

В.З. АБДРАХИМОВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО Самарский государственный экономический университет, г. Самара, Россия

## ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ СТЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТОВОЙ ГЛИНЫ И «ХВОСТОВ» ОБОГАЩЕНИЯ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД

*Аннотация.* Исследования показали, что в глиняные массы с числом пластичности 12-15 не рекомендуется вводить отощающие материалы более 10-15%. Введение более 15% отощителей в керамические массы (шихта) снижает пластичность шихты с последующим ухудшением формовочных свойств, а менее 15% – не улучшает сушильных свойств кирпича-сырца (полуфабриката). С учетом появившейся проблемы, связанной с уменьшением глинистых материалов с числом пластичности более 12-15, необходимо изучить и исследовать возможности замещения таких традиционных глинистых материалов на монтмориллонитовые глины. Монтмориллонитовые глины, добавляемые даже в малых количествах, значительно улучшают формовочные свойства керамических масс, в составе которых преобладают непластичные минеральные компоненты. Для получения стенового материала в качестве глинистой связующей использовалась монтмориллонитовая глина, а в качестве отощителя «хвосты» обогащения полиметаллических руд. Получить керамический кирпич из монтмориллонитовой глины без отощителей практически невозможно, так как она обладает наибольшей влагоемкостью среди других глин. Введение в составы керамических масс на основе монтмориллонитовой глины обогащения полиметаллических руд позволяет получить керамические стеновые материалы марок М125.

*Ключевые слова:* монтмориллонит, «хвосты» флотации полиметаллических руд, стеновые материалы, отощители.

V.Z. ABDRAKHIMOV<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Samara state University of Economics, Samara, Russia

## PRODUCTION OF CERAMIC WALL MATERIALS BASED ON MONTMORILLONITE CLAY AND "TAILINGS" OF POLYMETALLIC ORES ENRICHMENT

*Abstract.* Studies have shown that it is not recommended to introduce thinning materials of more than 10-15% into clay masses with a number of 12-15. The introduction of more than 15% of thinners into ceramic masses (charge) reduces the plasticity of the charge with subsequent deterioration of molding properties, and less than 15% does not improve the drying properties of raw bricks (semi-finished products). Taking into account the emerging problem associated with the reduction of clay materials with a plasticity number of more than 12-15, it is necessary to study and explore the possibilities of replacing such traditional clay materials with montmorillonite clays. Montmorillonite clays, added even in small quantities, significantly improve the molding properties of ceramic masses, in which non-plastic mineral components predominate. To obtain the wall material, montmorillonite clay was used as a clay binder, and "tails" of polymetallic ore enrichment were used as a thinner". To get a ceramic brick from montmorillonite clay without thinners prak.

*Keywords:* montmorillonite, "tails" of polymetallic ore flotation, wall materials, thinners.

### **Введение**

В работе [1] было показано, что в глинистые массы, имеющие пластичность менее 12, не следует вводить отошающие материалы, а в работе [2] исследования показали, что в глиняные массы с числом 12-15 не рекомендуется вводить отошающие материалы более 10-15%. Введение более 15% отошителей в керамические массы (шихта) снижает пластичность шихты с последующим ухудшением формовочных свойств, а менее 15% – не улучшает сушильных свойств кирпича-сырца (полуфабриката).

Обычно в качестве отошителей используют органические и минеральные сырьевые компоненты. Преимущество минеральных отошителей перед органическими заключается в том, что они обеспечивают по мнению автора работы [1] получения керамического кирпича более высоких марок.

Отошители – это сырьевые материалы, которые практически не имеют усадки, поэтому их вводят в керамические массы для сокращения усадки при сушке и обжиге, они формируют структуру черепка и создают каркас при обжиге [3].

Сушильные свойства кирпича-сырца не зависят от вида минеральных отошителей, а зависят от количества вводимых добавок, от минерального состава и содержания глинистого компонента [4]. При этом наибольший эффект получает кирпич-сырец при использовании крупнозернистых отошителей. Чем больше в глинистой массе крупных частиц, тем крупнее в ней поры и капилляры и тем интенсивнее и равномернее проходит сушка изделий из этой массы, но на обжиг лучше влияют мелкозернистые отошители, так как именно они способствуют лучшему спеканию керамических масс [5-7].

Использование высокопластичных глин для получения керамического стенового материала позволит вводить в керамические массы до 70% отошителей, в качестве которых целесообразно использовать минеральные отошители. К таким высокопластичным глинам относятся монтмориллонитовые глины, в работе [8] было показано, что для получения плотной и прочной керамики из монтмориллонитовой глины достаточно температуры обжига до 1000°C. Если в легкоплавкой глине основным глинистым минералом является монтмориллонит, то такой сырьевой материал называется бентонитом, а глина бентонитовая.

Бентониты, добавляемые даже в малых количествах, значительно улучшают формовочные свойства композиций, в составе которых преобладают непластичные минеральные компоненты. В основе процессов пластического формования систем, состоящих из высокодисперсных минеральных частиц и пластифицирующих жидкостей (или суспензий, эмульсий, гелей), лежит целый комплекс весьма сложных физико-химических явлений. Несмотря на большое число выполненных исследований, теоретические основы этих процессов, а также методы оценки формовочных свойств разработаны еще далеко недостаточно. В самом подходе к определению понятий «пластичность» дисперсных систем, к количественной оценке их реологических свойств, и к изучению реальных процессов формования имеются большие расхождения между отдельными группами исследователей.

Бентонитовое сырье востребовано широким спектром отраслей промышленности. В Казахстане минерально-сырьевая база бентонитов представлена в основном низко- и среднекачественными щелочноземельными бентонитами и бентонитоподобными глинами. Ежегодная потребность Казахстана в бентонитах, особенно в высококачественных, составляет 600 тыс. т, а собственная добыча бентонитов и бентонитоподобных глин составляет 356 тыс. т, при этом производство бентопорошка, в т.ч. активированного всего 30 тыс. т [9]. На современном этапе проблема создания современных технологий переработки низкокачественных бентонитов с целью получения на их основе продукции с оптимизированными технико-экономическими показателями является весьма актуальной [10].

В группу стеновых керамических материалов, наряду с керамическим обыкновенным кирпичом, входят различные виды эффективных керамических материалов (кирпич пустотелый, пористо-пустотелый, легковесный, пустотелые камни). На рисунке 1 представлены керамические стеновые материалы.



Рисунок 1 – Керамические стеновые материалы: а) - камень; б) - кирпич

В работе [9] были получены образцы из монтмориллонитовой глины при температуре обжига 1000°C марки М125. В настоящей работе в качестве использовалась монтмориллонитовая глина.

*Постановка задачи.* С учетом появившейся проблемы, связанной с уменьшением глинистых материалов с числом пластичности более 12-15, необходимо изучить и исследовать возможности замещения таких традиционных материалов на бентонитовые глины.

*Цель работы:* получение стеновых материалов на основе монтмориллонитовой глины, используемой в качестве глинистой связующей, и «хвостов» обогащения полиметаллических руд, используемых в качестве отощителя,

### Методы исследования и сырьевые материалы

*Методы исследования.* Для исследования керамических образцов в настоящей работе были использованы современные методы химического анализа. Поэлементный анализ и электронное фотографирование керамических образцов проводили с применением растрового электронного микроскопа JSM 6390A фирмы Jeol, Япония.

Петрографические исследования для определения минералогического состава проводили с использованием иммерсионных жидкостей, прозрачных шлифов и аншлифов под микроскопом МИН-8 и МИН-7.

Исследования проводились в соответствии с методикой СамГТУ «Методика определения химического состава твердых тел. Методика выполнения измерений с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрометра в составе растрового электронного микроскопа».

*Сырьевые материалы.* Для получения стенового материала в качестве глинистой связующей использовалась монтмориллонитовая глина, а в качестве отощителя «хвосты» обогащения полиметаллических руд. Химические оксидный и поэлементный составы исследуемых сырьевых компонентов представлены в таблице 1 и таблице 2, фракционный состав в таблице 3, технологические показатели в таблице 4, микроструктура на рисунке 2, минералогический состав на рисунке 3.

Таблица 1 - Усредненный химический состав сырьевых компонентов

Компоненты	Содержание оксидов, мас %						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O	П.п.п.
Таганский бентонит	59,80	23,01	5,58	1,81	3,28	1,38	7,34
«Хвосты» обогащения полиметаллических руд»	76,72	9,19	4,44	1,45	1,85	4,10	1,42

Таблица 2 - Поэлементный химический состав сырьевых компонентов

Компонент	Элементы								
	C	O	Na	Mg	Al+Ti	Si	K	Ca	Fe
Таганский бентонит	4,21	49,28	0,73	1,73	16,24	24,21	0,32	0,89	2,48
«Хвосты» обогащения полиметаллических руд»	0,12	55,23	2,31	0,48	7,21	31,24	0,41	0,78	2,22

Таблица 3 – Фракционный состав сырьевых компонентов

Компонент	Содержание фракций в %, размер частиц в мм				
	>0,063	0,063-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	<0,0001
Таганский бентонит	3,3	2,2	4,3	8,4	81,8
«Хвосты» обогащения полиметаллических руд	6,0	15,4	21,5	18,7	38,4

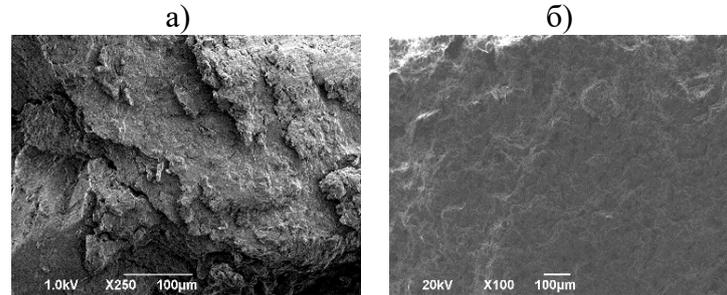


Рисунок 2 – Микроструктура сырьевых компонентов: а) монтмориллонитовая глина; б) «хвосты» флотации полиметаллических руд

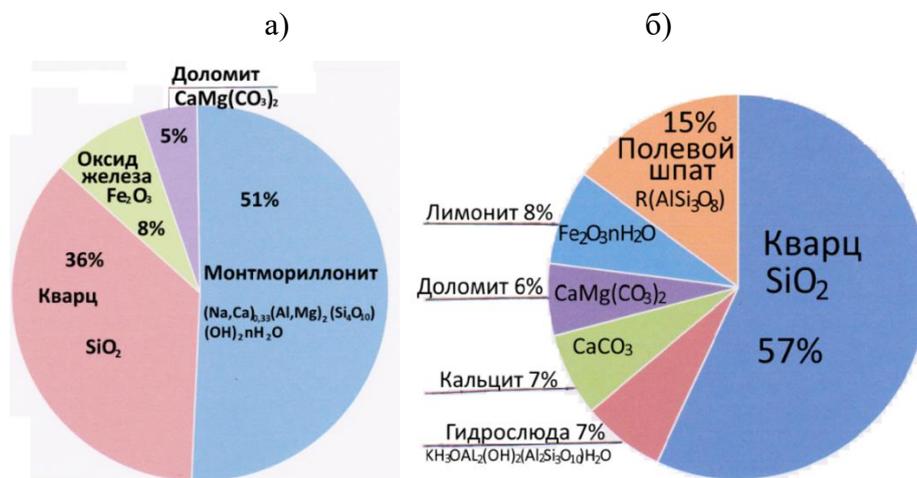


Рисунок 3 – Минералогический состав сырьевых компонентов: а) - монтмориллонитовая глина; б) - «хвосты» флотации полиметаллических руд

**Монтмориллонитовая глина.** Таганское месторождение монтмориллонитовых глин (Таганский бентонит) расположено в Тарбогатайском районе Восточно-Казахстанской области, химические составы представлены в таблицах 1 и 2, а фракционный в таблице 3.

Таганский бентонит по суммарному содержанию  $Al_2O_3 + TiO_2$  относится к полукислотному сырью с высоким содержанием красящих оксидов ( $Fe_2O_3$  более 3%).

По содержанию частиц размером менее  $1 \cdot 10^{-3}$  м (81,8%, таблица 3) таганский бентонит относится к высокодисперсному, по пластичности (число пластичности 38-40) высокопластичному, по чувствительности к сушке – к высокочувствительному глинистому сырью, а по огнеупорности - к классу легкоплавких глин (огнеупорность 1220-1250°C). Монтмориллонитовые глины практически все чувствительны к сушке [11]).

**«Хвосты» обогащения полиметаллических руд.** Для использования в керамическом кирпиче в качестве отощителя и частично плавня ( $R_2O > 3\%$ ) изучались «хвосты» обогащения полиметаллических руд Лениногорского полиметаллического комбината. Усредненный химический состав исследуемых материалов приведен в таблице 1.

По данным ВНИИЦВЕТМЕТа ежегодный выход «хвостов» обогащения полиметаллических руд около 4 млн. т [12, 13]).

«Хвосты» обогащения полиметаллических руд – это пустая порода Новоленингорского месторождения Восточного Казахстана полиметаллических руд, искусственно полученный песок, частицы которого имеют остроугольную форму, получаются методом флотации. Насыпная плотность 1100-1200 кг/м<sup>3</sup>, истинная плотность 2,64-2,75 г/см<sup>3</sup>, остаток на сите №008 40-42%, органические примеси отсутствуют, огнеупорность 1250-1300°С. Минеральный состав представлен на рисунке 2, б.

**Технология и получение керамического кирпича.** Для получения керамического кирпича, и изучения влияния содержания монтмориллонитовой глины и «хвостов» обогащения полиметаллических руд на технические (физико-механические) показатели кирпича были исследованы составы, приведенные в таблице 4.

Таблица 4 - Составы керамических масс и их пластичность

Компонент	Содержание в составах сырьевых компонентов, мас. %			
	1	2	3	4
Монтмориллонитовая глина	70	60	50	40
«Хвосты» обогащения полиметаллических руд	30	40	50	60
Число пластичности	28	25	18	15
Влажность керамической массы, %	30	27	23	20

Сырьевые компоненты измельчали до прохождения сквозь сито №1,0 (1 мм), после чего тщательно перемешивали и полученную шихту увлажняли до влажности 30-20% (в зависимости от содержания глинистого материала). Из увлажненной шихты пластическим способом формовали образцы в натуральную величину кирпича размером 120x250x65 мм. Сформованные образцы высушивали до остаточной влажности не более 5 %, а затем обжигали при температуре 1000°С. Изотермическая выдержка кирпича при конечной температуре 1-1,5 часа. Основные физико-механические показатели высушенного и обожженного кирпича представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Физико-механические показатели керамического кирпича

Показатель	Составы керамических масс			
	1	2	3	4
Прочность при сжатии, МПа	10,1	11,5	12,8	13,5
Прочность при изгибе, МПа	1,9	2,0	2,2	2,5
Морозостойкость, циклы	21	24	32	38
Водопоглощение, %	13,5	13,0	12,8	12,5
Марка кирпича	M100	M100	M125	M125

### Результаты и обсуждение

Получить керамический кирпич из монтмориллонитовой глины без отощителей практически невозможно, так как она обладает наибольшей влагоемкостью среди других глин. Под влагоемкостью понимается способность глины вмещать в себя определенное количество воды и удерживать ее вопреки действию силы тяжести. Вода в монтмориллонитовой глине удерживается не только силами молекулярного притяжения. В диффузный слой монтмориллонита часть воды проникает путем осмотического всасывания, а в порах глинистой породы вода может удерживаться еще и капиллярными силами [14]. Молекулы воды, относительно удаленные от поверхности зерна, но все же находящиеся под воздействием его силового, хотя и относительно слабого поля, имеют уже некоторую свободу перемещения. Такие молекулы воды образуют диффузный слой, в котором вода является рыхло связанной [14, 15]. Таким образом монтмориллонитовая глина имеет повышенную влагоемкость, благодаря которой она может интенсивно поглощать большое количество воды, прочно ее удерживать и трудно отдавать при сушке, в результате чего происходит растрескивание изделий [14, 16].

Как видно из таблицы 5, с повышением в керамической массе содержания «хвостов» обогащения полиметаллических руд до 60% и соответственно уменьшения монтмориллонитовой глины до 40% физико-механические показатели улучшаются. Дальнейшее снижение монтмориллонитовой глины в составах керамических масс снижает и число пластичности, что затрудняет формование изделий, в результате чего на изделиях появляются мелкие трещины.

### **Выводы**

1. Получить керамический кирпич из монтмориллонитовой глины без отощителей практически невозможно, так как она обладает наибольшей влагоемкостью среди других глин.
2. Монтмориллонитовая глина имеет повышенную влагоемкость, благодаря которой она может интенсивно поглощать большое количество воды, прочно ее удерживать и трудно отдавать при сушке, в результате чего происходит растрескивание изделий.
3. С повышением в керамической массе содержания «хвостов» обогащения полиметаллических руд до 60% и соответственно уменьшения монтмориллонитовой глины до 40% физико-механические показатели улучшаются. Дальнейшее повышение «хвостов» обогащения и снижение монтмориллонитовой глины понизит пластичность (до числа пластичности – 15), что не позволит формовать изделия.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Морозов В.И. Физические основы пластического формования глиняного кирпича. М.: Стройиздат, 1973. 136 с.
2. Абдрахимов В.З. Производство керамических изделий на основе отходов цветной металлургии. Усть-Каменогорск: Восточно-Казахстанский государственный технический университет, 1997. 290 с.
3. Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С., Денисов Д.Ю. Керамические строительные материалы. Самара: Самарская академия государственного управления, 2010. 364 с.
4. Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С., Ковков И.В. Технология керамических материалов. Самара. Самарский государственный архитектурно-строительный университет. 2009. 92 с.
5. Kairakbaev A.K., Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z. The influence of ferrous metallurgy waste in the Aktobe region on the frost resistance of ceramic bricks based on low-melting clay // Conference Paper Key Engineering Materials. 2021. 887 КЕМ. Pp. 453-459.
6. Safronov E.G., Silinskaya S.M., Naryzhnaya N.Y., Abdrakhimov V.Z. Ecological feasibility of ash slag recycling in the production of wall materials and optimization of ceramic masses according to technical indicators // Ugol, 2021. No 6. Pp. 44-49.
7. Kairakbaev A.K., Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z. Innovative Approaches to Using Kazakhstan's Industrial Ferrous and Nonferrous Tailings in the Production of Ceramic Materials // Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, Switzerland. 2020. Vol. 989. Pp 54-61.
8. Каныгина О.Н., Четвертникова А.Г., Лазарев Д.А., Сальникова Е.В. Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах Оренбуржья // Вестник ОГУ 2010. № 6. С. 113-118.
9. Турсынбаева А.Т., Курбаниязов С.К. Изучение различных свойств бентонитовых глин для получения строительных материалов // V-Международная студенческая научная конференция. Студенческий научный форум. Международный Казахско-турецкий университет. 2013. С. 78-88.
10. Белоусов П.Е., Крупская В.В. Бентонитовые глины России и стран ближнего зарубежья // Георесурсы. 2019. Т. 21. №3. С. 79-90.
11. Аксенова Л.Л., Хлебених Л.В. Использование отходов предприятий черной и цветной металлургии в строительной индустрии // Технические науки в России и за рубежом: материалы III Междунар. науч. конф. (г. Москва, июль 2014 г.). Москва: Буки-Веди, 2014. С. 106-108. URL:<https://moluch.ru/conf/tech/archive/90/5669/> (дата обращения: 12.07.2022).
12. 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.
13. Павлов В. Ф. Способ вовлечения в производство строительных материалов промышленных отходов // Строительные материалы. 2003. № 8. С. 28-30.
14. Роговой М.И. Технология искусственных пористых заполнителей и керамики. М.: Стройиздат, 1974. 319 с.
15. Сайбулатов С.Ж., Пиевский И.М., Степанова А.И., Нурбатуров К.А. Исследование реологических свойств и напряженного состояния зологлиняных керамических масс в процессе сушки // Промышленная теплотехника. 1982. Т4. №3. С. 62-65.

16. Науменко Н.О., Турк Г.Г. Негативное влияние пыли, образующейся в сушильных камерах кирпичного завода // Международный студенческий научный вестник. 2019. № 1. С. 21-24. URL:<https://eduherald.ru/ru/article/view?id=19555> (дата обращения: 12.07.2022).

## REFERENCES

1. Morozov V.I. Physical bases of plastic molding of clay bricks. M.: Stroyizdat, 1973. 136 p.
2. Abdrakhimov V.Z. Production of ceramic products based on non-ferrous metallurgy waste. Ust-Kamenogorsk: East Kazakhstan State Technical University, 1997. 290 p.
3. Abdrakhimov V.Z., Abdrakhimova E.S., Denisov D.Yu. Ceramic building materials. Samara: Samara Academy of Public Administration, 2010. 364 p.
4. Abdrakhimov V.Z., Abdrakhimova E.S., Kovkov I.V. Technology of ceramic materials. Samara. Samara State University of Architecture and Civil Engineering. 2009. 92 p.
5. Kairakbaev A.K., Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z. The influence of ferrous metallurgy waste in the Aktobe region on the frost resistance of ceramic bricks based on low-melting clay // Conference Paper Key Engineering Materials. 2021. 887 KEM. Pp. 453-459.
6. Safronov E.G., Silinskaya S.M., Naryzhnaya N.Y., Abdrakhimov V.Z. Ecological feasibility of ash slag recycling in the production of wall materials and optimization of ceramic masses according to technical indicators Authors //Ugol, 2021. No 6. Pp. 44-49.
7. Kairakbaev A.K., Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z. Innovative Approaches to Using Kazakhstan's Industrial Ferrous and Nonferrous Tailings in the Production of Ceramic Materials // Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, Switzerland. 2020. Vol. 989. Pp 54-61.
8. Kanygina O.N., Chetvertnikova A.G., Lazarev D.A., Salnikova E.V. High-temperature phase transformations in iron-containing clays of the Orenburg region // Bulletin of OSU 2010. No.6. Pp. 113-118.
9. Tursynbaeva A.T., Kurbaniyazov S.K. The study of various properties of bentonite clays for the production of building materials // V-International Student Scientific Conference. Student Scientific Forum. International Kazakh-Turkish University. 2013. Pp. 78-88.
10. Belousov P.E., Krupskaya V.V. Bentonite clays of Russia and neighboring countries // Geo resources. 2019. Vol. 21. No. 3. Pp. 79-90.
11. Aksenova L.L., Khlebenskikh L.V. The use of waste from ferrous and non-ferrous metallurgy enterprises in the construction industry // Technical sciences in Russia and abroad: materials of the III International Scientific Conference (Moscow, July 2014). Moscow: Buki-Vedi, 2014. Pp. 106-108. URL:<https://moluch.ru/conf/tech/archive/90/5669/> (accessed 12.07.2022).
12. 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.
13. Pavlov V.F. The method of involving industrial waste in the production of building materials // Building materials.2003. No. 8.Pp. 28-30.
14. Rogovoy M.I. Technology of artificial porous fillers and ceramics. M.: Stroyizdat, 1974. 319 p.
15. Saibulatov S.Zh., Pievsky I.M., Stepanova A.I., Nurbaturov K.A. Investigation of rheological properties and stress state of zologlin ceramic masses during drying // Industrial Heat Engineering. 1982. T4. No.3. Pp. 62-65.
16. Naumenko N.O., Turk G.G. The negative impact of dust formed in the drying chambers of a brick factory // International Student Scientific Bulletin. 2019. No. 1. Pp. 21-24. URL:<https://eduherald.ru/ru/article/view?id=19555> (accessed: 12.07.2022).

### Информация об авторе:

#### **Абдрахимов Владимир Закирович**

Самарский государственный экономический университет, г. Самара, Россия, доктор технических наук, профессор (профессор кафедры «Землеустройство и кадастры»), почетный работник высшего и профессионального образования.

E-mail: [3375892@mail.ru](mailto:3375892@mail.ru)

### Information about author:

#### **Abdrakhimov Vladimir Z.**

Samara State University of Economics, Samara, Russia, doctor of technical sciences, professor (Professor of the Department of Land Management and Cadastre).

E-mail: [3375892@mail.ru](mailto:3375892@mail.ru)