шихте, но наиболее благоприятные условия создаются в диапазоне при 10-15 % содержании бурового шлама.

Увеличение расхода бурового шлама до оптимальных значений и температуры обжига приводит к росту прочности керамических образцов, но одновременно отмечается повышение огневой усадки до 4 % и снижение плотности до 1,4 т/м<sup>3</sup>.

Для модификации керамики в данной работе применялся стекольный бой зеленого и коричневого тарного стекла. По своим техническим характеристикам стекольный бой соответствует требованиям ГОСТ Р 52233-2004 для зеленого стекла марки ЗС, а для боя коричневого стекла марки КС. Стеклобой часто применяется в качестве плавня в строительной керамике, поэтому его химический состав является постоянным и известным. С целью определения оптимального состава керамической массы (глина + буровой шлам) и стеклобоя, на основные физико-механические характеристики получаемого образца, был спланирован и реализован трехфакторный эксперимент. В качестве варьируемых факторов были выбраны: предел прочности на сжатие, МПа ( $Y_1$ ), водопоглощение, % ( $Y_2$ ), плотность, т/м<sup>3</sup> ( $Y_3$ ). Откликами приняты температура обжига, °С ( $X_1$ ), буровой шлам, % ( $X_2$ ), стеклобой, % ( $X_3$ ).



В ходе эксперимента принято решение ввести в качестве плавня-стеклобой и перейти к трёхкомпонентному составу шихты понизить температуру спекания и с целью экономии финансовых затрат на энергоносители.

Выбор диапазона изменения соотношения бурового шлама при двухфакторном эксперименте базировался на расчетах вещественного состава керамической массы (таблица 3.5).

Таблица 3.5–Физико-механические свойства образцов в зависимости от состава шихты и температуры обжига (3-х факторных эксперимент)

№ п/п	Прочность на сжатие $R_{сж}$ , МПа	Водопоглощение $W$ , %	Плотность $\rho$ , г/м <sup>3</sup>
1	35,2	14,5	1,76
2	35,3	14,5	1,2
3	72,1	9,5	1,82
4	8,9	21,3	1,24
5	25,4	15,4	1,23
6	65,7	15,1	1,53
7	56,6	12,1	1,56
8	75,6	8,9	1,81
9	15,6	19,1	1,29
10	46,7	12,1	1,76

Уровни факторов и интервалы варьирования для реализации трехфакторного эксперимента приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Уровни факторов и интервалы варьирования

Уровни варьирования	Факторы варьирования		
	X <sub>1</sub> , t°С обжига	X <sub>2</sub> , содержание БШ в смеси, %	X <sub>3</sub> , содержание стеклобоя в смеси, %
-1	900	10	5
0	1000	30	27,5
+1	1100	50	50

При реализации 3-х факторного эксперимента в работе использовались планы третьего порядка, позволяющие получать регрессионные зависимости вида:

$$M(x_1, x_2) = b_0 + bx_1 + bx_2 + bx_3 + bx_1x_2 + bx_1x_3 + bx_2x_3 - bx_1^2 - bx_2^2 - bx_3^2, \quad (3.2)$$

С целью определения влияния исходного сырья на прочностные характеристики керамических образцов был спланирован двухфакторный эксперимент (таблица 3.7).

Таблица 3.7 – Матрица планирования 3-х факторного эксперимента

№ состава	Кодированные значения			Натуральные значения		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	t, °С	Буровой шлам, %	Стеклобой, %
1	2	3	4	5	6	7
1	-1	-1	-1	900	10	5
2	1	0	0	900	50	50
3	0	1	0	900	10	50
4	0	0	1	900	50	5
5	-1	1	1	1000	50	27,5
6	1	-1	1	1000	30	50

продолжение

1	2	3	4	5	6	7
7	1	1	-1	1100	30	27,5
8	-1	-1	1	1100	10	50
9	-1	1	-1	1100	50	5
10	1	-1	-1	1100	10	5

Результаты трехфакторного эксперимента приведены на рисунках 3.5 – 3.7.

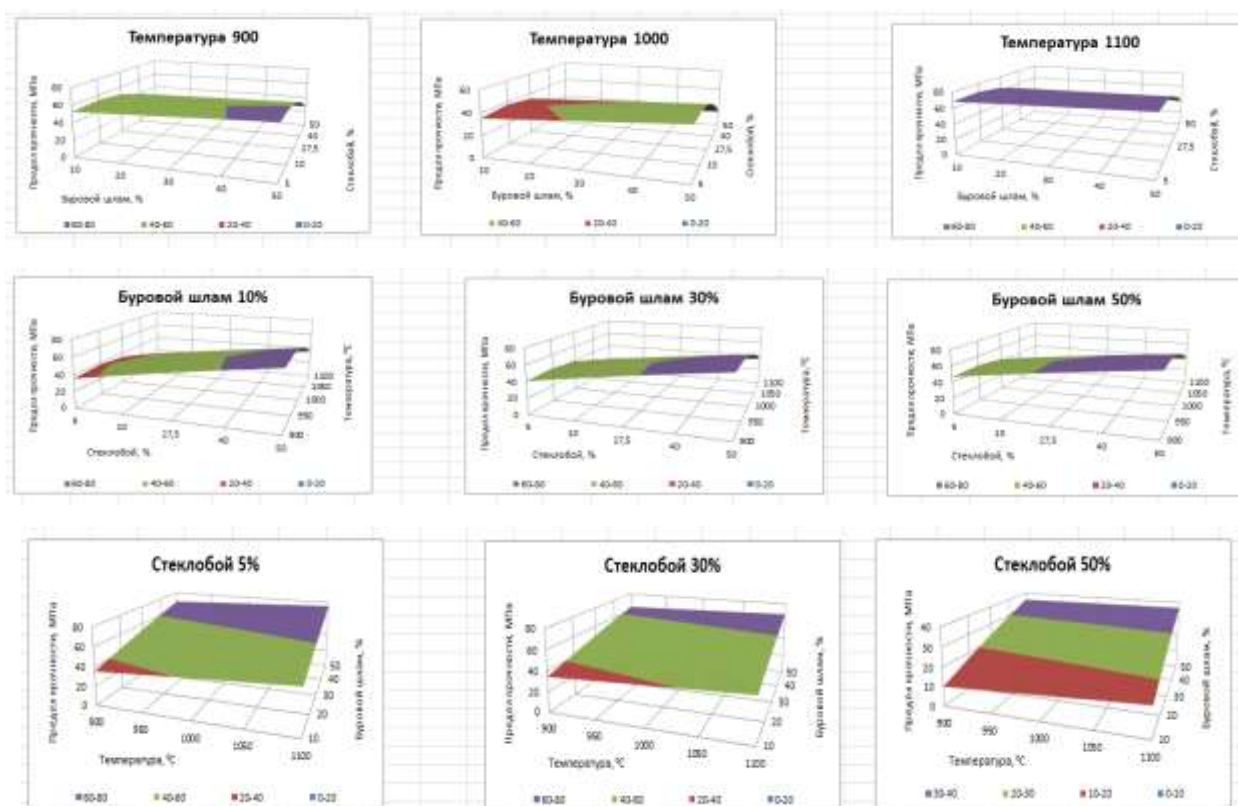


Рисунок 3.5 – Изменение предела прочности при сжатии, МПа

$$R_{сж} = 53,4 + 3,2 \cdot x_1 - 16,0 \cdot x_2 + 13,6 \cdot x_3 - 11,9 \cdot x_2^2 - 1,1 \cdot x_3^2 - 1,5 \cdot x_1 \cdot x_2 - 1,0 \cdot x_1 \cdot x_3 - 1,9 \cdot x_2 \cdot x_3$$

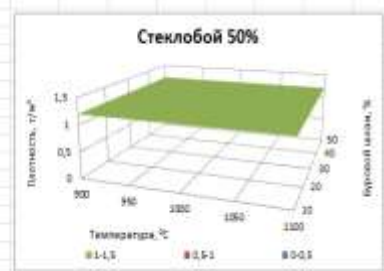
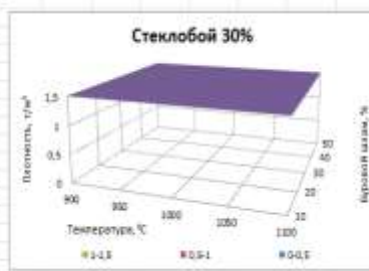
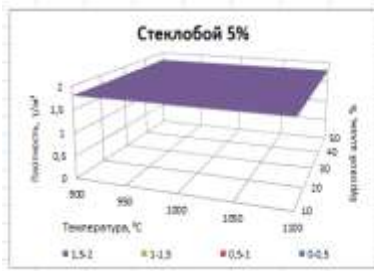
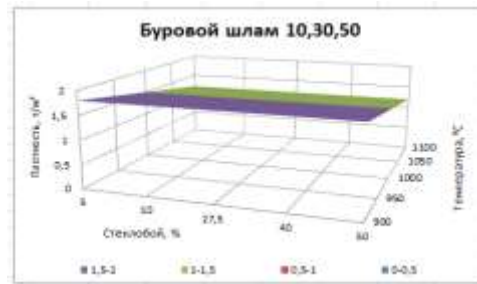
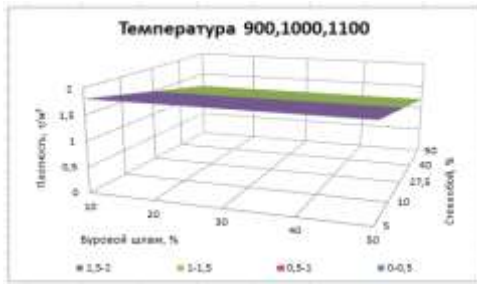
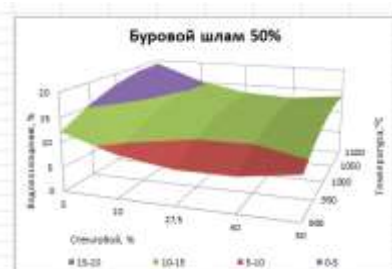
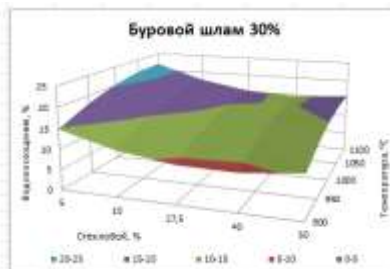
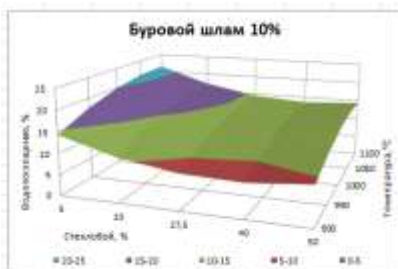
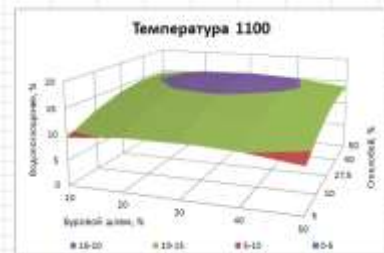
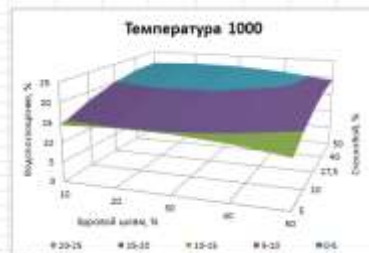
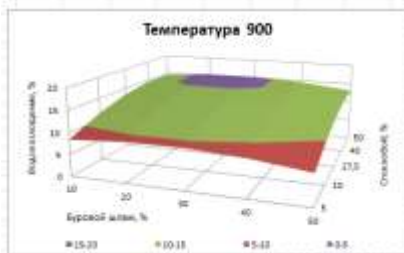


Рисунок 3.6 – Изменение плотности, т/м<sup>3</sup>  
 $\rho = 1,5 - 0,3 \cdot x_2$



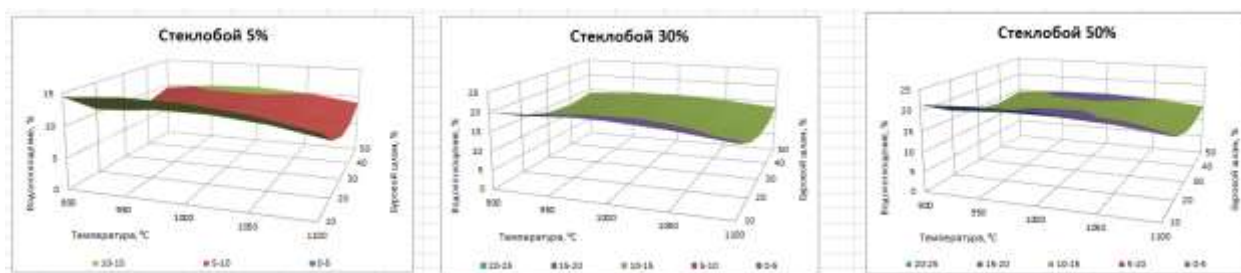


Рисунок 3.7– Изменение водопоглощения, %

$$W=14,3-0,7 \cdot x_1+3,0 \cdot x_2-2,6 \cdot x_3-1,5 \cdot x_1^2-2,0 \cdot x_2^2+3,4 \cdot x_3^2+0,4 \cdot x_1 \cdot x_3-0,5 \cdot x_2 \cdot x_3$$

Таким образом, введение в керамическую композицию стеклобоя от 10 % до 50 % положительно сказывается на росте прочности, но только в том случае, когда содержание бурового шлама составляет от 10 % до 30 %, а температура обжига составляет от 1050 °С до 1100 °С. Однако при данном оптимальном соотношении шихты по прочности сильно возрастает водопоглощение, в связи с чем целесообразно ограничить расход стеклобоя до 5 %. При варьировании выше перечисленных переменных в оптимальных пределах, негативно влияет на плотность испытанных образцов, которая меняется от 1,0 до 1,8 т/м<sup>3</sup>.

## 4 Экономическая оценка проектных решений

### 4.1 Материальный баланс производств

Выделим в таблицу 4.1 исходные данные для технологического расчета.

Таблица 4.1 - Общие исходные данные для технологических расчетов

№ п/п	Наименование показателей	Исходные данные
1	2	3
1	Производительность завода	2,64 млн. шт. год
2	Средняя масса одного изделия	3,51 кг/2,85 кг
3	Нормы потерь и брака по технологическим переделам: Разгрузка на выставочной площадке (бой)	2 %
4	Брак при обжиге	3 %
5	Садка на обжиговые вагонетки	0,5 %
6	Сушка (брак при сушке)	2 %
7	Укладка на сушильные вагонетки	0,5 %
8	Формование (брак)	0,5 % (возврат)
9	Складирование шихты	0,2 %
10	Смешение (лопастной смеситель)	0,05 %
11	Камневыделительные вальцы	0,1 %
12	Вальцы тонкого помола	1 %
13	Просеивание (виброгрохот, сито-бурат)	0,2 %
14	Измельчение (щекочная, молотковая дробилки)	0,8 %
15	Объемное дозирование (ящичный питатель)	0,1 %
16	Пароувлажнение	0,4 %
17	Остаточная влажность кирпича после сушки	6 %
18	Влажность карьерной глины	16 %
19	Влажность бурового шлама	8 %
20	Формовочная влажность глины	12 %
21	Потери при прокаливании глины	6,94 %
22	Потери при прокаливании бурового шлама	3,04 %

Состав шихты по традиционной технологии:

Глина – 100 % плотность глины 1,8 т/м<sup>3</sup>

Пересчет с объемных % на массовые %:

В 1 м<sup>3</sup> содержится 100% (об) глины с плотностью 1,8 т/м<sup>3</sup>:  $1,0 \cdot 1,8 = 1,8$  т

Следовательно:

Глины содержится  $1,8 \cdot 100 / 1,8 = 100$  % с W = 16 %

Потери при прокаливании шихты:

Содержание абсолютно сухих компонентов в 100 кг шихты

Глина  $100 \cdot 84 / 100 = 84$  кг.

Всего абсолютно сухой массы в 100 кг шихты - 84 кг.

Рецепт шихты по абсолютно сухим материалам: Глина 84 %

Таким образом, п.п.п. массы

$84 \cdot 6,94 / 100 = 5,83$  %

Состав шихты по технологии на основе бурового шлама:

Глина – 70 % плотность глины 1,8 т/м<sup>3</sup>

Буровой шлам – 30 % плотность шлама 2,2 т/м<sup>3</sup>

Пересчет с объемных % на массовые %:

В 1 м<sup>3</sup> содержится 70 % (об) глины с плотностью 1,8 т/м<sup>3</sup>:  $0,7 \cdot 1,8 = 1,26$  т

В 1 м<sup>3</sup> содержится 30 % (об) бурового шлама с плотностью 2,2 т/м<sup>3</sup>:

$0,3 \cdot 2,2 = 0,66$  т

Итого 1 м<sup>3</sup> весит 1,92 т.

Следовательно:

Глины содержится  $1,26 \cdot 100 / 1,92 = 65,63$  % с W = 16 %

Бурового шлама содержится  $0,66 \cdot 100 / 1,92 = 34,37$  % с W = 8 %

Потери при прокаливании шихты:

Содержание абсолютно сухих компонентов в 100 кг шихты:

Глина  $65,63 \cdot 84 / 100 = 55,13$  кг.

Буровой шлам  $34,37 \cdot 92 / 100 = 31,62$  кг.

Всего абсолютно сухой массы в 100 кг шихты - 86,75 кг.

Рецепт шихты по абсолютно сухим материалам:

Глина  $55,13 \cdot 100/86,75 = 63,55 \%$

Буровой шлам  $31,62 \cdot 100/86,75 = 36,45 \%$

Таким образом, п.п.п. массы

$63,55 \cdot 6,94/100 + 36,45 \cdot 3,04/100 = 5,52 \%$

Расчет производственной программы

Эффективный фонд времени работы оборудования

( $T_{эф}$ , маш.-ч) определяем по формуле

$$T_{эф} = T_{кал} \cdot K_{исп.}, \quad (4.1)$$

где  $T_{кал}$  - календарный фонд работы оборудования, маш.-ч;

При непрерывном режиме,  $T_{кал}$  - 8280 маш./ч:

$K_{исп.}$  - коэффициент использования оборудования во времени, рассчитывается, согласно,  $K_{исп.}$  - 0,81.

Тогда,  $T_{эф} = 8280 \cdot 0,81 = 6707$  маш.-ч.

Часовая производительность ( $Q_{час.}$ , шт/ч) технологического комплекса определяется по формуле:

$$Q_{час.} = \frac{Q_{год.}}{T_{эф}} \quad (4.2)$$

где  $Q_{год.}$  - годовая производительность технологического комплекса,

$Q_{год.} = 2,64$  млн. шт. усл. кирпича

$Q_{час.} = 2640000 / 6707 = 394$  шт/ч

Сменная производительность ( $Q_{смен.}$ , шт/см) определяется по формуле

$$Q_{смен.} = Q_{час.} \cdot t_{см.} \quad (4.3)$$



$$Q_{\text{смен.}} = 394 \cdot 8 = 3152 \text{ шт/см}$$

Суточная производительность ( $Q_{\text{сут.}}$ , шт/сут) определяется по формуле

$$Q_{\text{сут.}} = Q_{\text{смен.}} \cdot Z_{\text{см.}} \quad (4.4)$$

$$Q_{\text{сут.}} = 3152 \cdot 2 = 6304 \text{ шт/сут}$$

Определим массу одного кирпича размером 250 x 120 x 65 (мм), согласно применяемым технологиям:

а) по традиционной технологии:

Плотность кирпича  $1800 \text{ кг / м}^3$ .  $m = \rho V$ ;

Площадь кирпича:  $S = a \cdot b = 250 \cdot 120 = 30000 \text{ мм}^2 = 0,03 \text{ м}^2$ .

Объем кирпича:  $V = 0,03 \cdot 0,065 = 0,00195 \text{ м}^3$ .

Масса 1 кирпича =  $1800 \cdot 0,00195 = 3,51 \text{ кг}$ .

При условии, что масса одного кирпича  $m = 3,51 \text{ кг}$ , часовая ( $Q_{\text{час.}}$ , т/ч) сменная ( $Q_{\text{смен.}}$ , т/см) и суточная ( $Q_{\text{сут.}}$ , т/сут) массовые производительности соответственно составят:

$$Q_{\text{час.}} = Q_{\text{час.}} \cdot m \quad (4.5)$$

$$Q_{\text{час.}} = 423 \cdot 3,51 = 1484,73 \text{ кг/ч.} = 1,48 \text{ т/ч.}$$

$$Q_{\text{смен.}} = Q_{\text{смен.}} \cdot m \text{ и} \quad (4.6)$$

$$Q_{\text{смен.}} = 3384 \cdot 3,51 = 11877,84 \text{ кг/см.} = 11,88 \text{ т/см.}$$

$$Q_{\text{сут.}} = Q_{\text{сут.}} \cdot m \quad (4.7)$$

$$Q_{\text{сут.}} = 10152 \cdot 3,51 = 35633,52 \text{ кг/сут.} = 35,63 \text{ т/сут.}$$

Масса выпускаемого кирпича в тоннах:  $2640 \text{ 000} \cdot 3,51/1000 = 9266,4 \text{ т}$ .

б) по технологии на основании бурового шлама:

Плотность кирпича  $1460 \text{ кг / м}^3$ .  $m = \rho V$ ;

Площадь кирпича:

$$S = a \cdot b \quad (4.8)$$

$$S = 250 \cdot 120 = 30000 \text{ мм}^2 = 0,03 \text{ м}^2.$$

$$\text{Объем кирпича: } V = 0,03 \cdot 0,065 = 0,00195 \text{ м}^3.$$

$$\text{Масса 1 кирпича} = 1460 \cdot 0,00195 = 2,85 \text{ кг}.$$

При условии, что масса одного кирпича  $m = 2,85 \text{ кг}$ , часовая ( $Q_{\text{час.}}$ , т/ч) сменная ( $Q_{\text{смен.}}$ , т/см) и суточная ( $Q_{\text{сут.}}$ , т/сут) массовые производительности соответственно составят:

$$Q_{\text{час.}} = Q_{\text{час.}} \cdot m \quad (4.9)$$

$$Q_{\text{час.}} = 423 \cdot 2,85 = 1205,55 \text{ кг/ч.} = 1,20 \text{ т/ч.}$$

$$Q_{\text{смен.}} = Q_{\text{смен.}} \cdot m \quad (4.10)$$

$$Q_{\text{смен.}} = 3384 \cdot 2,85 = 9644,4 \text{ кг/см.} = 9,64 \text{ т/см.}$$

$$Q_{\text{сут.}} = Q_{\text{сут.}} \cdot m \quad (4.11)$$

$$Q_{\text{сут.}} = 10152 \cdot 2,85 = 28933,2 \text{ кг/сут.} = 28,93 \text{ т/сут.}$$

$$\text{Масса выпускаемого кирпича в тоннах: } 2640 \text{ 000} \cdot 2,85/1000 = 7524 \text{ т}.$$

Обозначим материальный баланс производства по традиционной технологии - «а», а технологии на основе бурового шлама - «б».

1. Производительность завода:

а)  $2640000 \cdot 3,51 = 9266400 \text{ кг/год} = 9266,4 \text{ т/год}.$

б)  $2640 \text{ 000} \cdot 2,85 = 7524000 \text{ кг/год} = 7524 \text{ т/год}.$

2. Масса кирпича, поступающего на склад с учетом боя при разгрузке на выставочной площадке:

а)  $9266,4 \cdot 100 / (100 - 2) = 9455,51$  т/год.

б)  $7524 \cdot 100 / (100 - 2) = 7677,55$  т/год.

Бой на складе:

а)  $9455,51 - 9266,4 = 189,11$  т/год.

б)  $7677,55 - 7524 = 153,55$  т/год.

3. Масса кирпича, поступающего на обжиг с учетом брака при обжиге:

а)  $9455,51 \cdot 100 / (100 - 3) = 9747,95$  т/год.

Брак при обжиге  $9747,95 - 9455,51 = 292,44$  т/год.

б)  $7677,55 \cdot 100 / (100 - 3) = 7915$  т/год.

Брак при обжиге  $7915 - 7677,55 = 237,45$  т/год.

4. Масса кирпича, поступающего на обжиг с учетом остаточной влажности после сушки:

а)  $9455,51 \cdot 100 / (100 - 6) = 10059,05$  т/год.

Потери влаги при обжиге  $10059,05 - 9455,51 = 603,54$  т/год.

б)  $7677,55 \cdot 100 / (100 - 6) = 8167,61$  т/год.

Потери влаги при обжиге  $8167,61 - 7677,55 = 490,06$  т/год.

5. Масса кирпича, поступающего на обжиг с учетом п.п.п.:

а)  $10059,05 \cdot 100 / (100 - 5,83) = 10681,8$  т/год.

Потери при прокаливании  $10681,8 - 10059,05 = 622,75$  т/год.

б)  $8167,61 \cdot 100 / (100 - 5,52) = 8644,8$  т/год.

Потери при прокаливании  $8644,8 - 8167,61 = 477,19$  т/год.

6. Масса кирпича, поступающего на обжиг с учетом брака при садке на вагонетки обжига:

а)  $10681,8 \cdot 100 / (100 - 0,5) = 10735,47$  т/год.

Потери при садке на вагонетки обжига  $10735,47 - 10681,8 = 53,68$  т/год.

б)  $8644,8 \cdot 100 / (100 - 0,5) = 8688,24$  т/год.

Потери при садке на вагонетки обжига  $8688,24 - 8644,8 = 43,44$  т/год.

7. Масса кирпича, поступающего на сушку с учетом брака при сушке:

а)  $10735,47 \cdot 100/(100-2) = 10954,56$  т/год.

Брак при сушке  $10954,56 - 10735,47 = 219,09$  т/год.

б)  $8688,24 \cdot 100/(100-2) = 8865,55$  т/год.

Брак при сушке  $8865,55 - 8688,24 = 177,31$  т/год.

8. Масса кирпича, поступающего на сушку с учетом формовочной влажности:

а)  $10954,56 \cdot (100-6)/(100-21) = 13034,54$  т/год.

Потери влаги при сушке  $13034,54 - 10954,56 = 2079,98$  т/год.

б)  $8865,55 \cdot (100-6)/(100-21) = 10548,88$  т/год.

Потери влаги при сушке  $10548,88 - 8865,55 = 1683,33$  т/год.

9. Масса кирпича, поступающего на сушку с учетом брака при садке на вагонетки сушки:

а)  $13034,54 \cdot 100/(100-0,5) = 13100,04$  т/год.

Потери при садке на вагонетки сушки  $13100,04 - 13034,54 = 65,5$  т/год.

б)  $10548,88 \cdot 100/(100-0,5) = 10601,89$  т/год.

Потери при садке на вагонетки сушки  $10601,89 - 10548,88 = 53,01$  т/год.

10. Масса шихты, поступающей на формование с учетом брака при формовании:

а)  $13100,04 \cdot 100/(100-0,5) = 13165,87$  т/год.

Брак при формовании (возвратный)  $13165,87 - 13100,04 = 65,83$  т/год.

б)  $10601,89 \cdot 100/(100-0,5) = 10655,16$  т/год.

Брак при формовании (возвратный)  $10655,16 - 10601,89 = 53,27$  т/год.

11. Масса шихты, поступающей в смеситель с учетом пароувлажнения:

а)  $13100,04 \cdot (100-16)/100-(16-0,4) = 13037,95$  т/год.

Вода на пароувлажнение  $13100,04 - 13037,95 = 62,09$  т/год с учетом потерь  $13037,95 \cdot 100/(100-0,05) = 13044,47$  т/год.

Потери при перемешивании  $13044,47 - 13037,95 = 6,52$  т/год.

б)  $10601,89 \cdot (100-16)/100-(16-0,4) = 10526,7$  т/год.

Вода на пароувлажнение  $10601,89 - 10526,7 = 75,19$  т/год с учетом потерь  $10526,7 \cdot 100/(100-0,05) = 10531,97$  т/год.

Потери при перемешивании  $10531,97 - 10526,7 = 5,27$  т/год.

12. Масса шихты, поступающей на вальцы тонкого помола с учетом потерь:

а)  $13044,47 \cdot 100/(100-1) = 13176,23$  т/год.

Потери  $13176,23 - 13044,47 = 131,76$  т/год.

б)  $10531,97 \cdot 100/(100-1) = 10638,35$  т/год.

Потери  $10638,35 - 10531,97 = 106,38$  т/год.

13. Масса шихты, поступающей на дозирование с учетом потерь:

а)  $13176,23 \cdot 100/(100-0,1) = 13189,42$  т/год.

Потери  $13189,42 - 13176,23 = 13,19$  т/год.

б)  $10638,35 \cdot 100/(100-0,1) = 10649$  т/год.

Потери  $10649 - 10638,35 = 10,65$  т/год.

14. Масса шихты, поступающей на камневыделительные вальцы с учетом потерь:

а)  $13189,42 \cdot 100/(100-0,1) = 13202,62$  т/год.

Потери при камневыделении  $13202,62 - 13189,42 = 13,2$  т/год.

б)  $10649 \cdot 100/(100-0,1) = 10659,66$  т/год.

Потери при камневыделении  $10659,66 - 10649 = 10,66$  т/год.

Определяем массу сырья по традиционной технологии:

15. Масса глины, поступающей на дозирование с учетом потерь:

а)  $13202,62 \cdot 100/(100-0,1) = 13402,64$  т/год.

Потери дозирования  $13402,64 - 13389,24 = 13,4$  т/год.

16. Масса глины, поступающей на рыхление с учетом потерь:

а)  $13402,64 \cdot 100/(100-0,05) = 13409,34$  т/год.

Потери при рыхлении  $13409,34 - 13402,64 = 6,7$  т/год.

17. Масса глины с учетом транспортных потерь

а)  $13409,34 \cdot 100/(100-0,02) = 13412,02$  т/год.

Потери при транспортировке  $13412,02 - 13409,34 = 2,68$  т/год.

Масса глины поступающей в глинозапасник 13412,02 т/год.

Определяем массу сырья по технологии на основе бурового шлама:

18. Масса глины, поступающей на дозирование с учетом потерь:

$$б) 10835,93 \cdot 0,6563 \cdot 100 / (100 - 0,1) = 7118,74 \text{ т/год.}$$

Потери при дозировании  $7118,74 - 7111,62 = 7,12 \text{ т/год.}$

19. Масса глины, поступающей на рыхление с учетом потерь:

$$б) 7118,74 \cdot 100 / (100 - 0,05) = 7122,3 \text{ т/год.}$$

Потери при рыхлении  $7122,3 - 7118,74 = 3,56 \text{ т/год.}$

20. Масса глины с учетом транспортных потерь:

$$б) 7122,3 \cdot 100 / (100 - 0,02) = 7123,72 \text{ т/год.}$$

Потери при транспортировке  $7123,72 - 7122,3 = 1,42 \text{ т/год.}$

Масса глины поступающей в глинозапасник 7123,72 т/год.

21. Масса бурового шлама, поступающего на дозирование с учетом потерь:

$$б) 10659,66 \cdot 0,3437 \cdot 100 / (100 - 0,1) = 3667,51 \text{ т/год.}$$

Потери при дозировании  $3667,51 - 3663,84 = 3,67 \text{ т/год.}$

22. Масса бурового шлама, поступающего на просев в сито-бурат с учетом потерь:

$$б) 3667,51 \cdot 100 / (100 - 0,2) = 3674,86 \text{ т/год.}$$

Потери при просеивании  $3674,86 - 3667,51 = 7,35 \text{ т/год.}$

23. Масса бурового шлама, поступающего на дробление (молотковая дробилка) с учетом потерь.

$$б) 3674,86 \cdot 100 / (100 - 0,8) = 3704,5 \text{ т/год.}$$

Потери при дроблении  $3704,5 - 3674,86 = 29,6 \text{ т/год.}$

24. Масса бурового шлама, поступающего на дробление (щековая дробилка) с учетом потерь:

$$б) 3704,5 \cdot 100 / (100 - 0,8) = 3734,38 \text{ т/год.}$$

Потери при дроблении  $3734,38 - 3704,5 = 29,88 \text{ т/год.}$

25. Масса бурового шлама, поступающего на дозирование с учетом потерь:

$$б) 3734,38 \cdot 100 / (100 - 0,1) = 3738,12 \text{ т/год.}$$

Потери при дроблении  $3738,12 - 3734,38 = 3,74 \text{ т/год.}$

26. Масса бурового шлама с учетом транспортных потерь:

$$б) 3738,12 \cdot 100 / (100 - 0,02) = 3738,87 \text{ т/год.}$$

Потери при транспортировке  $3738,87 - 3738,12 = 0,75 \text{ т/год.}$

Масса бурового шлама, поступающего на хранение в бункер 3738,87 т/год.

Материальный баланс производства керамического кирпича в сравнении с традиционной технологией представим в таблице 4.2.

Таблица 4.2 - Материальный баланс производства

Приход			Расход		
Статьи	Традиционная технология, т/год	На основе БШ, т/год	Статьи	Традиционная технология, т/год	На основе БШ, т/год
1	2	3	4	5	6
Глина	13412,02	7123,72	Готовый кирпич	9266,4	7524
Буровой шлам	-	3738,87	Бой на складе	189,11	153,5
Вода на пароувлажнение	233,75	250,02	Брак при обжиге	292,44	237,45
			Потери влаги при обжиге	603,54	490,06
			П.П.П.	622,75	477,19
			Потери при садке на вагонетки обжига	53,68	43,44
			Брак при сушке	219,09	177,31
			Потери влаги при сушке	2079,98	1683,33
			Потери при садке на вагонетки сушки	65,5	53,01
			Потери при формовании (возвратный)	65,83	53,27
			Потери при перемешивании шихты	6,52	5,27
			Потери на вальцах тонкого помола	131,76	106,38

Продолжение таблицы 4.2

1	2	3	4	5	6
			Потери при дозировании шихты	13,19	10,65
			Потери при камневыведении	13,2	10,66
			Потери при дозировании глины	13,4	7,12
			Потери при рыхлении глины	6,7	3,56
			Транспортные потери глины	2,68	1,42
			Потери при дозировании БШ	-	3,67
			Потери при просеивании БШ	-	7,35
			Потери при дроблении БШ (молотковая дробилка)	-	29,6
			Потери при дроблении БШ (щековая дробилка)	-	29,88
			Потери при дозировании БШ	-	3,74
			Транспортные потери БШ	-	0,75
Итого:	13645,77	11112,61	Итого:	13645,77	11112,61

### Выбор технологического оборудования

Дозирование сырьевых материалов осуществляется с помощью ящичных, питателей СМ-1090, СМ-1091, СМ-229, СМК-78.

Для растирания песка, глины и дальнейшего усреднения смеси применяют смесительные дезинтеграторы, лопастные двухвальные смесители с обычной и повышенной частотой вращения, противоточные стержневые смесители, бегуны, стержневые мельницы, валковые смесители-растиратели. На заводе смешивание компонентов производится в лопастном двухвальном смесителе СМ – 246.



Двухвальный смеситель обладает высокой эффективностью и надежностью. Обеспечивает получение наиболее однородной смеси за возможно более короткий период перемешивания. Получаемое при этом качество кирпича несравненно высокое. Корпус двухвального смесителя полностью защищен изнутри специальной износостойкой броней, что придает двухвальному смесителю огромный запас прочности [118].

Процесс смешивания осуществляется лопатками, которые обеспечивают винтообразное транспортирование вдоль вала и на каждом валу в противоположную сторону.

Благодаря конструкции смесительного органа степень однородности массы, равная примерно 95 % достигается за 15-20 секунд перемешивания при относительно низкой частоте вращения валов 25 мин<sup>-1</sup>. Это дает экономию энергии, снижает износ и обеспечивает щадящий режим для смеси.

Пресс полусухого прессования СМ 1085 предназначен для изготовления кирпича высотой 65 мм из керамических масс, влажностью 8-12 %, с коэффициентом сжатия  $K = 2$  по ГОСТ 530-95 и ДСТУ Б В.2.7.61-97.

Пресс характеризуется двухсторонним прессованием за счет вертикального перемещения рамы механизма прессования. В прессе осуществляются процессы прессования, выталкивания и выдача отпрессованных изделий из зоны пресса для последующего отбора их садчиком (укладчиком).

Пресс относится к типу механических коленно-рычажных машин непрерывного действия [118].

Цикл работы пресса осуществляется за один оборот коленчатого вала. Изменение частоты вращения коленчатого вала осуществляется переустановкой сменных шкивов, устанавливаемых на валу двигателя.

Сформованные изделия (сырец) необходимо сушить, чтобы снизить их влажность. Так кирпич-сырец сушат до влажности 8-10 %. За счет сушки повышается прочность сырца, предотвращаются растрескивание и деформация его в процессе обжига. Режим сушки выбирают в соответствии с видом

изделия. В качестве теплоносителя в туннельных сушилках применяют дымовые газы обжигательных печей, а также газы, получаемые в специальных топках.

Обжиг изделий - завершающий этап технологического процесса производства керамических изделий. Процесс обжига можно условно разделить на три периода: прогрев сырца, собственно обжиг и охлаждение.

Обжигают керамические изделия в печах.

Печь - сквозной канал длиной до 100 м, в котором по рельсам движутся вагонетки с обжигаемыми изделиями. В печи имеются те же зоны, что и в кольцевой, и совершаются те же операции загрузки, подогрева, обжига, охлаждения и выгрузки. Однако в печи передвигаются по зонам изделия, а сами зоны остаются на месте [118].

Высушенный кирпич или другие изделия загружают на вагонетки с подом из огнеупорного кирпича. Толкатель подает загруженную вагонетку в печь, выталкивая при этом с противоположного конца вагонетку с обожженным и охлажденным кирпичом. Печи работают на газе или тонкомолотом угле. В этих печах легко механизировать процессы загрузки и выгрузки продукции, а также автоматизировать процесс обжига и его регулирование. Длительность процесса обжига 18 - 36 ч.

Печи значительно производительнее и экономичнее кольцевых печей, кроме того, в них брак кирпича значительно ниже [119].

Характеристика оборудования для производства кирпича приведена в таблице 4.3.

Таблица 4.3 - Основное оборудование для производства керамического кирпича

Наименование оборудования	Показатели	Паспортные данные
1	2	3
Пресс для полусухого прессования керамического кирпича ППК 1	Производительность по нормальному кирпичу, шт./ч	1000
	расчетное усилие прессования, МПа	1,2
	Максимальная глубина засыпки, мм	150
	Установленная мощность, кВт	7,5
	Габаритные размеры, мм:	
	длина	3132
	ширина	2033
	высота	2325
Двухвальный смеситель СМ-246	Производительность, м <sup>3</sup> /ч	35
	Длина барабана, мм	3500
	Диаметр окружности лопастей или барабана, мм	750
	Линейная скорость вращения, м/с	1,2
	Масса, т	5,6
	Установленная мощность, кВт	40
Обжиговая печь ТК.82.1300.3Ф	Производительность, млн. шт./г.	8-12
	Длина, м	87,5
	Ширина (внутри), м	1,7
	Высота (от головки рельсов до замка свода), м	2,6
	Максимальная рабочая температура, °С	1300
	Время выдержки при рабочей температуре, мин	60
	Напряжение сети питания, В	380

Продолжение таблицы 4.3

	Максимально допустимая скорость нагрева °С/час	350
	Привод толкателя	Электромеханический

## 4.2 Расчет стоимости сырья для производства керамического кирпича

Исходные данные были получены при расчете материального баланса производства исследуемого предприятия ООО «ТД Бузулукский кирпичный завод».

Затраты на сырьё ( $Z_c$ , руб) определяются по формуле

$$Z_c = C_{гл} \cdot V_{гл}, \quad (4.12)$$

где  $V_{гл}$  – расход глины, т/год;  $V_{гл} = 13412,02$  т/год

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

$$Z_c = 84,74 \cdot 13412,02 = 1136588,22 \text{ руб.}$$

Затраты на воду ( $Z_v$ , руб) определяются по формуле

$$Z_v = C_v \cdot V_v, \quad (4.13)$$

где  $V_v$  - количество воды на пароувлажнение, т/год;

$$V_v = 233,75 \text{ т/год,}$$

$$V_{вбш} = 250,02 \text{ т/год}$$

$C_v$  – тариф на воду,

$$C_v = 10,59 \text{ руб/т}$$

$$Z_v = 10,59 \cdot 233,75 = 2476,11 \text{ руб.}$$

Для выполнения годовой программы производства керамического кирпича необходимы материально - финансовые затраты представленные в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Материально-финансовые затраты на сырьевые компоненты

Компонент керамической смеси	Единица измерения	Цена, руб.	Годовое количество, т	Сумма, тыс. руб.
Традиционная технология				
Глинистая порода	т	84,74	13412,02	1136,59
Вода	т	10,59	233,75	24,76
ИТОГО				1161,35

Анализ таблицы показал, что при годовой программе 2640 тыс. кирпича по традиционной технологии, требуется материальных затрат на глину в объеме – 13412,02 тонн и воды – 233,75 тонн. Финансовых затрат по сырьевым компонентам необходимо на сумму 1161,35 тыс. рублей.

Затраты на топливо ( $I_T$ ,руб) определяют по формуле

$$I_T = b_T \cdot V \cdot P_T \quad (4.14)$$

где  $b_T$  - тариф за газ,

$P_T$  - годовая производительность,  $P_T = 2640$  тыс. шт.

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

$$I_T = 3,143 * 0,46 * 2640 = 3816859,2 \text{ рублей}$$

Затраты на электроэнергию ( $I_э$ ,руб) определяют по формуле

$$I_э = b_э * Q \quad (4.15)$$

где  $b_э$  - тариф на электроэнергию,

$Q$  – расход эл. энергии, кВт·ч,  $Q = 60$ кВт·ч/1000 шт.

$$I_3 = 4,69 * 60 * 2640 = 742896 \text{ рублей}$$

Для оценки затрат на годовую производительность завода 2640 тыс. штук кирпича был проведен расчет потребления топлива и электроэнергии. Результаты приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 Расчет затрат на энергоносители

Компонент керамической смеси	Единица измерения	Цена, руб.	Годовое количество,	Сумма, тыс. руб.
Традиционная технология				
Расход природного газа	м <sup>3</sup>	3,143	1214400	3816,86
Расход электроэнергии	кВт/ч	4,69	158400	742,9
ИТОГО				4559,76

### **4.3 Стоимость оборудования, транспортных средств, амортизационных отчислений и расчет численности фонда заработной платы**

1. Стоимость сырья, материалов, энергоресурсов, оборудования принята по базовым ценам 2016 года.

2. Средняя заработная плата по данным предприятия 15000 рублей.

3. Страховые взносы составляют 30 %.

Расчет стоимости оборудования, инструмента, инвентаря и амортизационных отчислений представлен в таблице 4.6.

Таблица 4.6 Расчет стоимости оборудования, инструмента и инвентаря и амортизационных отчислений

Наименование оборудования	Тип, марка	Кол-во, шт.	Стоимость, тыс. руб.		Амортизационные отчисления	
			Ед.	Всего	Норма, %	Сумма, тыс. руб.
1	2	3	4	5	6	7
Экскаватор	ЭМ-182	1	5250	5250	12	630
Автомашина	КАМАЗ	6	1766,5	10599	12	1271,9
Пресс для полусухого прессования керамического кирпича	ППК 1	1	1500	1500	15	225
Двухвальный смеситель	СМ-246	1	480	480	15	72
Глинорыхлитель	СМК-496	1	500	500	15	75
Ящичный питатель	СМК-214	1	450	450	15	67,5
Ленточный питатель	ПЛ-20	1	198,7	198,7	15	29,81
Сито-бурат	СМ-236М	1	400	400	15	60
Щековая дробилка	СМ-166А	1	500	500	15	75
Молотковая дробилка	СМ-431	1	700	700	15	105
Камневыделительные вальцы	СМ-1198Б	1	750	750	15	112,5
Глиносмеситель с фильтрующей решеткой	СМК-125А	1	220	220	15	33
Ленточный вакуумный пресс	СМК-133	1	3500	3500	15	525
Туннельное сушило	-	1	1250	1250	15	187,5
Обжиговая печь	ТК.82.130 0.3Ф	1	50000	50000	15	7500
Итого:		-	-	76297,7	-	10969,19
Инструмент, инвентарь (1 % от оборудования)		-	-	762,98	10	76,3
Всего:		-	-	77060,68	-	11045,5

Срок эксплуатации оборудования в среднем 10 лет.

Затраты на оплату труда.

Режим работы предприятия в 2 смены. Календарный фонд времени 365 дней, нерабочих дней 91. Номинальный фонд рабочего времени составляет  $T_{НОМ}$  274 дня, эффективный фонд рабочего времени  $T_{ЭФ}$  - 240 дней. Коэффициент пересчета штатной численности рабочих в списочную численность 1,14.

Затраты (годовой фонд) на оплату труда рассчитываются по формуле

$$\text{ФЗП } i = \text{ЗП}_{\text{СР.М}} \cdot \text{Ч}_i \cdot 12, \quad (4.16)$$

где ФЗП  $i$  – годовой фонд заработной платы  $i$ -той категории работников, ден. ед.;

$\text{ЗП}_{\text{СР.М}}$  – среднемесячная заработная плата одного среднесписочного работника, ден. ед.;

$\text{Ч}_i$  – списочная численность  $i$ -той категории работников, чел.

Численность работников рассчитывается по категориям и группам работников, по цехам и предприятию в целом на основе принятой в проекте технологической схемы производства и режима работы.

Сначала определяем по нормам обслуживания и нормам выработки явное число основных рабочих по цехам и профессиям.

Явное число основных рабочих по нормам обслуживания определяется по формуле

$$\text{Ч}_{\text{ЯВ}} = \frac{N}{H_{\text{ОБСЛ}}} \cdot n_{\text{СМ}}, \quad (4.17)$$

где  $\text{Ч}_{\text{ЯВ}}$  – явное число основных рабочих в сутки, чел.;

$N$  – количество единиц оборудования данного вида, шт.;

$H_{\text{ОБСЛ}}$  – норма обслуживания (количество единиц оборудования или рабочих мест, которое должно обслуживаться одним рабочим), маш./чел.;

$n_{\text{СМ}}$  – количество смен в сутки.



Далее рассчитывается штатная численность

$$Ч_{шт} = Ч_{яв} \cdot (n_{см} + 1), \quad (4.18)$$

где  $Ч_{шт}$  – штатная численность основных рабочих в сутки, чел.;

$Ч_{яв}$  – явное число основных рабочих в сутки, чел.;

$n_{см}$  – количество смен в сутки.

Списочная численность рабочих определяется по формуле

$$Ч_{сп} = Ч_{шт} \cdot K, \quad (4.19)$$

где  $Ч_{сп}$  – списочная численность рабочих, чел.;

$Ч_{шт}$  – штатная численность рабочих, чел.;

$K$  – коэффициент пересчета штатной в списочную численность.

$$K = T_{ном} / T_{эф}, \quad (4.20)$$

где  $T_{ном}$ ,  $T_{эф}$  – номинальный и эффективный фонды рабочего времени, дн.

Штатная численность вспомогательных рабочих рассчитывается по нормативам численности: подсобных рабочих – 20-25 %, рабочих по ремонту и обслуживанию оборудования – 10-15 % от штатной численности основных рабочих. Численность руководителей, специалистов и технических исполнителей устанавливается на основе рациональной схемы управления производством. Штатную численность административно-управленческого персонала принимаем в размере 5 – 10 % от штатной численности производственных рабочих. Для руководителей, специалистов, технических исполнителей и административно-управленческого персонала списочная численность равна штатной численности.

Результаты расчета численности работников всех категорий сведены в таблице 4.7.

ФЗП основных производственных рабочих:

$$\text{ФЗП} = 17000 \cdot 67 \cdot 12 = 13668 \text{ тыс. рублей.}$$

ФЗП вспомогательных рабочих:

$$\text{ФЗП} = 8000 \cdot 20 \cdot 12 = 1920 \text{ тыс. рублей.}$$

ФЗП Руководителей, специалистов, административно-управленческого персонала:

$$\text{ФЗП} = 19000 \cdot 9 \cdot 12 = 2052 \text{ тыс. рублей.}$$

Таблица 4.7 - Расчет численности работников

Наименование категории и профессии	Явочная численность в смену, чел.	Кол-во смен в сутки п <sub>см</sub>	Явочная численность в сутки, чел. Ч <sub>яв</sub>	Штатная численность в сутки, чел. Ч <sub>шт</sub>	Списочная численность, чел. Ч <sub>сп</sub>
1	2	3	4	5	6
<b>1.Производственные рабочие</b>					
<b>1.1 Основные рабочие</b>					
Экскаваторщик	1	1	1	2	
Водитель	6	1	6	6	
Разбивщик сырья	1	2	2	6	
Дробильщик	1	2	2	6	
Приготовитель масс	1	2	2	6	
Формовщик	1	2	2	6	
Оператор на автомате укладчике	1	2	2	6	
Браковщица	1	2	2	6	
Сушильщик	1	2	2	6	
Обжигальщик	1	2	2	6	
Укладчик кирпича	1	2	1	3	
<b>Итого основных рабочих</b>	<b>16</b>	<b>20</b>	<b>24</b>	<b>59</b>	<b>67</b>

продолжение

1	2	3	4	5	6
1.2 Вспомогательные рабочие					
Подсобные рабочие	13	-	-	-	-
Рабочие по ремонту и обслуживанию оборудования	7	-	-	-	-
Итого вспомогательных рабочих	20	-	-	-	-
Итого производственных рабочих	87	-	-	-	-
2. Руководители, специалисты, технические исполнители	4	-	-	-	-
3.Административно-управленческий персонал	5	-	-	-	-
Всего работников	96	-	-	-	-

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

#### 4.4 Расчет себестоимости кирпича опытного состава

Затраты на сырье ( $Z_c$ ,руб) определяются по формуле

$$Z_c = C_{гг} \cdot V_{гг} + C_{бш} \cdot V_{бш}, \quad (4.21)$$

где  $V_{гг}$  - расход глины, т/год;  $V_{гг} = 7123,72$  т/год;

$C_{гг}$  - стоимость глины, руб/т;  $C_{гг} = 84,74$ руб/т

$V_{бш}$  - расход БШ, т/год;  $V_{бш} = 3738,87$  т/год;

$Ц_{бш}$  - стоимость БШ, руб/т;  $Ц_{бш} = 15,89$  руб/т

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

Затраты на воду ( $З_в$ , руб) определяются по формуле

$$З_в = Ц_в \cdot V_в, \quad (4.22)$$

где  $V_в$  - количество воды на пароувлажнение, т/год;

$$V_в = 233,75 \text{ т/год,}$$

$$V_{вбш} = 250,02 \text{ т/год}$$

$Ц_в$  – тариф на воду,  $Ц_в = 10,59$  руб/т

По технологии на основе БШ

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

Исходные данные и результаты расчетов сведены в таблицу 4.8.

Таблица 4.8 – Материально-финансовые затраты на сырьевые компоненты

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

Анализ таблицы показал, что при годовой программе 2640 тыс. кирпича (производительность завода - 7524 т/год) на основе бурового шлама, требуется материальных затрат на буровой шлам - 3738,87 тонн, глинистой породы в

объеме – 7123,72 тонн и воды – 250,02 тонн. Финансовых затрат по сырьевым компонентам необходимо - 689,55 тыс. рублей. Если сравнить данные затраты с применением традиционной технологии производства керамического кирпича (таблица 4.4), то экономический эффект по расходам на сырьевые компоненты составит – 471,8 тыс. руб.

Затраты на топливо ( $I_T$ ,руб) определяют по формуле

$$I_T = b_T \cdot V \cdot P_T, \quad (4.23)$$

где  $b_T$  - тариф за газ,

$P_T$  - годовая производительность,  $P_T = 2640$  тыс. шт.

$V$  – удельный расход газа,  $V = 0,39$  т/1000 шт.

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

Затраты на электроэнергию ( $I_э$ ,руб) определяют по формуле

$$I_э = b_э \cdot Q, \quad (4.24)$$

где  $b_э$  - тариф на электроэнергию,

$Q$  – расход эл. энергии, кВт·ч,

$$Q = 60 \text{ кВт} \cdot \text{ч} / 1000 \text{ шт.}$$

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

Для оценки затрат на годовую производительность завода 2640 тыс. штук кирпича был проведен расчет потребления топлива и электроэнергии. Результаты приведены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 - Расчет затрат на энергоносители

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

При использовании бурового шлама снижается температура обжига на 50 °С .....70 °С, сокращаются затраты на природный газ на 10 %-15 %.

Экономический эффект по энергоносителям по сравнению с традиционной технологией (таблица 3.5) составляет 580,83 тыс. рублей.

Общепроизводственные расходы, общехозяйственные расходы и брак обжига кирпича берем по заводской калькуляции за исследуемый период:

$$I_{\text{цроз.}} = 1266,2 \text{ тыс. руб.};$$

$$I_{\text{хоз.}} = 841,6 \text{ тыс. руб.};$$

$$I_{\text{брак}} = 32,2 \text{ тыс. руб.}$$

Структура себестоимости, показывает долю каждой статьи затрат в общей себестоимости на основании традиционной технологии и технологии на основе БШ, представлена в таблице 4.10 и на рисунках 4.1-4.2.

- Сырье (глина)
- Сырье (БШ)
- Вода
- Топливо
- Энергия
- Фонд заработной платы
- Общепроизводственные расходы
- Общехозяйственные расходы
- Потери от брака

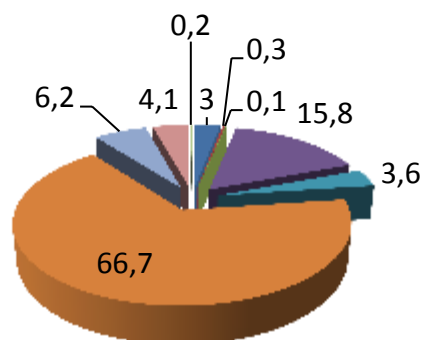


Рисунок 4.1 – Структура себестоимости керамического кирпича по технологии на основе бурового шлама (БШ), %

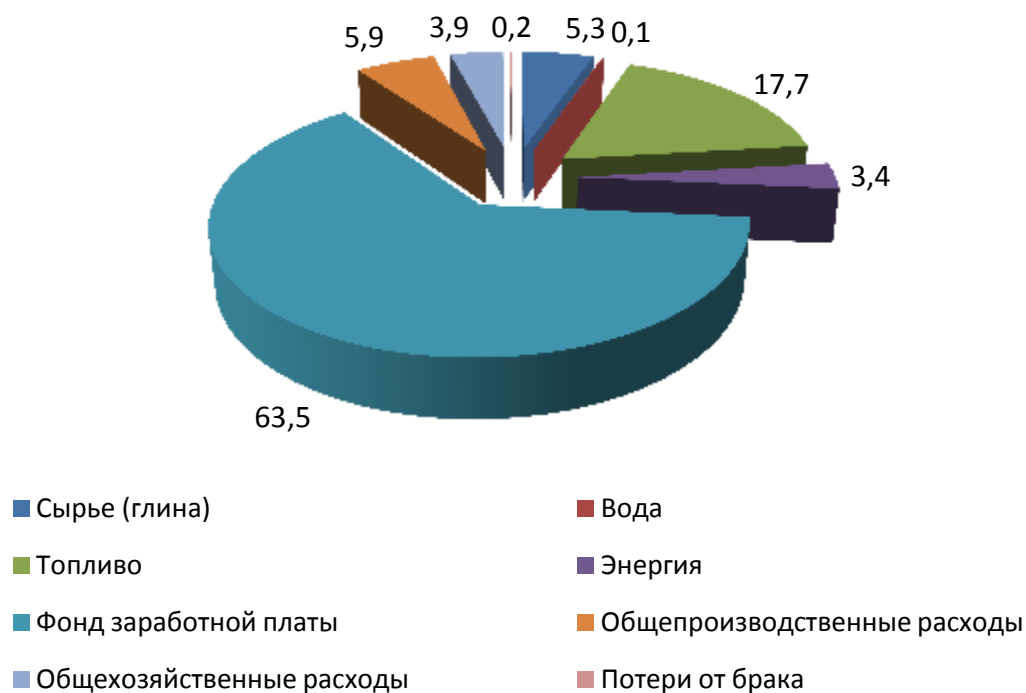


Рисунок 4.2 – Структура себестоимости керамического кирпича по традиционной технологии

Таблица 4.10 Структура себестоимости по традиционной технологии и основанной на буровом шламе

Показатель	Издержки производства, тыс. руб. /год		Удельные затраты, руб./1000 шт		Откло- нения, %
	Традиционная технология	Технологи я на основе БШ	Традицион ная технологи я	Технология на основе БШ	
Глинистое сырье	1136,59	603,66	430,53	22,5	- 2,3
Буровой шлам (БШ)	-	59,41	-	228,66	-
Вода	24,76	26,48	9,38	10,03	-
Топливо	3816,86	3236,03	1445,78	1225,8	- 1,9
Энергия	742,9	742,9	281,4	281,4	+ 0,2
Фонд заработной платы	13668	13668	5177,3	5177,3	-
Общепроизводственные расходы	1266,2	1266,2	479,62	479,62	-
Общехозяйственные расходы	841,6	841,6	318,78	318,78	-
Потери от брака	32,2	32,2	12,2	12,2	-
Себестоимость	21529,14	20476,48	8154,99	7756,29	

Сравнение затрат на сырьевые компоненты и энергоносители при различных технологиях производства, выявил экономию затрат на 4 %. Анализ структуры затрат на сырьевые компоненты и энергоносители представлен в таблице 4.11.



Таблица 4.11 - Сравнительный анализ структуры затрат кирпича опытного состава на сырьевые компоненты и энергоносители

Статьи затрат	Удельный вес, %		Изменение структуры, %
	Технология на основе БШ	Традиционная технология	
Сырье (глина)	3,0	5,3	- 2,3
Сырье (БШ)	0,3	-	-
Вода	0,1	0,1	-
Топливо	15,8	17,7	- 1,9
Энергия	3,6	3,4	+ 0,2
Отклонение затрат, %			- 4

Следовательно, себестоимость 1000 шт. кирпича по новой технологии снизится на 398,7 тыс. рублей в год и составит 7756,29 тыс. рублей.

Отсюда, себестоимость кирпича опытного образца равна 7,76 рублей, что на 40 копеек ниже стандартного образца.

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

Охрана окружающей среды представляет комплекс мер по сохранению, рациональному использованию и восстановлению природных ресурсов Земли, в том числе, богатства недр, чистоты вод и атмосферы. К таким мерам относится технологическая утилизация промышленных отходов.

Природоохранный эффект использования бурового шлама складывается из следующих элементов:

- прямая утилизация отхода нефтяной промышленности (в данном случае нефтешлама);

- использование положительных эффектов от использования нефтешламов, как замены природного сырья (глины) в производстве керамического кирпича.

Расчет платы за размещения отходов

Размер платежа зависит от токсичности отходов, их количества и от места их складирования. В случае если количества размещенных отходов по видам находятся в пределах утвержденных лимитов, то плата ( $P_{отх}$ , руб) рассчитывается по формуле

$$P_{отх} = C_{к.отх} \cdot МФ_{к.отх}, \quad (4.25)$$

где  $C_{к.отх}$  - ставка платы за размещение  $1 \text{ м}^3$ , если количество отходов  $k$  вида в пределах лимита

$МФ_{к.отх}$  - фактический объем отходов,  $\text{м}^3$ .  $МФ_{к.отх} = 135000 \text{ м}^3$  (табл. 4.12)

$$C_{к.отх} = B_{к.отх} \cdot K_э, \quad (4.26)$$

где  $B_{к.отх}$  – базовая ставка платы ( общероссийская) за размещение отходов (нефтешлам 3 класс опасности) в пределах лимита,

$$B_{к.отх} = 497 \text{ руб./т} (1093,4 \text{ руб/м}^3)$$

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

Определим плату за размещения отходов на одно нефтяное предприятие:

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

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

Кроме хранения отходов в специализированных шламовых амбарах нефтяные предприятия, несут затраты по утилизации отходов, осуществляя оплату сторонним организациям за предоставляемые услуги.

Стоимость платя за оказанные услуги составляет в среднем на 1 скважину 297 000 рублей (таблица 4.12).

Таблица 4.12 – Затраты предприятия по утилизации буровых шламов

Вид работ	Образование (среднее, с 1 скважины)	Стоимость 1 м <sup>3</sup>	Стоимость услуги, на 1 скважину, тыс. руб.
1	2	3	4
Извлечение, транспортировка, очистка БШ, м <sup>3</sup>	900	700	630
Обезвреживание БШ в соответствии с ТУ, м <sup>3</sup>		1500	1 350
В среднем на одно предприятие приходится 150 скважин, м <sup>3</sup>	135000	2200	297 000

Таким образом, с учетом годовой программы кирпичного завода по новой технологии на основе БШ - потребность бурового шлама - 3738,87 тонн в год.

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

- экономия от утилизации отходов в сумме 8225514 рублей;
- экономия от снижения платы за размещения отходов -6949737 рублей.

Годовой экономический эффект кирпичного завода составит 1052,63 тыс. рублей, за счет снижения себестоимости продукции на экономии природного сырья и энергоносителей.

Общий годовой экономический эффект в экономику от внедрения нового сырья составит 16227881 рублей.

Технико-экономические показатели эффективности предлагаемой технологии производства керамического кирпича на основе бурового шлама, представлены в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Технико-экономические показатели производства кирпича

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

## Заключение

Производственные мощности предприятий промышленности строительных материалов на территории России размещены не равномерно - свыше 60 % сосредоточены в Европейской части страны, где выпускается более 85 % продукции отрасли. В результате общеэкономического кризиса в стране возник кризис производства строительных материалов, начиная с 2008 г объемы упали, в среднем на 30 %-40 %. Однако с 2012 года строительная отрасль вышла на докризисные темпы развития: происходит наращивание выпуска продукции; закладываются новые и проходят глубокую модернизацию существующие производственные мощности.

Обзор современного состояния производства керамических материалов и анализ мирового и отечественного опыта использования природного и техногенного сырья в производстве керамического кирпича показал, что состояние сырьевой базы для производства стеновых керамических изделий в большинстве регионов России в виду отсутствия или недостаточного количества месторождений качественной глины не способствуют получению высококачественных керамических изделий.

Одним из экономически выгодных направлений использования техногенных отходов нефтяной промышленности для Западного Оренбуржья является буровой шлам и получение на его основе керамического кирпича с эксплуатационными свойствами, соответствующими требованиями действующих стандартов. Следовательно, необходимо было исследовать местное низкокачественное суглинистое сырье и буровой шлам с целью их совместного применения в технологии керамического кирпича.

В ходе первого этапа эксперимента были изучены месторождения глин Бугурусланское, Бузулукское и Курманаевское. Результаты исследования, обжиговых свойств Бузулукской глины оказались самыми худшими по сравнению с глинами Бугурусланской и Курманаевской. Так, при температуре обжига,  $^{\circ}\text{C} - 900$   $^{\circ}\text{C}$ : водопоглощение по сравнению с Курманаевской глиной

ниже на 4 %; по плотности по сравнению с Бугурусланской глиной меньше на  $0,23 \text{ г/см}^3$  и прочность при сжатии по сравнению с Курманаевской глиной снижена на 15 МПа. Отсюда для улучшения технологических свойств Бузулукской глины, был проведен развернутый анализ состава глинистого сырья.

Глина Бузулукского месторождения представляет собой смешанно-слоистые новообразования – гидрослюдисто – монтмориллонито – каолинитового типа. Особенностью глины является содержание в ней минерала цеолита, состоящего из гидратированных алюмосиликатных щелочных элементов. Структура сырья рыхлая и мелкокомковая, согласно классификации грунтов по содержанию глинистых частиц относится к суглинкам. Глинистое сырье относится к умеренно пластичным (число пластичности равно 10,44), легкоплавким (огнеупорность составляет  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ ), малочувствительная к сушке.

На втором этапе эксперимента был произведен отбор образцов бурового шлама с разных горизонтов нефтяных месторождений. Затем на основании последовательно выполненного рентгенофазового, микроструктурного, элементного и химического анализа, определен минеральный и гранулометрический состав бурового шлама. Комплексная методика позволила обосновать возможность его использования при производстве керамического кирпича. Было установлено, с помощью рентгенофазового и микроструктурного анализа, что шлам Пашийский горизонта имеет оптимальный фазовый состав. Основную массу шлама составляют карбонаты (кальцит, арагонит). Относительно меньшее содержание в шламе, имеет кварц. Также в шламе имеется небольшое количество гидрослюды, глинистых минералов (каолинита). Элементный и химический анализы подтверждают большое содержание в буровом шламе элементов и минералов в убывающем порядке: кальция, кремния, алюминия, кварца, бария, железа, натрия, калия и соответственно их оксидов. Был определен средний размер частиц шлама, прошедшего через сита и центрифугирование, равный 26,2 мкм. Для такого

шлама доля частиц с размерами от 10 мкм до 50 мкм составляет 60,71 % по массе; для частиц с размерами менее 10 мкм - 30,74 %; с размерами от 50 мкм до 100 мкм – 4,18 %. Количество частиц в шламе, имеющих размер более 100 мкм составило 5,4 %. Установлено, что буровой шлам по модулю крупности ( $M_k = 4,54$ ) относится к очень крупному строительному песку с водопотребностью  $\leq 4$  %, и средней плотностью 1067 ... 1,246 кг/м<sup>3</sup>.

Математическое планирование с помощью уравнения регрессии позволило установить рациональное соотношение компонентов керамической композиции: глина – 70 %, буровой шлам – 30 %, обеспечивающих получение керамического кирпича, сочетающего повышенную плотность с высокими прочностными показателями:

- в частности, с увеличением содержания бурового шлама с 10 % до 30 % прочность опытных образцов возрастает с 10-12 до 18-22 МПа. Повышение содержания бурового шлама с 10 % до 30 % при прочих равных условиях приводит к росту прочности в 1,5-2 раза, что объясняется повышением степени омоноличенности структуры. С возрастанием температуры обжига при любых сочетаниях переменных факторов, прочность образцов повышается на 15-20 %, однако при дальнейшем повышении содержания бурового шлама до 50 % прочность падает. Данная тенденция объясняется уменьшением содержания глинозема и снижением степени омоноличенности.

- введение в керамическую композицию стеклобоя от 10 % до 30 % положительно сказывается на росте прочности, но только в том случае, когда содержание бурового шлама составляет от 10 % до 30 %, а температура обжига составляет от 1050 °С до 1100°С. Однако при данном оптимальном соотношении шихты по прочности сильно возрастает водопоглощение, в связи с чем целесообразно ограничить расход стеклобоя до 10 %. При варьировании выше перечисленных переменных в оптимальных пределах, стеклобой - негативно влияет на плотность испытанных образцов, которая меняется от 1,0 до 1,8 т/м<sup>3</sup>.

Технико-экономическое обоснование затрат на производство керамического кирпича по технологии на основе бурового шлама показало, что финансовых затрат по сырьевым компонентам необходимо меньше на 471,8 тыс. рублей в год, чем при традиционной технологии. Таким образом, экономия затрат составила 4 %, а себестоимость 1 шт. кирпича - 7,76 рублей. Отсюда, годовой экономический эффект кирпичного завода составит 1052,63 тыс. рублей, а годовой экономический эффект нефтяного предприятия на одну скважину составит 15175251 руб.

Таким образом, с помощью экспериментальных исследований можно, утверждать, что буровой шлам нефтяных месторождений Западного Оренбуржья, возможно использовать в производстве керамического кирпича марки М 75, 100,150 по технологии на основе бурового шлама с содержанием:

- в двухкомпонентной шихте бурового шлама до 30 % при температуре обжига в диапазоне до 1100 °С;

- в трёхкомпонентной шихте: стеклобой до 10 %, буровой шлам до 30 % и глина от 60 % до 65 % при температуре обжига в диапазоне от 1050 °С до 1100 °С.



## Список использованных источников

1. Семенов, А. А. Состояние российского рынка керамических стеновых материалов / А. А. Семенов // Строительные материалы. –2014. –№ 8. –С. 9-12.
2. Семенов, А. А. Итоги развития строительного комплекса и промышленности строительных материалов в 2013 г. / А. А. Семенов // Строительные материалы. –2014.–№ 2. –С. 81-83.
3. Горбунов, А. В. Кирпич кирпичу рознь [Электронный ресурс] //Эксперт. - № 50 (832). - 17 декабря 2012 г. – Режим доступа: <http://expert.ru/expert/2012/50/kirpich-kirpichu-rozn/>
4. Кирпичный бюллетень. Итоги 2014 года. //Информационно-аналитический центр СМ ПРО. Ассоциация производителей керамических материалов. – Режим доступа:<https://base.garant.ru/71287554/#friends>
5. Производство керамического кирпича. – Режим доступа: <http://business-poisk.com/proizvodstvo-kirpicha.html>
6. Айрапетов, Г. А. Строительные материалы / Г. А. Айрапетов, О. К. Безродный, А. Л. Жолобов, А. В. Жуков. – Москва: Феникс, 2007. – 620 с. – ISBN:5-222-05904-9
7. Барабанщиков, Ю. Г. Строительные материалы и изделия / Ю. Г. Барабанщиков. – Москва: ACADEMIA, 2008. – 368 с.– ISBN: 978-5-7695-4217-6
8. Гольцов, И. Н. Возможные пути решения жилищной проблемы в России / И. Н. Гольцов, Е. В. Филипов // Жилищное строительство. – 2009. – №2.– С.2-3.
9. Кондратенко, В. А. Проблемы строительства и реконструкции кирпичных производств / В. А. Кондратенко, В. Н. Пешков, Д. В. Следнев // Строительные материалы. – 2004.– №2. – С. 3-5.
10. Корнилов, А. В. Нетрадиционные виды нерудного сырья для производства строительной керамики / А. В. Корнилов // Строительные материалы. – 2005. – № 2. – С. 50-51.

11. Захаров, А. И. Программа гармонизации экологических стандартов как инструмент повышения эффективности производства строительной керамики / А. И. Захаров, М. В. Бегак // Строительные материалы. - 2009. – № 4. - С. 17–19.
12. Захаров, А. И. Совершенствование энергоэффективности производства керамической плитки: сравнительный анализ отечественного и зарубежного опыта / А. И. Захаров и [др.] // Строительные материалы. - 2013. - № 8.- С. 41–43.
13. Химическая технология керамики: уч. пособие / под ред. И. Я. Гузмана. – Москва: ООО РИФ «Стройматериалы», 2012. – 496с.– ISBN: 978-5-4365-0026-3
14. Лопатников, М. И. Минерально-сырьевая база керамической промышленности России / М. И. Лопатников // Строительные материалы.– 2004.– № 2.– С. 36-39.
15. Гуров, Н. Г. Расширение сырьевой базы для производства стеновой керамики / Н. Г. Гуров, Л. В. Котлярова, Н. Н. Иванов. // Строительные материалы. – 2007. – № 4.– С. 41-45.
16. Буткевич, Г. Р. Посткризисный этап развития промышленности нерудных строительных материалов / Г. Р. Буткевич // Строительные материалы. –2012. –№ 2.– С. 21-23.
17. Августиник, А. И. Керамика / А. И. Августиник. – Ленинград: Стройиздат. – 1974. – 592 с.
18. Гуров, Н. Г. Подготовка керамической массы на основе закарбонированного лессовидного суглинка / Н. Г. Гуров, А. А. Наумов, Н. Н. Иванов // Строительные материалы. – 2010. –№ 7. –С. 42-45.
19. Стороженко, Г. И. Сравнительный анализ способов подготовки пресс-порошка в технологии керамического кирпича полусухого прессования / Г. И. Стороженко, А. Ю. Столбоушкин // Строительные материалы. –2008. –№ 4. – С. 27-31.

20. Стороженко, Г. И. Производство керамического кирпича из активированного суглинистого сырья / Г. И. Стороженко, Ю. А. Пак, Г. В. Болдырев // Строительные материалы. – 2001.– № 12.– С. 62-63.
21. Павлов, В. Ф. / Физико – химические основы обжига изделий строительной керамики / В.Ф. Павлов. – Москва: Стройиздат, 1977. – 240 с.
22. Химическая технология керамики и огнеупоров: учеб.для вузов / под ред. П. П. Будникова, Д. Н. Полубояринова. – Москва: Стройиздат, 1972. – 552 с.
23. Уоррел, У. Глина и керамическое сырье / под ред. В. П. Петрова. – Москва: Мир, 1978. – 237 с.
24. Крупа, А. А. Химическая технология керамических материалов: учеб.пособие / А. А. Крупа, В.С. Городов.- Киев: Вища шк., 1990. – 399 с.
25. Дерягин, Б. В. Поверхностные силы / Б. В.Дерягин, Н. В.Чураев, В. М. Муллер – Москва: Наука, 1985. – 398 с.
26. Кульчицкий, Л. И. Физико-химические основы формирования свойств глинистых пород: монография/ Л. И. Кульчицкий, О. Г. Усъяров – Москва: Недра, 1981. – 178 с. – ISBN: 5-262-00159-9
27. Осипов, В. И. Микроструктура глинистых пород/ В. И. Осипов, В. Н. Соколов, Н. А. Румянцева – Москва: Недра, 1989. – 211 с. – ISBN5-247-00473-6, 978-524-70047-38
28. Соколов, В. Н. Исследование формирования структурных связей в глинах при их дегидратации: автореф. дис. ... канд. техн. наук /В. Н. Соколов – Москва: МГУ, 1973. – 21 с.
29. Середин, В.В. Закономерности изменения структурных связей (электрокинетического потенциала) глинистых частиц в водном растворе/ В. В. Середин, П. А. Красильников, Н. А. Медведева, Т. Ю. Паршина, Т. А. Пешкова // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 2-2. – С.888
30. Салахов, А. М. Совершенствование технологии производства строительной керамики и расширение номенклатуры изделий / А. М. Салахов, В. П. Морозов, Г. Р. Туктаров //Стекло и керамика. – 2005. – № 3.– С.18-21.

31. Яценко, Н. Д. Технология малоусадочной керамической облицовочной плитки с использованием кальцийсодержащих отходов очистки шахтных вод и обогащения полиметаллических руд: автореф. дис. ... канд. техн. наук /Н. Д. Яценко.– Ростов -на-Дону, 1996. – 16 с.
32. Бабушкин, В. И. Термодинамика силикатов/ В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян. – Москва: Издательство литературы по строительству, 1984. – 308 с.
33. Белянкин, Д. С. Физико-химические системы силикатной технологии/ Д. С. Белянкин, В. В. Лопин, А. И. Горонов. – Москва: Промстройиздат, 1954. – 998 с.
34. Корнилов, А. В. Причины различного влияния известковых глин на прочностные свойства керамики/ А.В. Корнилов // Стекло и керамика. – 2005. – №12 – С. 30-32.
35. Будников, П. П. Физико-химические основы керамики/ П. П. Будников, Х. О. Геворкян. – Москва, 1956. – С. 183-198.
36. Масленникова, Г. Н. Интенсификация процесса фарфорообразования путем введения комплексной добавки / Г. Н. Масленникова, И. Х. Мороз // Стекло и керамика. – 1985. – №9. – С. 18-20.
37. M. Bulens, V. Delmon // Clay and clay minerals.– 1977. – Vol.25, – №4. – P. 271–277.
38. S.P. Chandhuri // Trans. Brit. Ceram. Soc. Bull, 1977. – Vol.76. – №5. – P. 113–120.
39. Гончаров, Ю. И. Влияние добавок  $AlF_3$ ,  $B_2O_3$  и каолинита на скорость образования муллита из оксидов / Ю. И. Гончаров, Г. Т. Остапенко, Л. И. Горогоцкая, Л. П. Тимошкова // Стекло и керамика.– 2001. – №12. – С. 23-26.
40. Вакалова, Т. В. Особенности процессов фазообразования в огнеупорных глинах в присутствии топаза / Т. В. Вакалова, В. И. Верещагин, О. А. Черноусова, Т. А. Хабас, В. М. Голованов // Стекло и керамика. – 2001. – №4 – С. 13-17.

41. Вакалова, Т. В. Структурно – фазовые превращения при обжиге нового керамического сырья топазсодержащих пород / Т. В. Вакалова, В. М. Погребенков, О. А. Черноусов // Стекло и керамика. – 2002. – №6 – С. 24-27.
42. Вакалова, Т. В. Управление процессами фазообразования и формирования структуры и функциональных свойств алюмосиликатной керамики: автореф. дис. ... д-ра техн. наук /Т. В. Вакалова. – Томск, 2006. – 42 с.
43. Гурьева, В. А. Особенности спекания керамических масс, содержащих силикаты магния / В. А. Гурьева // Стекло и керамика. – 2011. – №11. – С. 26-28.
44. Масленников, Л. Г. Керамические материалы / Л. Г. Масленников, Р. А. Мамаладзе, под ред. Г. Н. Масленников. – Москва: Стройиздат, 1991. – 331с.– ISBN: 5-274-00333-8
45. Чернявский, Е. В. Производство глиняного кирпича / Е. В. Чернявский – Москва: Стройиздат, 1974. – 141 с.
46. Гузман, И. Я. Технология пористых керамических материалов и изделий / И. Я. Гузман, Э. П. Сысоев. – Тула: Приокское книжное издательство, 1975. – 196 с.
47. Домокеев, А. Г. Строительные материалы: учеб.пособие для строит. Вузов / А. Г. Домокеев. – 2-е изд. перераб. и доп. – Москва: Высшая школа, 1989. – 495 с. – ISBN: 5-06-001250-6
48. Нагибов, Г. В. Технология строительной керамики. – М.: Высшая школа, 1968. – 359 с.
49. Котляр, В. Д. Кремнистые опоковидные породы Краснодарского края – перспективное сырье для стеновой керамики / В. Д. Котляр // Строительные материалы. – 2010. – № 4. – С. 34–37
50. Котляр, В. Д. Критерии оценки опок и опоковидных пород в качестве сырья для стеновой керамики / В. Д. Котляр, Б. В. Талпа // Материалы Всеросс.

науч. конф. «Осадочные формации и связанные с ними полезные ископаемые». – Ростов-на-Дону: ЮФУ, СКНЦВШ. – 2011. – С. 88–91.

51. Котляр, В. Д. Стеновые керамические изделия на основе кремнистых опал-кристобалитовых пород – опок: дис. ... д-ра техн. наук. 05.23.05 / Котляр Владимир Дмитриевич. – Ростов-на-Дону. – 2012. – 445 с.

52. Ашмарин, А. Г. Керамические стеновые материалы на основе цеолитсодержащих глинистого сырья / А. Г. Ашмарин, Н. И. Наумкина, А. М. Губайдуллина, В. Г. Ласточкин // Строительные материалы. – 2010. – № 4. – С. 44 – 46.

53. Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек. – Москва: Мир, 1976. – 781 с.

54. Кара-Сал, Б. К. Получение облицовочного кирпича на основе низкосортного суглинка и цеолитсодержащего песчаника / Б. К. Кара-Сал, Л. Э. Куулар // Строительные материалы. – 2010. – № 4. – С. 38-39.

55. Кара-Сал, Б. К. Использование глинистых пород Тувы для производства керамических изделий / Б. К. Кара-Сал // Строительные материалы. – 2003. – № 11, – С. 43–45.

56. Кара-Сал, Б. К. Керамические строительные материалы, полученные обжигом при пониженном давлении: дис. ... д-ра. техн. наук. 05.23.05 / Кара-Сал, Б. К. Кызыл. – 2006. – 307 с.

57. Павлов, В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В.Ф. Павлов. – Москва: Стройиздат, 1977. – 239 с.

58. Ашмарин, А. Г. Цеолитсодержащие глинистые породы как сырье для производства керамических стеновых материалов / А. Г. Ашмарин, А. С. Власов // Строительные материалы. – 2005. – № 2. – С. 52–53.

59. Кара-сал, Б. К. Интенсификация спекания легкоплавких глинистых пород с изменением параметров среды обжига / Б. К. Кара-сал // Стекло и керамика. – 2007. – № 3. – С. 14-16.

60. Кирпич и камень керамические. Общие технические условия: ГОСТ 530-2007. – Москва: Стандартинформ, 2007. – 38 с.

61. Салахов, А. М. ОАО Алексеевская керамика на инновационном пути создания высокотехнологического производства / А. М. Салахов, Р. Р. Кабиров, Р. А. Салахова // Строительные материалы. – 2010. – № 12. – С. 16–19.

62. Ашмарин, Г. Д. Инновационные технологии высокоэффективных керамических строительных изделий на основе кремнистых пород / Г. Д. Ашмарин, В. Г. Ласточкин, В. В. Илюхин, А. Г. Минаков, А. В. Татьянчиков // Строительные материалы. – 2011. – № 7. – С. 28–30.

63. Володина, Н. Н. Исследование возможности получения кирпича из отходов углеобогащения Череповецкого МЗ способом полусухого прессования / Н. Н. Володина, О. В. Мазова, В. Н. Орловская, Г. П. Петрова // Сб. трудов ВНИИСтром. – 1984. – Вып. 51 (79). – С.41 -53.

64. Столбоушкин, А. Ю. Особенности формирования структуры керамического матричного композита из гранулированных шихт / А. Ю. Столбоушкин // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2008. – № 11. – С. 25-32.

65. Чаус, К. В. Технология производства строительных материалов, изделий и конструкций/ К. В. Чаус, Ю. Д. Чистов, Ю. В. Лабзина. Режим доступа: <http://www.bibliotekar.ru/7-stroymaterialy/index.htm>

66. Строительные материалы и изделия [Электронный ресурс]. Учебник для инжен.-экон. спец. Строит. вузов. – 5–е изд., переаб. и доп. Режим доступа: <http://www.bibliotekar.ru/spravochnik-76/>

67. Комар, А. Г. Строительные материалы и изделия / А. Г. Комар.– Москва: Высшая школа, 1988 - С. 527

68. Добавки в глину для кирпича. - Режим доступа: <http://kirpich-sbm.ru/sostav-gliny-dlya-kirpicha.html>

69. Ботвина, Л. М. Строительные материалы из лессовидных суглинков.– Ташкент: Укитувчи, 1984. – 40 с.

70. Камалов, С. А. География размещения месторождений природных ископаемых Уральской области и их народнохозяйственной применение/ С. А. Камалов, К. А. Ли. — Уральск, 1992. — 139 с.

71. Монтаев, С. А. Стеновая керамика на основе композиции техногенного и природного сырья Казахстана: монография/ С. А. Монтаев, Ж. Д. Сулейменов. — Алматы, 2006. –190 с.

72. Боков, В. Г. Техногенные ресурсы России. Сырье для производства строительных материалов / В. Г. Боков. – Москва: ЗАО «Геоинформмарк», 2001. – 91 с.

73. Виноградов, В. Н. Экономическая оценка комплексного минерального сырья/ В. Н. Виноградов.– Москва: Недра, 1978. – 223 с.

74. Четверев, В. И. Экономическая эффективность использования природно-ресурсного потенциала / В. И. Четверев. – Москва: Изд-во МГУ, 2001. - 247 с. – ISBN: 5-211-03847-9

75. Воробьева, В. В. Ресурсо- и энергосбережение в производстве строительной стеновой керамики / В. В. Воробьева, В. Г. Леонов // Известия ТулГУ. Естественные науки. – 2014. – Вып. 1. Ч. 2. – С. 80–88.

76. Боженков, П. И. Комплексное использование минерального сырья для производства строительных материалов / П. И. Боженков. – Ленинград, Москва: Госстройиздат, 1963. – 160 с.

77. Еромасов, Р. Г. Эффективность использования кварцсодержащих техногенных продуктов для производства керамических строительных материалов / Р. Г. Еромасов, Э. М. Никифорова, Т. В. Ступко, Е. Д. Кравцова, Ю. Е. Спектор // Технические науки. Фундаментальные исследования. – 2013. – № 4. – С. 24–29.

78. Карелин Я. А. Очистка производственных сточных вод нефтеперерабатывающих заводов/ Я. А. Карелин, И. А. Попова. – Москва: Стройиздат, 1982. –184 с.

79. Мазлова, Е. А. Разработка комплекса природоохранных технологий обезвреживания отходов предприятий нефтеперерабатывающей отрасли: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Москва, 2002. – 48 с.

80. Шипигузов, Л. М. Возможные методы комплексной переработки и утилизации нефтешламов / Л. М. Шипигузов, Ю. Г. Герин // Труды



Международной конференции «Актуальные проблемы экологической безопасности территорий и населения». Бангкок - Паттайя, 22-30 апреля 2000 г. – Пермь, 2000. –201–203 с.

81. Пат. 2107703 Российская Федерация, МКИ C08L 95/00, C04B. Нефтегрунтовая смесь / Шипигузов Л. М, Кобяков Н. И., Антропов А. И., Рахимкулов Р. С., Кошелев Н. В., Бодрягина А. Н.; заявитель и патентообладатель. Шипигузов Л. М, Кобяков Н. И., Антропов А. И., Рахимкулов Р.С., Кошелев Н. В., Бодрягина А. Н. – опубл. 20.07.1995.

82. Пат. 2175661 Российская Федерация, МКИ C08L 95/00, E04D 5/02. Способ приготовления гидроизоляционного кровельного материала / Шпербер Р. Е., Шпербер Е. Р., Шпербер Ф. Р., Шпербер И. Р., Шпербер Р. С., Шпербер; заявитель и патентообладатель Строительное научно-техническое малое предприятие «ЭЗИП». – № 99123602/03; заявл. 10.11.1999; опубл. 10.11.2001.

83.Скрипникова, Н. К. Использование отходов нефтяных месторождений для получения керамического кирпича с оплавленной поверхностью / Н. К. Скрипникова, М. А. Семеновых, Т. В. Князев // Молодежь, наука, технологии: новые идеи и перспективы. – 2015. – С. 215–216.

84. Перфилов, В. А. Утилизация бурового шлама для изготовления кирпича полусухого прессования / В. А. Перфилов, И. Г. Лукина //Материалы VI Международной научно-технической конференции «Надежность и долговечность строительных материалов, конструкций и оснований фундаментов». – Волгоград: ВолгГАСУ, 2011. – С. 253-254.

85. Орешкин, Д. В. Применение бурового шлама для производства эффективных стеновых материалов / Орешкин Д. В., Семенов В. С., Чеботаев А. Н., Перфилов В. А., Лепилов В. И., Лукина И. Г. // Промышленное и гражданское строительство. – 2012. – № 11. – С. 38–40.

86. Гуров, Н. Г. Повышение морозостойкости керамического камня полусухого прессования минеральной модифицирующей добавкой / Н. Г.

Гуров, А. А. Наумов. А. Н. Юндин // Строительные материалы. – 2012. – № 5. – С.78-80.

87. Яценко, Н. Д. Уплотнение поверхности кирпича путем уплотнения катионной обработки/ Д. Н. Яценко // Строительные материалы. – 2010. – №11. – С.52-53.

88. Бокарева, В. А. Исследование свойств керамических строительных материалов из техногенного сырья Кольского полуострова / В. А. Бокарева // Минералогия техногенеза. - 2011. Миасс: ИМинУрО РАН, 2011. С.192-197.

89. Бокарева В. А. Получение керамических строительных материалов из хвостов обогащения руд Кольского полуострова / В. А. Бокарева, Д. В. Макаров, О. В. Суворова, В. Е. Плетнева // Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий. Молодежная конференция.– Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2010. – С.20-25.

90. Бокарева, В. А. Получение керамических строительных материалов из хвостов обогащения руд Кольского полуострова // Минералогия техногенеза-2010. – Миасс: ИМинУрО РАН, 2010. – С.163-169.

91. Исследование влияния распределения пор по размерам на технические свойства керамического материала / О. В.Суворова, В. А. Кумарова, А. Т. Беляевский [и др.] // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://helion-ltd.ru/influence-distribution/>

92. Нариков, К. А. Исследование свойств стеновой керамики с использованием механоактивированной композиционной добавки / К. А. Нариков, А.У. Жанторе // Молодой ученый. - 2015. - №20. - С. 49-51.

93. Исследование седиментационных свойств суглинка и техногенных отходов промышленности с целью их применения при производстве керамического кирпича / А. П. Приходько, Н. В. Шпирько, Н. С. Сторчай [и др.] // Вестник Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры. - 2012. - №10. - С. 17-27.

94. Исследование низкокачественного сырья и техногенных отходов промышленности с целью их применения при производстве керамического

кирпича / А. П. Приходько, Н. В. Шпирько, Н. С. Сторчай [и др.] // Вестник Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры. - 2012. - №7-8. - С. 16-24.

95. Сайбулатов, С. Ж. Ресурсосберегающая технология керамического кирпича на основе зол ТЭС/ С.Ж. Сайбулатов – Москва: Стройиздат,1990. – 248 с.

96. Орешкин, Д. В. Проблемы строительного материаловедения и производства строительных материалов / Д.В. Орешкин // Строительные материалы. – 2010. –№ 11. – С. 6-9.

97. Wagner L.E., Jones M.M. The attenuation of chemical elements in acidic leachates from coal mineral wastes by soils // Environ Geology and Water Sciences. 1984. Vol. 6.No. 3.Pp. 161-170.

98. Баталин, Б. С. Керамический кирпич из терриконигов Кизеловского угольного бассейна / Б. С. Баталин, Т. А. Белозерова, М. Ф. Гайдай, С. Э. Маховер // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2012. – № 11. – С. 18-22.

99. Мещанинов, Ф. В. Термобарогеохимические модели трансформации пород отвалов угольных шахт Восточного Донбасса /Ф. В. Мещанинов // Науч. конф. аспирантов и соискателей : тезисы докл. – Ростов- на-Дону, 2001. С. 49-51.

100. Вайсман, Я. И. Применение отходов угледобычи в производстве строительной керамики/ Я. И. Вайсман, К. Г. Пугин, М. Ф. Гайдай, Н. С. Семейных // Вестник МГСУ. – 2014. – № 12. – С. 131-140.

101. Еромасов, Р. Г. Эффективность использования кварцсодержащих техногенных продуктов для производства керамических строительных материалов / Р. Г. Еромасов, Э. М. Никифорова, Т. В. Ступко, Е. Д. Кравцова, Ю. Г. Спектр // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 4-1. – с. 24-29;

102. Бородин, Э. Г. Керамические стеновые материалы на основе пыли электрофильтров Братского завода ферросплавов с добавлением ПАВ:

[Электронный ресурс] / Э. Г. Бородин, А. С. Кондратьева, И. С. Альпова. – Режим доступа :[https://brstu.ru/static/unit/journal\\_smt/docs/number12/117-121.pdf](https://brstu.ru/static/unit/journal_smt/docs/number12/117-121.pdf)

103. Raut S. P., Ralegaonkar R. V., Mandavgane S. A. Development of sustainable construction material using industrial and agricultural solid waste: A review of waste-create bricks // *Construction and Building Materials*. – 2011. – V. 25. – P. 4037–4042.

104. Zhang L. Production of bricks from waste materials – A review // *Construction and Building Materials*. – 2013. – V. 47. – P. 643–655.

105. Muñoz Velasco P., Morales Ortíz M. P., MendivilGiry M. A., Muñoz Velasco L. Fired clay bricks manufactured by adding wastes as sustainable construction material – A review // *Construction and Building Materials*. – 2014. – V. 63. – P. 97–107.

106. Monteiro S. N., Fontes Vieira C. M. On the production of fired clay bricks from waste materials: A critical update // *Construction and Building Materials*. – 2014. – V. 68. – P. 599–610.

107. Kizinievič O., Žurauskiene R., Kizinievič V., Žurauskas R. Utilisation of sludge waste from water treatment for ceramic products // *Construction and Building Materials*. – 2013. – V. 41. – P. 464–473.

108. Benlalla A., Elmoussaouiti M., Dahhou M., Assafi M. Utilization of water treatment plant sludge in structural ceramics bricks // *Applied Clay Science*. – 2015. – V. 118. – P. 171–177.

109. Pérez-Villarejo L., Martínez-Martínez S., Carrasco-Hurtado B., Eliche-Quesada D., Ureña-Nieto C., Sánchez-Soto P. J. Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay bricks // *Applied Clay Science*. – 2015. – V. 105–106. – P. 89–99.

110. Contreras, M., Martín M. I., Gázquez M. J., Romero M., Bolívar J. P. Valorisation of ilmenite mud waste in the manufacture of commercial ceramic // *Construction and Building Materials*. – 2014. – V. 72. – P. 31–40.

111. Гурьева, В. А. Структурно-фазовые особенности строительной керамики на основе техногенного магнезиального сырья и низкосортных

глин/В. А. Гурьева, В. В. Прокофьева // Строительные материалы. – 2014. – № 4. – С. 55–57.

112. Pérez-Villarejo L., Martínez-Martínez S., Carrasco-Hurtado B., Eliche-Quesada D., Ureña-Nieto C., Sánchez-Soto P. J. Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay bricks // Applied Clay Science. – 2015. – V. 105–106. – P. 89–99.

113. Chen Y., Zhang Y., Chen T., Zhao Y., Bao S. Preparation of eco-friendly construction bricks from hematite tailings // Construction and Building Materials. – 2011. – V. 25. – P. 2107–2111.

114. Пат. 2413700 Германия, МПК СО4В35/634. Применение карбоксилатсодержащих полимеров в качестве добавок в керамических массах/ Гуцманн М., Видеманн Т., Беккер Ш., Шмидт М., Гетц Т., Бродт Г., Пакуш Й. - Заявл.04.07.2006; Оpubл. 20.08.2009.

115. Фадеева, В. С. Современные методы исследования строительных материалов /под ред. Фадеевой В. С. – Москва: ВНИИНСМ. – 1962. – С. 135

116. Слепова, И. Э. Оценка возможности использования глин месторождений Пензенской области для производства керамической продукции: [Электронный ресурс]/ И. Э. Слепова, Р. В. Тарасов, Л. В. Макарова// Современные научные исследования и инновации. – 2014. – №8. – Режим доступа: <http://web.snauka.ru/issues/2014/08/37211>. – 19.11.2016.

117. Горшков, В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В. С. Горшков, В. В. Тимашев, В. Г. Савельев. – Москва: Высшая школа, 1981. – 135 с.

118. Журавлев, М. И. Механическое оборудование предприятий вяжущих материалов и изделий на базе их: учебник для вузов / М. И. Журавлев, А. А. Фоломеев. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Высшая школа, 1983. – 232 с., ил.

119. Справочник по производству строительной керамики. Том 3. Стеновая и кровельная керамика/ под ред. М. М. Наумова, К. А. Нохратяна.–

Москва: Государственное издательство литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1962. – 699 с.

**Приложение А**  
**(справочное)**  
**Список сокращений**

**БШ** - буровой шлам

**TG** - кривая потери массы

**DTG** - дифференциально-термогравиметрическая кривая

**DTA** - дифференциально-термическая кривая

**РФА** - рентгенофазовый анализ