

УДК 552.52: 553:691

DOI: [10.46698/VNC.2022.45.82.011](https://doi.org/10.46698/VNC.2022.45.82.011)

Оригинальная статья

Низкообжиговая, энергосберегающая, экологически безопасная технология производства керамических материалов на основе глинистых сланцев

Б. Д. Тотурбиев , С. А. Мамаев , А. Б. Тотурбиев 

ФГБУН Институт геологии Дагестанского научного центра РАН, Россия, 367010,
Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. Ярагского, 75, e-mail: dangeogis@mail.ru

Статья поступила: 12.01.2022, доработана: 17.02.2022, одобрена в печать: 25.02.2022

Резюме: Актуальность работы. В настоящее время, с целью энерго- и ресурсосбережения в производстве строительных материалов для строительной отрасли ставятся задачи разработки эффективных стеновых материалов нового поколения, предусматривающие отказ от традиционных обжиговых стеновых материалов, применение которых значительно удорожает стоимость зданий и сооружений. В этой связи разработка и внедрение энергосберегающих строительных материалов нового поколения, произведенных по низкообжиговой и безобжиговой технологиям с использованием природного минерального и техногенного сырья является весьма актуальной задачей. **Цель работы.** Обоснование нового научного направления в технологии производства керамических строительных материалов, а именно безобжигового материала из нерудного минерального сырья на примере низкообжиговых глинистых сланцев, результаты использования которого позволят предположить возможность получения аналогичных строительных материалов и из других видов нерудного сырья (аргиллиты, бентониты, кремнеземистые породы и т.д.). **Методика работы.** Для выполнения комплексных физико-химических исследований нерудного сырья – глинистого сланца были проведены дифференциально-термический, рентгенографический и петрографический анализы глинистого сланца. А для определения нормальной густоты, сроков схватывания, нормальной консистенции стандартных растворов были также применены стандартные методики (ГОСТ 310.1-76...310.3-76, 310.4-81). Физико-технические свойства разработанного безобжигового стенового керамического материала определяли по стандартным методикам в соответствии с ГОСТ 530-95 и ГОСТ 8462-85. **Результаты работы.** Проведенные теоретические и экспериментальные исследования показали возможность получения безобжигового керамического материала из низкообожженного (600°C) глинистого сланца, при совместном помоле с негашеной известью до удельной поверхности 2500 см²/г, путем введения нанодисперсных полисиликатов натрия и перемешивания с водой, и формования из полученной массы изделий, твердение которых происходит как в естественных условиях, так и при тепловлажностной обработке (80–90°C) за счет взаимодействия извести с нанодисперсными частицами полисиликата натрия, а также алюминатными и силикатными составляющими сланца с образованием соответственно гидроалюминатов и гидросиликатов кальция. Новизной этих исследований является возможность получения производства керамических материалов по безобжиговой технологии из низкообожженного нерудного минерального сырья – глинистых сланцев, обжиг которых осуществляется до формования изделий и при низких температурах 500–600°C при этом содержание его в составе смеси составляет до 90–95%, общей массы, что позволяет называть полученный материал керамическим.

Ключевые слова: нерудное минеральное сырье, низкообжиговые глинистые сланцы, нанодисперсные полисиликаты натрия, композиционное вяжущее, керамические материалы.

Для цитирования: Тотурбиев Б. Д., Мамаев С. А., Тотурбиев А. Б. Низкообжиговая, энергосберегающая, экологически безопасная технология производства керамических материалов на основе глинистых сланцев. *Геология и геофизика Юга России*. 2022. 12 (1): 148–161. DOI: 10.46698/VNC.2022.45.82.011.

DOI: [10.46698/VNC.2022.45.82.011](https://doi.org/10.46698/VNC.2022.45.82.011)

Original paper

Low-burning, energy-saving, environmentally safe technology for producing ceramic materials based on clay shales

B. D. Toturbiev^{id}, S. A. Mamaev^{id}, A. B. Toturbiev^{id}

Institute of Geology of the Dagestan Scientific Center of the RAS, 75 Yaragskiy Str.,
Makhachkala 367010, Russian Federation, e-mail: dangeogis@mail.ru

Received: 12.01.2022, revised: 17.02.2022, accepted: 25.02.2022

Abstract: Relevance. Currently, in order to save energy and resources in the production of building materials for the construction industry, the tasks are set to develop effective new generation wall materials that provide for the abandonment of traditional fired wall materials, which significantly increases the cost of buildings and structures. In this regard, the development and implementation of energy-saving building materials of a new generation using low-burning and non-burning technologies using natural mineral and technogenic raw materials is a very urgent task. **Aim.** Substantiation of a new scientific direction in the technology of production of ceramic building materials, namely non-fired from nonmetallic mineral raw materials by the example of low-fired clay shales, the results of which will suggest the possibility of obtaining similar building materials on other types of nonmetallic raw materials (mudstones, bentonites, siliceous rocks, etc...). **Methods.** Differential thermal, X-ray and petrographic analyzes of the shale were carried out to carry out complex physical and chemical studies of nonmetallic raw materials – shale. And to determine the normal density, setting time, normal consistency of standard solutions, standard methods were also used (GOST 310.1-76, 310.3-76, 310.4-81). GOST 530-95 and GOST 8462-85. **Results.** The performed theoretical and experimental studies have shown the possibility of obtaining a non-fired ceramic material from low-fired (600 ° C) clay shale, by joint grinding with quicklime to a specific surface of 2500 cm² / g, by introducing nanodispersed sodium polysilicates and mixing with water, and molding from the resulting masses of products, the hardening of which occurs both under natural conditions and during heat and humidity treatment (80-90 ° C) due to the interaction of lime with nanodispersed sodium polysilicate particles, as well as aluminate and silicate components of shale with the formation of hydroaluminates and calcium hydrosilicates, respectively. The novelty of these studies is the possibility of obtaining the production of ceramic materials using low-firing technology from low-fired nonmetallic mineral raw materials – clay shales, which are fired before molding products and at low temperatures of 500-600 ° C, while its content in the mixture is up to 90-95%, total mass, which makes it possible to call the resulting material ceramic.

Key words: nonmetallic mineral raw materials, low-fired clay shale, nanodispersed sodium polysilicates, composite binder, ceramic materials.

For citation: Toturbiev B. D., Mamaev S. A., Toturbiev A. B. Low-burning, energy-saving, environmentally safe technology for producing ceramic materials based on clay shales. *Geologiya i Geofizika Yuga Rossii = Geology and Geophysics of Russian South*. (in Russ.). 2022. 12 (1): 148–161. DOI: 10.46698/VNC.2022.45.82.011.

Введение

Масштабы и темпы роста развития современного производства в различных отраслях промышленности требуют разработки и внедрения критических инновационных наукоемких, энерго-ресурсосберегающих, экологически чистых, высоких технологий в различных отраслях промышленности.

Скорейшее решение этой актуальной задачи, когда в мире нарастает экологическая напряженность, рассматривается как стратегическое направление рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды, особенно в странах с высоким научно-техническим и промышленным потенциалом [Путин, 1999].

В этой связи строительная отрасль, относящаяся к крупным потребителям минерально-сырьевых ресурсов, особенно строительная индустрия, требует необходимость создания новых перспективных технологий получения строительных материалов и конструкций на основе местного нерудного минерального сырья [Воробьев, Джимиева, 2008; Бессонов, 2017].

Сейчас, с целью энерго- и ресурсосбережения в производстве строительных материалов для строительной отрасли ставятся задачи разработки эффективных стеновых материалов нового поколения, предусматривающие отказ от традиционных обжиговых стеновых материалов, применение которых значительно удорожает стоимость зданий и сооружений.

Анализ данных ранее проведенных научных исследований в этом направлении [Булгаков, 1998; Лопатников, 2004; Гальперина и др., 1988; Рыбьев и др., 1987; Gendler, Kovshov, 2016; Muñoz et al., 2014; Lianyang, 2013; Scholtzova et al., 2013] показывает, что известные традиционные способы производства керамических изделий состоят из добычи, транспортирования и хранения сырьевых материалов, их переработки и обогащения, приготовления керамических масс, формования сырца, сушки и обжига изделий, который осуществляется в основном по обжиговой технологии. Следовательно, весьма энергоемкой технологии, что усложняет, удорожает и значительно удлиняет технологический процесс изготовления изделий.

Целью исследований является разработка и внедрение энергосберегающих строительных материалов нового поколения по низкообжиговой и безобжиговой технологиям с использованием природного минерального и техногенного сырья, что становится очевидной необходимой задачей для развития современной экономики в этой области.

В этой связи в лаборатории комплексных исследований горных пород и композиционных материалов Института Геологии ДФИЦ РАН проводятся научные исследования комплексного использования ресурсов нерудного сырья для строительной индустрии, на базе современных наукоемких, энерго- и ресурсосберегающих и высоких технологий.

По результатам исследований разработаны инновационные проекты, позволяющие проводить комплексное освоение месторождений нерудного сырья, в том числе вскрышных пород, включая добычу, переработку и производство строительных материалов [Chmielarz et al., 2013; Тотурбиев и др., 2018, 2019; Шутенко, 2008].

Методы исследований

Для выполнения комплексных физико-химических исследований нерудного сырья – глинистого сланца были проведены дифференциально-термический, рентгенографический и петрографический анализы глинистого сланца. Были также применены стандартные методики (ГОСТ 310.1-76...310.3-76, 310.4-81), в том числе для определения нормальной плотности, сроков схватывания, нормальной консистенции стандартных растворов соответственно их активности, как при нормальном твердении, так и при тепловлажностной обработке (ТВО) по режиму 2+3+6+2

ч (соответственно: продолжительность предварительного выдерживания, подъём температуры и остывание) при температуре изотермического прогрева 85–90°C. Физико-технические свойства разработанного безобжигового стенового керамического материала определяли по стандартным методикам в соответствии с ГОСТ 530-95 и ГОСТ 8462-85. При этом для определения водопоглощения материала насыщение образцов проводили кипячением их в воде в течение 5 ч, а оценку морозостойкости по степени повреждения и по потере массы после требуемого количества циклов при объёмном замораживании образцов с использованием термокамеры «Синтез», обеспечивающей позиционное регулирование температур в диапазоне от –17 до –25°C.

Объект исследований

Исследуемый нами глинистый сланец Дагестанского месторождения представляет собой смесь глинистых минералов: хлорита, монтмориллонит – гидрослюдистого смешано-слоистого образования, полевых шпатов, гидрооксидов железа и кристаллического кварца.

Химический состав глинистого сланца содержит следующие оксиды (в масс., %): SiO_2 -52,8; Al_2O_3 -20,18; Fe_2O_3 -9,60; CaO -0,69; MgO -2,98; SO_3 -1,68; Na_2O -0,32; K_2O -1,62; TiO_2 -0,8 и потери при прокаливании 9,6%, видимо, определяются дегидратацией глинистых минералов, а также выгоранием органики. Проведённые дифференциально-термический, рентгенографический и петрографический анализы глинистого сланца показали, что разложение материалов глини происходит при температуре 465–550°C. При этих же температурах на рентгенограмме отмечается частичное разложение хлорита с образованием гематита, количество которого с увеличением температуры растёт, что отмечается красной окраской полученного продукта при обжиге. На рентгенограмме имеются также линии, относящиеся к минералу монтмориллониту. Дифференциально-термическим анализом установлено удаление адсорбированной воды при 100–190°C, конституционной при 500–600°C и разрушение кристаллической решетки при температуре 800–880°C. В этом интервале температур (800–880°C) по данным петрографического анализа отмечается образование стеклофазы. При температуре 1250°C происходит полное разложение глинистых минералов и кварца с образованием муллита и гематита, а также увеличивается количество стеклофазы.

Таким образом, на основании комплексных физико-химических исследований можно отметить, что представленный глинистый сланец не может обладать гидравлической активностью после обжига без соответствующих добавок обладающих гидравлической активностью.

Поэтому в дальнейшем наши исследования были направлены на использование низкообоженных глинистых сланцев в качестве тонкомолотой минеральной добавки при разработке состава вяжущей композиции. В качестве связующего вещества в состав композиции была введена комовая известь как наиболее применяемая для этих целей.

С этой целью для оптимизации температуры обжига глинистого сланца и предварительной оценки возможности его использования была проведена серия обжигов при температуре 500°C, 600°C, 800°C, 1000°C и 1200°C. Выдержка смеси минералов в обжиговой печи при заданной температуре была принята во всех режимах 1 час.

Далее для сравнительной оценки гидравлической активности смеси минералов, полученной при каждом из обжигов, изготовлены образцы в виде кубиков 1х1х1 см из совместно молотого низкообожжённого глинистого сланца и комовой извести. Формы с образцами выдерживались трое суток во влажной среде, а затем подвергались испытаниям на прочность при сжатии, которые проводились на ручном прессе через 3, 7, 14, 21 и 28 суток. В каждом определении разрушению подвергались шесть кубиков. Результаты испытаний представлены в таблице 1. Откуда следует, что наилучшие показатели по прочности показывают образцы из сланцев, обожжённые при температуре 600-800°C составов 2,3.

Близкие результаты показывает добавка, обожжённая при температуре 600°C. Обжиг при температуре 1200°C приводит к ухудшению показателей. Таким образом, результаты проведённых испытаний позволяют сделать предварительный вывод, о возможности получения вяжущей композиции на базе низкообжигового глинистого сланца при совместном помоле с негашеной известью.

Результаты работы и их обсуждение

В данной статье приведены результаты проведённых экспериментальных исследований возможности применения низкообжиговых глинистых сланцев для изготовления вяжущих композиций и стеновых материалов на их основе, получаемых по энергосберегающей технологии [Chmielarz, 2013].

Изготовление композиционного вяжущего осуществлялось путем совместного помола низкообжигового глинистого сланца и комовой извести в шаровой мельнице. Дисперсность полученного таким образом композиционного вяжущего составляло $S_{уд} = 2500-3000 \text{ см}^2/\text{г}$, что подтверждает его высокую размолоспособность. Плотность – $2,58 \text{ г/см}^3$ и насыпная плотность – 890 кг/м^3 .

Откуда следует, что композиционное вяжущее характеризуется наименьшими показателями насыпной плотности, что соответствует более низкой плотности его компонентов – извести и сланца.

Предварительные результаты определения стандартных характеристик разработанного композиционного вяжущего в сравнении их с традиционным гидравлическим вяжущим – портландцементом, показали его высокую водопотребность, при этом нормальная густота существенно превышает показатель контрольного образца из портландцемента и отличается более длительными сроками схватывания.

С целью сокращения срока схватывания разработанного вяжущего нами были проведены дополнительные эксперименты с введением в оптимальный состав вяжущего полуводного гипса, структурообразование которого в значительной степени определено гидратацией полуводного гипса.

Результаты, полученные на образцах из бесцементного композиционного вяжущего, с введением полуводного гипса до 5% от массы вяжущего были уточнены при испытании по стандартным методикам, в том числе с определением нормальной густоты, сроков схватывания, нормальной консистенции стандартных растворов соответственно и их активности, как при нормальном твердении, так и при тепловлажностной обработке (ТВО) по режиму 2+3+6+2 ч (соответственно продолжительность предварительного выдерживания, подъём температуры и остывание) при температуре изотермического прогрева 85–90°C (методики ГОСТ 310.1-76, 310.3-76, 310.4-81).

Таблица 1 / Table 1

**Результаты физико-механических испытаний образцов /
Results of physical and mechanical tests of samples**

Составы тонкомолотых композиций / Compositions of finely ground compositions	В/В, % W/W, %	Прочность при сжатии, МПа, в возрасте, сут. / Compressive strength, MPa, age, days.				
		3	7	14	21	28
Низкообжиговый глинистый сланец (500°C): негашеная известь – 80:20 мас., % / Low- calcination shale (500°C): quicklime – 80:20% wt	40	2,9	5,8	8,7	11,2	12,7
Низкообжиговый глинистый сланец (600°C): негашеная известь – 80:20 мас., % / Low- calcination shale (600°C): quicklime 80:20% wt	42	4,3	8,3	11,1	13,2	14,8
Низкообжиговый глинистый сланец (800°C): негашеная известь – 80:20 мас., % / Low- calcination shale (800°C): quicklime 80:20% wt	44	4,9	8,1	10,9	13,1	14,6
Низкообжиговый глинистый сланец (1000°C): негашеная известь – 80:20 мас., % / Low- calcination shale (1000°C): quicklime 80:20% wt	48	3,9	6,1	9,9	12,1	13,4
Низкообжиговый глинистый сланец (1200°C): негашеная известь – 80:20 мас., % / Low- calcination shale (1200°C): quicklime 80:20% wt	52	2,3	4,8	8,1	10,2	12,2

Результаты определения стандартных характеристик полученных вяжущих приведены в таблице 2. Они также свидетельствуют о более высокой водопотребности вяжущих, содержащих низкообожженный сланец, нормальная плотность которых (28,5-33%) существенно превышает водопотребность контрольного образца из портландцемента (24,3%).

Разработанное композиционное вяжущее обладает наиболее длительными сроками схватывания, структурообразование которого на ранней стадии в значительной степени определяется гидратацией полуводного гипса, количество которого сравнительно невелико.

Прочность при сжатии образцов нормального твердения в значительной степени отличается при использовании композиционного вяжущего от прочности контрольных образцов из портландцемента. Значения прочности были почти в 4 раза ниже и не имели прочности при изгибе.

В условиях тепловлажностной обработки гидратационные процессы в композиционном вяжущем с введением полуводного гипса значительно интенсифицируются, а прочность при сжатии составляет 19,7 МПа, уступая прочности контрольных образцов не более чем на 26%.

Во всех случаях использования разработанного вяжущего, с полуводным гипсом, пропаренные образцы не имели признаков деструктивных изменений (трещин, вспучивания поверхности), что подтверждается сроками схватывания и данными об их достаточно интенсивном структурообразовании в первые часы и после затворения с водой. С целью активизации физико-химических процессов, таких как адгезионных и когезионных свойств, определяющих соответственно клеящую способ-

Таблица 2 / Table 2

Сравнительные показатели характеристик композиционного вяжущего на основе обожженного глинистого сланца (600°C) при испытании по ГОСТ 311-76...ГОСТ 310.3-76, ГОСТ 310.4-81 /

Comparative indicators of the characteristics of a composite binder based on burntclayshale (600°C) when tested in accordance with GOST 311-76... GOST 310.3-76, GOST 310.4-81.

Вид вяжущего / Binder type	$S_{уд}$, см ² /г / S_{ud} , cm ² /g	Нормальная плотность, % / Normal density, %	Сроки схватывания, ч-мин. / Setting time, h-min		В/В раствора / IV solution	Распływ конуса, см мм / Cone spread, cm mm	R, МПа (изгиб/сжатие) в воздухе после 1 сут / R, МПа (bending / compression) in air after 1 day	
			Начало / Start	Конец / End			Норма тверд. / Norm is firm.	TBO / TVO
Портландцемент (контроль) / Portland cement (control)	2450	24,3	4-45	7-20	0,40	105	2,4/6,7	5,1/26,5
Композиционное вяжущее / Composite binder	4500	33,0	2-45	5-05	0,45	107	-/1,8	5,0/19,7
Портландцемент (справочные данные и нормативные требования) / Portland cement (reference data and regulations)	Не нормируется обычно 2500-3000 / Not standardized usually 2500-3000	Не нормируется обычно 22-31 / Not standardized usually 22-31	Не ранее 45 мин. (ГОСТ 10178) / Not earlier than 45 min. (GOST 10178)	Не позднее 10 час (ГОСТ 0178) / Not later than 10 hours (GOST 0178)	0,4 (ГОСТ 310.4-85) / 0,4 (GOST 310.4-85)	106-115 (ГОСТ 310.4-85) / 106-115 (GOST 310.4-85)	Не нормируется / Not standardized	

ность этой связки и прочность клеевых контактов, обеспечивающих механическую прочность композиции, а также образование соответствующих гидроалюминатов и гидросиликатов кальция из алюминатных и силикатных составляющих глинистого сланца, в состав композиционного вяжущего вводили модифицирующую добавку для определения ее влияния на основные свойства вяжущего.

В качестве модифицирующей добавки использовали нанодисперсный полисиликат натрия с силикатным модулем 6,5, представляющий переходную область составов от жидких стекол к кремнезолям и классифицирующийся как наноматериал. Структурным элементом полисиликата является кремнекислородный тетраэдр, который является основной полимерной составляющей полисиликатов. Основным отличием полисиликатов от жидких стекол (высокощелочных силикатных систем) является их полимерная форма, представляющая кремнеземные частицы размером от 4 до 5 нм. Полимерная форма составляет 60% и более от общего содержания

таблица 3 / Table 3

**Составы изготовленных масс /
Compositions of the prepared masses**

Компоненты / Components	Состав, мас. % / Composition, wt. %			
	1	2	3	4
Нанодисперсный полисиликат натрия, силикатным модулем – 6,5 / Nanodispersed sodium polysilicate, with silicate module – 6.5	2,0	3,0	4	5
Композиционное вяжущее / Composite binder	98	97	96	95

кремнезема, что обеспечивает высокие прочностные свойства образующихся гелевых структур. Эффективность полисиликатов в 4 раза выше эффективности жидких стекол, что позволяет использовать технологические растворы с более низкой концентрацией [Тотурбиев и др., 2014; Корнеев и др., 1996; Иер, 1982; Брыков, 2009; Пестерников и др., 1999; Тотурбиев, 1988; Шабанова и др., 2004].

Коллоидные нанодисперсные полисиликаты натрия изначально изготавливали в лабораторных условиях, согласно патенту [Пестерников и др., 1999], путем введения в 20%-ный водный раствор силиката натрия 16%-го гидрозольа диоксида кремния при их соотношении 1:1,6, перемешивания при 100°C, в течение 3,0 ч с последующей выдержкой не более 0,5 ч. Затем в отдозированное для каждого состава приведенного в таблице 3, сухое керамическое известковое (бесклинкерное) вяжущее с удельной поверхностью 3000-4000 см²/г вводили нанодисперсный полисиликат натрия с добавлением воды (В/В=0,3-0,4 в зависимости от состава смеси) и перемешивали в лопастной лабораторной мешалке принудительного действия до получения однородной массы.

Из полученной гомогенной массы изготавливали образцы различных составов для определения основных свойств разработанного вяжущего путем послойной трамбовки.

Твердение отформованных образцов осуществлялось путем тепловлажностной обработки (ТВО) по режиму 2+3+6+2 ч (соответственно продолжительность предварительного выдерживания, подъём температуры и остывание) при температуре изотермического прогрева 85–90°C (методики ГОСТ 310.1-76...310.3-76, 310.4-81). Результаты исследования интенсифицирующего воздействия модифицирующей добавки – нанодисперсного полисиликата натрия на свойства разработанного вяжущего приведены на рисунке 1.

Откуда следует, что существенное влияние на прочность при сжатии композиционного вяжущего оказывает процентное содержание в нем нанодисперсного полисиликата натрия. Кривые зависимости имеют при этом экстремальный характер.

По характеру левых восходящих ветвей можно сделать вывод о недостаточности нанодисперсного полисиликата натрия в вяжущем для гидратационного соединения, и создания оптимального числа клеевых контактов в нем. При 3-5% содержании нанодисперсного полисиликата натрия в вяжущем достигается максимум прочности и средней плотности. Есть также правые нисходящие ветви, которые свидетельствуют о спаде прочности, средней плотности при дальнейшем увеличении содержания нанодисперсного полисиликата натрия в композиционном вяжущем.

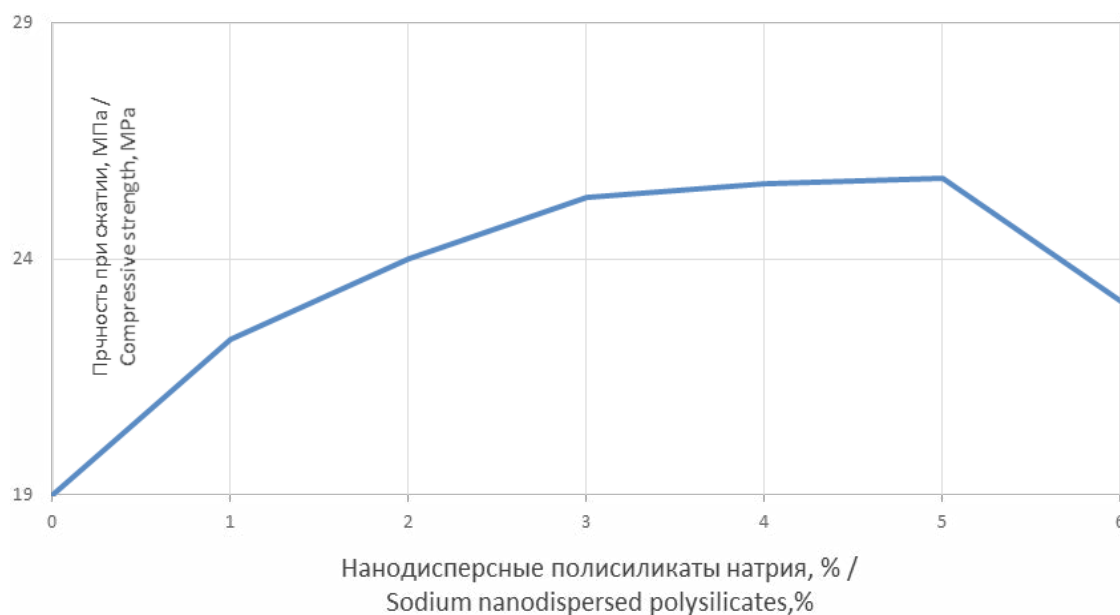


Рис. 1. График зависимости интенсифицирующего воздействия модифицирующей добавки нанодисперсного полисиликата натрия от свойства разработанного вяжущего /
 Fig. 1. A graph of the dependence of the intensifying effect of a modifying additive, nanodispersed sodium polysilicate, on the properties of the developed binder.

На следующем этапе наших исследований исходя из анализа полученных результатов сравнительной оценки гидравлической активности компонентов и их соотношения, а также влияния модифицирующей добавки на основные показатели свойств разработанного композиционного вяжущего нами было сделано предположение о возможности получения керамического стенового материала с высоким содержанием наполнителя – низкообжигового глинистого сланца. Спроектированные составы керамического стенового материала на основе разработанного композиционного вяжущего и заполнителя – низкообжигового глинистого сланца приведены в таблице 4.

Здесь низкообжиговые глинистые сланцы применяются не только как тонкомолотый керамический компонент для изготовления композиционного вяжущего выполняющего роль связки, но и как крупный заполнитель фракции 1,25-3,0 мм выполняющий основу керамической массы.

Таблица 4 / Table 4

**Составы композиций для стеновой керамики /
 Compositions of compositions for wall ceramics.**

Компоненты / Components	Содержание компонента, % масс, в составах. / Component content, wt. % in compositions						
	1	2	3	4	5	6	7
Композиционное вяжущее / Composite binder	4	8	18	26	35	44	53
Нанодисперсные полисиликаты натрия / Nanodispersed sodium polysilicates	1	2	3	4	5	6	7
Низкообжиговые глинистые сланцы / Low- calcination shales	95	90	80	70	60	50	40

Для испытания и оценки свойств безобжигового стенового керамического материала готовили образцы размерами 140х40х40 мм. Подготовку компонентов, изготовление образцов, их сушку или тепловлажностную обработку проводили по описанной выше технологии. Испытания сырца на прочность из разных составов композиций показали, что введение в состав керамической массы связки из композиционного вяжущего и коллоидного полисиликата натрия и заполнителя из низкообжиговых глинистых сланцев дает положительный эффект и при визуальном осмотре отсутствовали микротрещины в сырце.

Физико-технические свойства безобжигового стенового керамического материала определяли по стандартным методикам в соответствии с ГОСТ 530-95 и ГОСТ 8462-85. При этом для определения водопоглощения материала насыщение образцов проводили кипячением их в воде в течение 5 ч, а оценку морозостойкости по степени повреждения и по потере массы после требуемого количества циклов при объёмном замораживании образцов с использованием термокамеры «Синтез», обеспечивающей позиционное регулирование температур в диапазоне от –17 до –25°C.

Приведенные в таблице 5 результаты показывают, что разработанная нами керамическая композиция из композиционного вяжущего совместно с наполнителем – низкообжиговым глинистым сланцем может обеспечить необходимые физико-технические показатели свойств при производстве лицевого и пустотелых низкообжиговых стеновых керамических изделий путем прессования.

Таблица 5 / Table 5

**Физико-технические свойства низкообжигового керамического материала /
Physical and technical properties of low-fired ceramic material**

Показатели свойств / Property indicators	Состав / Compound							Требования / Requirements	
	1	2	3	4	5	6	7	ГОСТ /GOST 7484-78	ГОСТ / GOST 530-95
Водопоглощение, % / Water absorption, %	16,2	15,3	13,8	12,2	15,4	16,3	-	<14	>8
Усадка, % / Contraction, %	7,2	0,45	0,25	0,1	–0,2	–0,4	–0,6	-	-
Плотность, кг/м ³ / Density, kg/m ³	1870	1840	1820	1800	1790	1770	1790	1600	1900
Прочность при сжатии, МПа, после твердение 28 сут. / Compressive strength, MPa, after 28 days hardening	5,2	9,6	12,4	22,4	24,6	23,5	16,8	>10	>10
Прочность при сжатии, МПа, после ТВО по режиму 2+3+6+2 ч / Compressive strength, MPa, after steam treatment according to the 2+3+6+2 h mode	7,2	13,7	14,5	25,3	26,2	25,6	17,3	>10	>10
Морозостойкость, циклы / Frost resistance, cycles	13	20	35	36	32	27	24	>23	>15

Свойства образцов из керамических масс с содержанием низкообжиговых глинистых сланцев в составе керамической массы 70-80% значительно лучше свойств других рассматриваемых масс и при равной плотности практически отсутствует усадка образцов. Образцы из керамических масс с содержанием низкообжиговых глинистых сланцев в составе керамической массы 70-80% в 2,5-4,5 раза прочнее и имеют марки по морозостойкости 25, 35 и 50 циклов против 23.

После тепловлажностной обработки образцы из масс этих составов имели красивый светлокрасный цвет. Кроме того, образцы характеризуются высокой прочностью и низким водопоглощением, после прессования (1,3-1,5 МПа). Перечисленные значения показателей свойств образцов из композиций с содержанием сланцев 70-80% показывают, что они являются перспективными для получения и пустотелых стеновых керамических материалов.

Выводы

Результаты проведенных нами экспериментальных исследований позволяют сделать заключение о возможности создания низкообжигового керамического материала с достаточно высокими физико-техническими свойствами из низкообожженного глинистого сланца. При совместном помоле с негашеной известью до удельной поверхности 2500-3000 см²/г, и получении композиционного вяжущего, затем перемешивании его совместно с заполнителем – низкообжиговым глинистым сланцем и водой с введением модифицирующей добавки-нанодисперсного полисиликата натрия, и формовании путем прессования из полученной таким образом массы, изделий и последующего твердения, которое происходит как в естественных условиях (при комнатной температуре), так и при тепловлажностной обработке 80-90°C за счет взаимодействия извести с наночастицами полисиликата натрия, а также алюминатными и силикатными составляющими сланца с образованием соответственно гидроалюминатов кальция и гидросиликатов кальция.

Учитывая, что в результатах показателей свойств из глинистого сырья, обожженного при 500°C и 800°C имеется небольшой разброс и с целью уменьшения топливно-энергетических расходов при изготовлении керамических изделий экономически целесообразно изготовление керамической шихты из глинистого сланца обожженного при 600°C. Разработанная критическая технология производства керамических материалов из низкообжиговых (600°C) глинистых сланцев является низкообжиговой, т.е. изготовление керамических изделий не предусматривает обжиг по специальному режиму, тем самым сокращается расход топлива, материальные и энергетические затраты, снижается продолжительность технологического цикла, что увеличивает производительность технологического процесса.

Предварительные технико-экономические расчеты разработанного низкообжигового керамического материала показали, что расход топливно-энергетических ресурсов сокращается в 1,8 раза, при этом увеличивается производительность технологического процесса в 2,4 раза. Себестоимость продукции снижается в 1,9 раза, а содержание оксидов железа в низкообожженном глинистом сланце улучшает эстетические качества изделий.

Результаты испытаний образцов разработанного низкообжигового керамического материала после тепловлажностной обработки показывают возможность повышения показателей свойств в разы за счет интенсификации физико-химических процессов происходящих при твердении путем автоклавной обработки. Есть не-

обходимость также в проведении дополнительных исследований путем введения различных добавок, которые производят эффект порообразования и вспучивания размягченной до оптимальной вязкости керамической массы.

Большой интерес представляет проведение дальнейших исследований влияния нанодисперсного полисиликата натрия на процессы наноструктурирования композиционного вяжущего и в целом, изготовления безобжигового керамического материала и взаимодействие наночастиц коллоидного полисиликата натрия с тонкодисперсными частицами извести и низкообжигового глинистого сланца. При этом представляется интересным исследовать процесс приобретения адгезионных свойств, определяющих клеящую способность этой связки и когезионную прочность клеевых контактов, обеспечивающих механическую прочность композиции.

Таким образом, теоретически и экспериментально обосновано новое направление в технологии производства керамических материалов, а именно безобжиговое из нерудного сырья – низкообжиговых глинистых сланцев, результаты применения которого позволяют предположить возможность получения аналогичных строительных материалов и из других видов нерудного сырья (аргиллиты, бентониты, кремнеземистые породы и т. д.), а также техногенных отходов различных отраслей промышленности. Есть также необходимость проведения дальнейших исследований в этом направлении путем введения различных добавок, которые производят эффект порообразования и вспучивания размягченной до оптимальной вязкости керамической массы.

Таким образом, новизной научных исследований является возможность получения производства керамических материалов по низкообжиговой технологии из нерудного минерального сырья – глинистых сланцев, обжиг которых осуществляется до формования изделий при низких температурах 500-600°C. При этом содержание его в составе смеси составляет до 90-95% от общей массы, что позволяет называть полученный материал керамическим.

Литература

1. Бессонов А.С. Технологии ресурсосбережения в строительстве и их применение на современном этапе. // Современные научные исследования и инновации. – №2. – 2017. [Электронный ресурс]. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2017/02/78083> (дата обращения: 02.06.2017).
2. Брыков А.С. Силикатные растворы и их применение. // Учебное пособие. – СПб: СПбГТИ (ТУ), 2009. – С. 54.
3. Булгаков С.Н. Технологические инновации в инвестиционно-строительном комплексе. – М.: Изд-во РААСН, 1998. – 547 с.
4. Воробьев А.Е., Джимиева Р.Б. Современные методы прогнозирования возможного развития технологий недропользования. // VII Международная конференция «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр», Москва, 15-19 сентября, 2008 г. – М.: Изд-во РУДН, 2008. – С. 86-88.
5. Гальперина М.К., Тарантул М.П., Петриченко С.В. Новые виды сырья для производства изделий строительной керамики. // Керамическая промышленность. Сер. 5.: Экспресс-информация. – 1988. – Вып. 3. – С. 2-8.
6. Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. – СПб.: Стройиздат, 1996. – С. 216.
7. Лопатников М.И. Минерально-сырьевая база керамической промышленности России. // Строительные материалы. – 2004. – №2. – С. 26-28.

8. Пестерников Г.Н., Максютин А.С., Пучков С.П., Обухова В.Б. Способ получения полисиликатов натрия (варианты). // Патент России № 2124475. – 1999. – Бюл. № 1.
9. Путин В.В. Минерально-сырьевые ресурсы в стратегии развития Российской экономики. // Записки Горного института. – 1999. – Т. 144 (1). – С. 1-11.
10. Рыбьев и др. Общий курс строительных материалов: учебное пособие для строительных ВУЗов. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 478.
11. Тотурбиев Б.Д., Мамаев С.А., Тотурбиева У.Д. Инновационные технологии производства экологически чистых строительных материалов нового поколения. // Геология и геофизика Юга России. – 2018. – № 4. – С. 149-155.
12. Тотурбиев Б.Д., Мамаев С.А., Тотурбиев А.Б. Композиционные вяжущие вещества из промышленных отходов. // Геология и геофизика Юга России. – 2019. – Т. 9. № 4. – С. 140-148.
13. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. – М.: «Академкнига», 2004. – С. 208.
14. Шутенко Е.Е. Проблемы ресурсосбережения в современном строительном комплексе. // Современные наукоемкие технологии (приложение к журналу). – 2008. – № 2. – С. 71-73.
15. Chmielarz L., Kowalczyk A., Wojciechowska M., Boroń P., Dudek B., Michalik M. Montmorillonite intercalated with SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ or SiO₂-TiO₂ pillars by surfactant-directed method as catalytic supports for DeNO_x process. // Journal Chemical Papers, Publisher Springer. Vienna. 2013.
16. Gendler S. G., Kovshov S. V. Estimation and reduction of mining-induced damage of the environment and work area air in mining and processing of mineral stuff for the building industry. // Eurasian Mining. – 2016. – No. 1. – pp. 45-49.
17. Iler R.K. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica. John Wiley and Sons, Chichester 1979. XXIV, 886 p.
18. Lianyang Zhang. Production of bricks from waste materials: A review. // Construction and Building materials. – 2013. – No. 47. – pp. 643-655.
19. Muñoz Velasco P., Morales Ortiz M.P., Mendivil Giró M.A., Muñoz Velasco L. Fired clay bricks manufactured by adding wastes as sustainable construction material – A review. // Construction and Building materials. – 2014. – Vol. 63. – pp. 97-107.
20. Scholtzova E., Tunega D., Madejov J., Palkova H., Komadel P. Theoretical and experimental study of montmorillonite intercalated with tetramethyl ammonium cation. // Vibrational Spectroscopy. – 2013. – Vol. 66. – pp. 123-131.

References

1. Bessonov A. S. Resource saving technologies in construction and their application at the present stage. Modern scientific research and innovation. No. 2. 2017. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2017/02/78083> (access date: 02.06.2017). (In Russ.)
2. Brykov A. S. Silicate solutions and their application. Tutorial. Saint Petersburg, SPbGTI (TU), 2009. 54 p. (In Russ.)
3. Bulgakov S. N. Technological innovations in the investment and construction complex. Moscow. RAASN, 1998. 547 p. (In Russ.)
4. Vorobiev A. E., Dzhimieva R. B. Modern methods of forecasting the possible development of subsoil use technologies. In: Proceedings of VII International Conference Resource-reproducing, low-waste and environmental technologies of subsoil development, Moscow, 2008. RUDN, 2008. pp. 86-88. (In Russ.)
5. Galperina M. K., Tarantul M. P., Petrichenko S. B. New types of raw materials for the production of building ceramics. Ceramic industry. Ser. 5. Express information. 1988. Issue 3. pp. 2-8. (In Russ.)
6. Korneev V. I., Danilov V. V. Soluble and liquid glass. Saint Petersburg. Stroizdat, 1996. pp. 216. (In Russ.)

7. Lopatnikov M.I. Mineral resource base of the ceramic industry in Russia. *Construction Materials*. 2004. No. 2. pp. 26-28. (In Russ.)
8. Pesternikov G.N., Maksyutin A.S., Puchkov S.P., Obukhova V.B. Method for producing sodium polysilicates (options). Patent of Russia N2124475. 1999. Bul. No. 1. (In Russ.)
9. Putin V.V. Mineral resources in the development strategy of the Russian economy. Notes of the Mining Institute. 1999. Vol. 144. No. 1. pp. 1-11. (In Russ.)
10. Rybiev et al. General course of building materials: a textbook for building universities. Moscow. Vysshaya shkola, 1987. 478 p. (In Russ.)
11. Toturbiev B.D., Mamaev S.A., Toturbieva U.D. Innovative production technology of new generation building materials. *Geology and Geophysics of Russian South*. 2018. No. 4. pp. 149-155. (In Russ.)
12. Toturbiev B.D., Mamaev S.A., Toturbiev A.B. Composite binders from industrial waste. *Geology and Geophysics of Russian South*. 2019. Vol. 9. No. 4. pp. 140-148.
13. Shabanova N.A., Sarkisov P.D. Fundamentals of the sol-gel technology of nanodispersed silica. Moscow. Akademkniga, 2004. 208 p. (In Russ.)
14. Shutenko E.E. Problems of resource conservation in the modern building complex. Modern high technologies (appendix). 2008. No. 2. pp. 71-73. (In Russ.)
15. Chmielarz L., Kowalczyk A., Wojciechowska M., Boroń P., Dudek B., Michalik M. Montmorillonite intercalated with SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ or SiO₂-TiO₂ pillars by surfactant-directed method as catalytic supports for DeNO_x process. *Journal Chemical Papers*, Publisher Springer. Vienna. 2013.
16. Gendler S.G., Kovshov S.V. Estimation and reduction of mining-induced damage of the environment and work area air in mining and processing of mineral stuff for the building industry. *Eurasian Mining*. 2016. No. 1. pp. 45-49.
17. Iler R.K. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica. John Wiley and Sons, Chichester 1979. XXIV, 886 p.
18. Lianyang Zhang. Production of bricks from waste materials: A review. *Construction and Building materials*. 2013. No. 47. pp. 643-655.
19. Muñoz Velasco P., Morales Ortiz M.P., Mendivil Giró M.A., Muñoz Velasco L. Fired clay bricks manufactured by adding wastes as sustainable construction material – A review. *Construction and Building materials*. 2014. Vol. 63. pp. 97-107.
20. Scholtzova E., Tunega D., Madejov J., Palkova H., Komadel P. Theoretical and experimental study of montmorillonite intercalated with tetramethyl ammonium cation. *Vibrational Spectroscopy*. 2013. Vol. 66. pp. 123-131.