



УДК 691.41

**ANALYSIS OF VARIETIES OF CLAY IN THE KYIV REGION****АНАЛІЗ РІЗНОВИДІВ ГЛИНИ КИЇВСЬКОЇ ОБЛАСТІ****Chernyak L.P./ Черняк Л.П.***d.t.s., prof. / д.т.н., проф.*ORCID: : <https://orcid.org/0000-0001-8479-0545>**Pakhomova V.M./ Пахомова В.М.***assistant / асистент***Dorogan N.O./ Дорогань Н.О.***PhD, Senior Lecturer / к.т.н., PhD, старший викладач*ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4304-1297>*National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"**Peremohy ave., 37, Kyiv, Ukraine, 03056**Національний технічний університет України**"Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"**проспект Перемоги 37, корпус 21, м.Київ, 03056, Україна*

**Анотація** У статті наведено результати дослідження хіміко-мінералогічного складу та кераміко - технологічних властивостей глинистої сировини двох родовищ України. Методами хімічного, рентгенофазового та термічного аналізу визначено особливості якісного мінералогічного складу глин. Визначено кількість породоутворюючих мінералів з використанням комп'ютерної програми «Мінерал». Відзначено можливість регулювання мінералогічного складу керамічних мас на основі бінарних систем досліджуваних глин. Показаний ефект підвищення фізико - механічних показників кераміки на основі бінарних глинистих систем при диференціації режимів випалу.

**Ключові слова:** глина, мінерал, склад, властивості, випал, фазоутворення, кераміка.

**Вступ**

Забезпечення сировиною, що за складом і властивостями відповідає технологічним можливостям виготовлення керамічних матеріалів певного призначення і асортименту, є базисною складовою проектів модернізації діючих і створення нових підприємств [1-3]. Зрозуміло, що ефективність таких проектів підвищується із наближенням до сировинної бази [4-6], критерії визначення якої враховують особливості хіміко-мінералогічного складу, процесів структуроутворення і технології [7].

Технологія виготовлення кераміки пройшла багатовіковий шлях від емпіричного вибору глинистої сировини, ручного формування, природної сушки та малопродуктивного випалу до науково обґрунтованого індустріального виробництва. При цьому на першому етапі при виборі сировини переважне значення приділялось її формувальним властивостям за пластичністю та кольором після випалу, а в сучасності – промисловим запасам, хімічному та мінералогічному складу як факторам показників технологічних властивостей мас та фізико - механічних характеристик виробів після сушки та випалу.

Важливість комплексного аналізу хімічного та мінералогічного складу глинистої сировини для розробки керамічних мас і оптимізації технологічних параметрів визначена відомими працями [8-10]. Дослідження та розробки в цьому напрямку отримали розвиток [11-13] і стали актуальними через постійне



розширення сировинної бази виробництва кераміки. В цьому плані виконано подану роботу.

### Експериментальна частина

В даній роботі використовувалось поєднання сучасних фізико – хімічних методів дослідження із стандартизованими тестуваннями технологічних і експлуатаційних властивостей сировини та керамічних матеріалів [14-18].

Рентгенофазовий аналіз (порошковий препарат) проводили за допомогою дифрактометру ДРОН-2 (випромінювання  $\text{Cu K}\alpha$  1-2, напруга 40 kV, струм 20 mA, швидкість 2 град/хв.), термічний аналіз - за допомогою дериватографа системи Паулік-Паулік-Ердеі (ОД-1000).

Розрахунки кількісного мінералогічного складу глини проводились на основі даних хімічного, рентгенофазового і термічного аналізів із застосуванням комп'ютерної програми «Мінерал» [19,20].

Відповідно до сучасної технології кераміки маси визначеного складу готували шляхом дозування компонентів по масі, змішування та гомогенізації, пластичного фрмування, сушки та випалу.

Всі зразки дослідних мас, показники яких порівнювали, сушили та випалювали разом, аби виключити можливість різниці в ступеню термічної обробки.

Об'єктами дослідження стали спондилова та музичанська глини родовищ Київської області, бінарні системи цих глин і кераміка на їх основі.

Досліджувані сировинні матеріали суттєво відрізняються за хіміко – мінералогічним складом та фізико – хімічними властивостями.

Згідно кваліфікації ДСТУ Б В.2.7-60-97 за вмістом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (таблиця 1) обидві проби глини відносяться до групи кислих (< 14 %), за вмістом барвних оксидів – до груп із високим вмістом. При цьому проба спондилової глини відрізняється від музичанської більшим кількісним співвідношенням оксидів  $\text{SiO}_2$ :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (6,0 проти 5,4), значно більшим вмістом лужноземельних оксидів - перш за все  $\text{CaO}$ , більшою кількістю лужних оксидів  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  (2,6 проти 1,4 %), що загалом обумовлюють підвищену легкоплавкість.

**Таблиця 1 -Хімічний склад глинистої сировини**

Назва проби	Вміст оксидів, мас. %									
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	в.п.п
музичанська	71,51	13,13	5,10	0,87	1,34	1,01	0,27	0,20	1,17	5,44
спондилова	53,62	8,87	3,26	0,10	14,60	2,00	1,26	0,29	2,36	13,72

Результати рентгенофазового та термічного аналізів свідчать про значні відмінності досліджуваної сировини по якісному мінералогічному складу (рисунок 1). Встановлено, що спондилова глина відрізняється наявністю гідрослюди та кальциту. Суттєво більша площа ендотермічних ефектів з максимумом при 550-575 °C вказує на підвищений вміст каолініту в музичанській глині (рисунок 1).

Кількісне співвідношення основних подоутворюючих мінералів у досліджуваних пробах виглядає наступним чином (таблиця 2):



- музичанська: каолінит:монтморилоніт:кварц = 1,5:1:3,1;
- спондилова: каолінит:монтморилоніт:гідрослюда:кварц = 1:8:5,8:10.

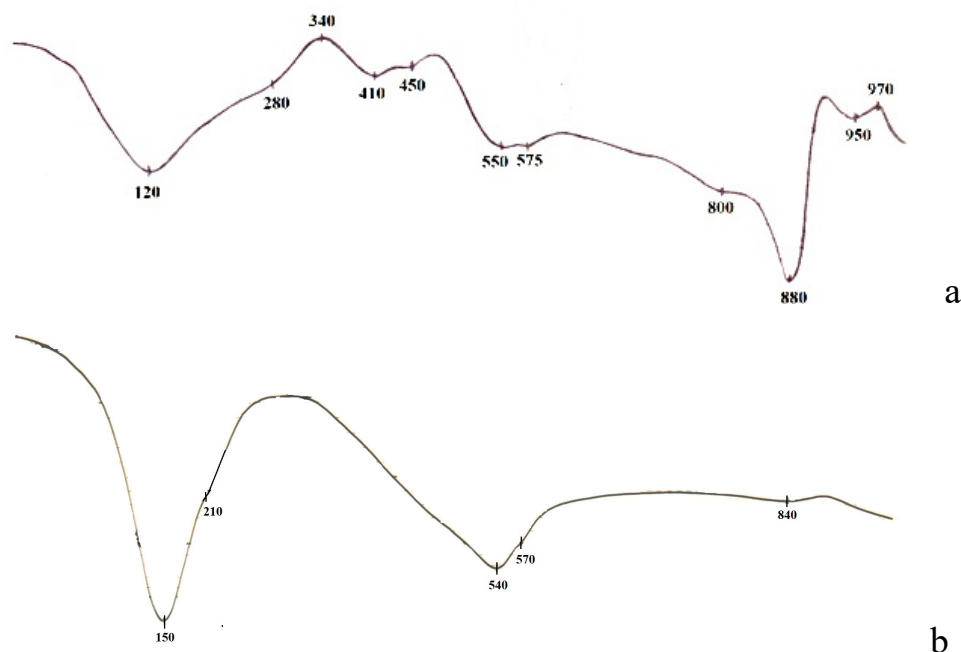


Рисунок 1 - ДТА проб спондилової (а) та музичанської (б) глини

Таблиця 2 - Мінералогічний склад глинистої сировини

Назва проби	Вміст основних породоутворюючих мінералів, %						
	каолініт	гідро- слюда	МОНТ- мори- лоніт	кварц	гідроксиди заліза	кальцит	польо- вий шпат
музичанська	23,5	-	15,5	48,0	4,9	-	6,9
спондилова	3,0	17,5	24,3	30,0	2,4	25,0	-

По дисперсності (таблиця 3) проба спондилової глини за вмістом 12,3 мас.% частинок фракцій < 0,001 мм відноситься до грубодисперсних, за вмістом 56,4 мас.% частинок фракцій < 0,01 мм - до низькодисперсних. Проба музичанської глини за вмістом 22,85 мас.% частинок фракцій < 0,001 мм та 52,55 мас.% частинок фракцій < 0,01 мм відноситься до низькодисперсних.

Таблиця 3 - Дисперсність глинистої сировини

Назва проби	Вміст фракцій частинок (мм), мас. %					
	> 0,25	0,25 – 0,05	0,05 – 0,01	0,01- 0,005	0,005- 0,001	< 0,001
музичанська	0,67	1,18	45,60	17,35	12,35	22,85
спондилова	0,10	13,80	29,65	14,25	29,90	12,30

Вказані характеристики хіміко – мінералогічного складу та дисперсності досліджуваних глин обумовлюють показники їх кераміко – технологічних властивостей.



Аналіз кераміко – технологічних властивостей показав (таблиця 4), що за пластичністю проби дослідних глин згідно ДСТУ Б В.2.7-60-97 відносяться до 2-х груп: спондилова - до середньопластичних (число 15-25), музичанська - до помірнопластичні (число 7-15).

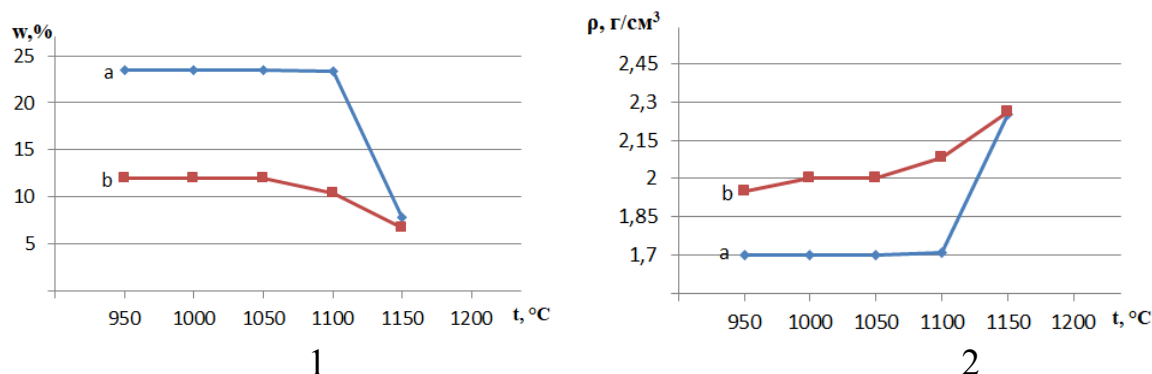
За вогнетривкістю обидві проби глини відноситься до групи легкоплавких (< 1350 °С).

**Таблиця 4 - Пластичність та вогнетривкість глинистої сировини**

Назва проби	Показники властивостей	
	Число пластичності	Вогнетривкість, °С
музичанська	13,4	1150
спондилова	22,8	1120

Проведені тестування виявили суттєві відмінності у ступені спікання досліджуваних глин при випалі. Так, зразки спондилової глини в інтервалі максимальних температур випалу 950-1100 °С практично не змінює показники водопоглинання і густини, при збільшенні температури до 1150 °С спікання різко інтенсифікується (рисунок 2), а при подальшому зростанні температури зразки оплавляються.

Зразки глини музичанської глини в інтервалі максимальних температур випалу 950 – 1050 °С відрізняються від спондилової більшою середньою густиною – 1,95 - 2,00 проти 1,70 - 1,71 г/см<sup>3</sup>, меншим водопоглинанням – 12,0 проти 23,5 мас. %. При подальшому зростанні температури випалу до 1100 - 1150 °С досягається густина 2,08-2,26 г/см<sup>3</sup> при водопоглинанні 10,4-6,7 мас. %.



**Рисунок 2 - Залежність водопоглинання w (1) і густини ρ (2) кераміки з спондилової (а) та музичанської (б) глини від температури випалу**

За даними рентгенофазового аналізу (рисунок 3,4) кераміка із музичанської глини характеризується після випалу на 950 °С наявністю кварцу та незначної кількості гематиту, а після випалу на 1200 - 1250 °С містить кристалічну систему складу муліт – гематит – кристобаліт – кварц.

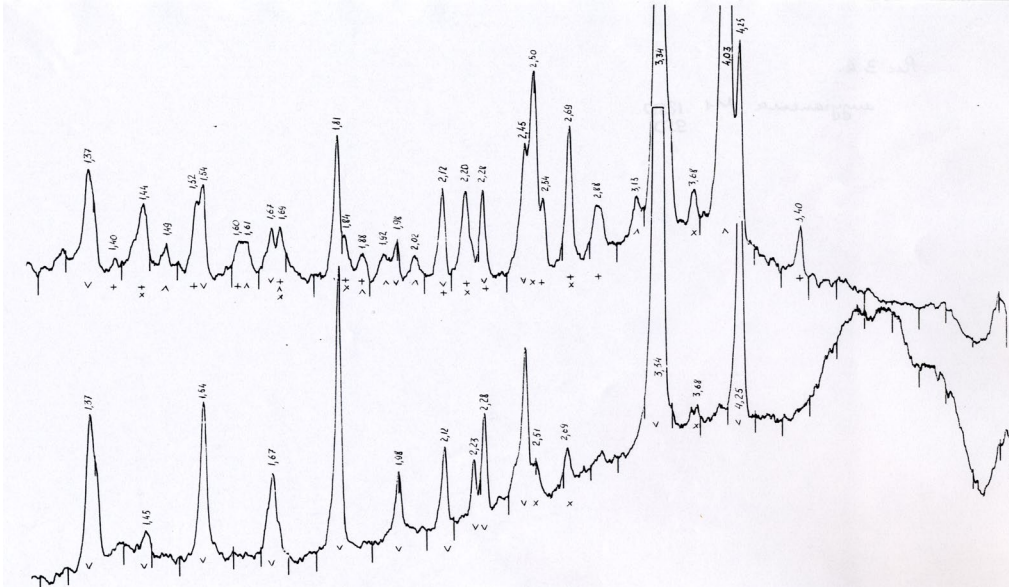
Кераміка із спондилової глини відзначається після випалу розвитком кристалічної системи складу воластоніт – анортит – гематит – кварц.

Застосування бінарних систем досліджуваної сировини з варіюванням кількісного співвідношення спондилової та музичанської глин від 4:1 до 1:4 дозволило оцінити вплив змін хіміко – мінералогічного складу на ступінь



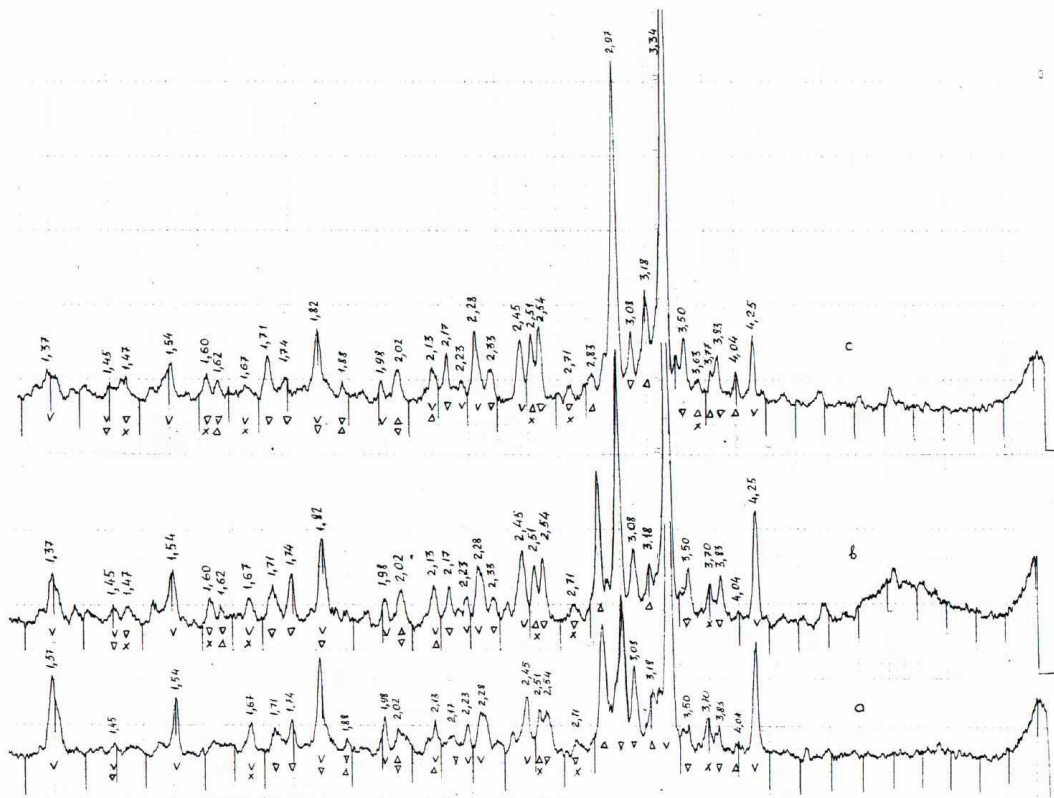
спікання та фізико – механічні показники кераміки.

Проведений аналіз свідчить (таблиця 5), що при вказаному варіюванні співвідношення компонентів у бінарних системах змінюється кількісне співвідношення основних породоутворюючих мінералів – каолініт : монтморилоніт : гідрослюда : кварц : кальцит від 1,1:1:0,2:2,6:0,3 (Н7) до 0,3:1:0,6:1,5:0,9 (Н4).



**Рисунок 3 - Дифрактограми зразків мушчанської глини після випалу на 950 °С (а) та 1250 °С (в):**

▽ кварц, ^ кристобаліт, + муліт, x гематит



**Рисунок 4 - Дифрактограми кераміки із спондилової глини після випалу на 950 °С (а), 1100 °С (в), 1200 °С (с):**

▽ кварц, x гематит, ▽ воластоніт, Δ анортит



**Таблиця 5 - Мінералогічний склад бінарних глинистих систем**

Код проби	кількісне співвідношення глин	Вміст основних породоутворюючих мінералів, %						
		каолініт	гідрослюда	монтмори-лоніт	кварц	гідроксиди заліза	кальцит	польовий шпат
H7	4:1	19,0	3,5	17,3	44,4	4,4	5,0	5,5
H8	1:1	13,2	8,8	19,9	39,0	3,6	12,5	3,5
H4	1:4	7,1	14,0	22,5	33,6	2,4	20,0	1,4

Як показують результати тестувань зміни мінералогічного складу в бінарних системах значно впливають на показники властивостей кераміки. Так, в інтервалі максимальних температур випалу 950 - 1100 °С зразки кераміки з маси H8 відрізняються від зразків із спондилової глини меншим водопоглинанням – 20,6 - 15,4 проти 24 - 23 мас. %, більшою густиною – 1,74 - 1,90 проти 1,69 - 1,71 г/см<sup>3</sup>, а після випалу на 1100 °С досягається зростання міцності на згин до 22,4 проти 13,4 МПа.

Вказаний ефект проявляється також при застосуванні швидкісних режимів випалу. Так, при випалі в роликівих печах в інтервалі максимальних температур 980 - 1020 °С протягом 42 - 50 хв. зразки кераміки з маси H8 характеризуються водопоглинанням 15,8 - 16,4 мас. %, густиною 1,81 - 1,84 г/см<sup>3</sup>, міцністю на згин 13,4-16,7 МПа проти відповідно 25,8 - 29,9 мас. %, 1,52 - 1,62 г/см<sup>3</sup>, 12,1-12,5 МПа для зразків із спондилової глини.

### Висновки

Застосування композицій глинистої сировини різного хіміко-мінералогічного складу є одним з ефективних засобів впливу на технологічні параметри та властивості кераміки

Застосування бінарних систем полімінеральної та монтмори-лоніт - каолінітової глини дозволяє регулювати вміст та кількісне співвідношення породоутворюючих мінералів, підвищити показники фізико – механічних характеристик кераміки при тривалому та швидкісному режимах випалу.

### Література:

1. Комплексное развитие сырьевой базы промышленности строительных материалов / Удачкин И.Б., Пашенко А.А., Черняк Л.П., Захарченко П.В., Семидидько А.С., Мясникова Е.А. – К.: Будівельник, 1988. – 104 с.
2. Alan G. King. Ceramic Technology and Processing: A Practical Working Guide (Materials and Processing Technology) // William Andrew, 2001. – 533 p.
3. Mohamed N. Rahaman. Ceramic Processing and Sintering // CRC Press, 2003. – 875 p.
4. Michele Dondi. Clay materials for ceramic tiles from the Sassuolo District (Northern Apennines, Italy). Geology, composition and technological properties // Applied Clay Science, 1999. - Vol. 15. – Is. 3–4. – pp. 337-366.
5. Черняк Л.П. Керамічні плити з використанням глинистої сировини Обухівського родовища /Строительные материалы и изделия. - 2007. - № 1. - С. 22– 24.



6. W. F. Dietrich. The Clay Resources and the Ceramic Industry of California (Classic Reprint) Paperback – Forgotten Books, 2018. - 420 p.

7. Черняк Л.П. Критерії вибору сировини для сучасного виробництва будівельної кераміки // Строительные материалы и изделия. – 2003. – №1 – С. 2– 4, №2 – С. 6– 8.

8. Грим Р.Э. Минералогия и практическое использование глин: Пер. с англ. – М.: Мир, 1967. - 512 с.

9. Уоррел У. Глины и керамическое сырье: Пер. с англ.. – М.: Мир, 1978. – 237 с.

10. Черняк Л.П., Гонтмахер В.Е. Минералогический состав и спекание глинистых систем. // Стекло и керамика. – 1980. – № 5. – С. 22 – 23.

11. John F.Burst. The application of clay minerals in ceramics // Applied Clay Science, 1991. - Vol. 5. – Is. 5–6. – pp. 421-443.

12. C. Fiori, V. Fabbri, G. Donati, I. Venturi. Mineralogical composition of the clay bodies used in the Italian tile industry // Applied Clay Science, 1989. – Vol. 4. – Is.5-6: - pp.461-473.

13. Afef Jmal Ayadi, Samir Baklouti, Amel Kammoun, Julien Soro. Study of clay's mineralogy effect on mechanical properties of ceramic body using an experimental design // 2021

14. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах: навч. посібник у 2-х ч. Ч.1. Технологічні розрахунки в хімічних технологіях тугоплавких неметалевих і силікатних / [Брагіна Л.Л., Корогодська А.М., Пітак О.Я. та ін.]; за ред. М.І. Рищенко. – Х.: Підручник НТУ «ХПИ», 2012. – 332 с.

15. ASTM C67 Testing of Brick and Structural Clay Tile.

16. ГОСТ 21216.0 – 93 - ГОСТ 21216.12 - 93. Сырье глинистое.. Методы анализа. – Взамен ГОСТ 21216.0 – 81 - ГОСТ 21216.12 - 81; Введ. 01.01.98. – К.: Госстандарт Украины, 1997. – 71 с.

17. Ana C. F. Ribeiro, Cecilia I. A. V. Santos, Gennady E. Zaikov. Chemical Analysis: Modern Materials Evaluation and Testing Methods. - CRC Press, 2016. – 302 p.

18. Свідерський В.А., Черняк Л.П., Сальник В.Г., Сікорський О.О., Дорогань Н.О. Інструментальні методи хімічного аналізу силікатних систем. Навчальний посібник // Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, вид-во «Політехніка». – 2017. – 172 с.

19. Chernyak L., Soroka A. To The Question Of Determination Of Raw Materials Mineralogical Composition // Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology (JMEST), 2020. – Vol. 7. – Is. 6. – pp. 12027– 12031.

20. Черняк Л.П., Soroka A. Комп'ютерні розрахунки мінералогічного складу силікатної сировини / Кераміка: наука и жизнь, 2020. – № 2 (47). – С. 21 – 25.

**Abstract** The article presents the results of study the chemical and mineralogical composition and ceramic-technological properties of clay raw materials from two deposits of Ukraine. The features of the qualitative mineralogical composition of clays by the methods of chemical, X-ray



*phase and thermal analysis were determined. The amount of rock-forming minerals was determined using the "Mineral" computer program. The possibility of regulating the mineralogical composition of ceramic masses based on the binary systems of the studied clays was noted. The effect of increasing the physical and mechanical parameters of ceramics based on binary clay systems when differentiating firing modes is shown.*

**Key words:** *clay, mineral, composition, properties, firing, phase formation, ceramics.*

Стаття надіслана: 23.08.2022 р.

© Дорогань Н.О.