

## ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БАЗАЛЬТОВ И ТУФОВ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

*С. Е. Баранцева, И. А. Левицкий, А. И. Позняк*

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь*

### Аннотация

Приведены результаты исследования в области синтеза керамических материалов строительного назначения с использованием в качестве компонента сырьевых композиций базальтов и туфов. Установлено, что введение базальта в керамические массы плиток для внутренней облицовки стен способствует повышению механической прочности при изгибе на 20-25%. Использование базальта в массах для получения керамогранита в количестве 7.5%<sup>1</sup> способствует повышению механической прочности при изгибе до 60 МПа, а сапонитсодержащего туфа в количестве 10% – до 45 МПа. Структура керамических образцов с использованием базальтовой породы отличается более выраженной кристалличностью, равномерным распределением составляющих элементов по сравнению со структурой материалов базовых составов, что обеспечивает улучшение их критериальных физико-химических свойств.

### Ключевые слова:

*базальт, туф, керамические плитки, керамогранит, водопоглощение, механическая прочность, структура, фазовый состав.*

## OPPORTUNITIES AND PROSPECTS OF USING OF THE REPUBLIC OF BELARUS BASALTS AND TUFFS FOR PRODUCTION OF BUILDING CERAMICS

*S.E. Barantseva, I.A. Levitskii, A.I. Poznyak*

*Belarussian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus*

### Abstract

The results of the study on the synthesis of ceramic materials for construction application using of basalts and tuffs as a raw materials, are presented. It has been found, that introduction of basalt in ceramic masses for tiles of interior wall facing contributes to increase the mechanical bending strength by 20–25%. The use of basalt in the masses to produce porcelain tiles in the amount of 7.5% improves the mechanical bending strength up to 60 MPa, and saponite containing tuff in an amount of 10 % – to 45 MPa. Structure of ceramic samples using basalt rock has a more pronounced crystallinity, a uniform distribution of constituent elements compared with the structure of the base material composition that provides their improved criterial physicochemical properties.

### Keywords:

*basalt, tuff, ceramic tile, clinopyroxene, water absorption, mechanical strength, structure, phase composition.*

В настоящее время для Республики Беларусь весьма актуальным является вовлечение в керамическое производство местных сырьевых ресурсов взамен импортируемых, более полное использование сырья осваиваемых месторождений, а также разработка безотходных технологий, связанных с добычей полезных ископаемых.

Целью настоящего исследования является оценка возможности использования отечественных базальтов вендской трапповой формации и сапонитовых туфов при производстве строительных керамических изделий, в частности плиток для внутренней облицовки стен и настила полов.

Базальты вендского (неопротерозойского) возраста известны в юго-западной части Беларуси в пределах Брестской области [1]. Эти породы формационно относятся к траппам Вольинско-Брестской магматической провинции (ВБП), которая имеет ранг крупной магматической провинции и широко распространена на юго-западной окраине Восточно-Европейской платформы [2]. ВБП расположена на территории Польши, Беларуси, Украины и Молдовы. Глубина залегания базальтов в пределах провинции значительно колеблется. В Беларуси вендские базальты залегают на разной глубине: 40-150 м в Ивановском и Пинском районах; 150-300 м – в Волковысском, Дрогичинском, Малоритском районах и 600-1500 м – в Брестском и Кобринском районах Брестской области.

Туфы, залегающие среди покровов базальтов вендского (неопротерозойского) возраста, в формационном отношении также относятся к траппам Вольинско-Брестской магматической провинции (ВБП) юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы [3]. Глубина залегания туфов варьирует аналогично залеганиям базальтов. Туфы и базальты по химическому и минеральному составу являются ценным перспективно-потенциальным сырьем для силикатной промышленности, поэтому в 2016-2017 гг. в Республике Беларусь планируется проведение геологоразведочных (поисково-оценочных) работ на намеченных перспективных участках их залегания.

<sup>1</sup> Здесь и далее по тексту, если не оговорено особо, приведено массовое содержание.

Известно [4], что горные породы основного состава (базальты, диабазы, габбро-диабазы и др.) широко используются для получения минеральных волокон как основы теплоизоляционных материалов, применяемых в промышленном и гражданском строительстве в качестве тепло- и звукоизоляции, в качестве компонентов сырьевых композиций стеклокристаллических материалов (петроситаллов), каменного литья [5].

Минеральный состав базальтов Республики Беларусь представлен плагиоклазом, клинопироксеном (авгитом), хлорофеем, полевым шпатом, рудными минералами, вулканическим стеклом, анальцимом. Химический состав конкретной используемой нами экспериментальной пробы представлен следующими оксидами, %: SiO<sub>2</sub> 49.15; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15.0; CaO 9.15; MgO 3.7; K<sub>2</sub>O 1.5; Na<sub>2</sub>O 2.7; TiO<sub>2</sub> 2.89; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12.1; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.25; ппп 3.56. Присутствие клинопироксена будет способствовать упрочнению керамической основы за счет цепочечного мотива его структуры, а содержание стеклообразных составляющих (хлорофеит и вулканическое стекло) обеспечит формирование при термообработке достаточного количества стекловидной фазы.

В состав туфов, кроме сапонита – слоистого силиката из группы монтмориллонита, развивающегося как вторичный минерал по витрокластам и в цементирующей массе, входят минералы анальцим, гематит, клиропироксен (авгит), каолинит, гидрослюда, полевого шпата [1]. Химический состав используемой нами пробы сапонитового туфа представлен следующими оксидами, %: SiO<sub>2</sub> 48.04; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15.34; CaO 0.40; K<sub>2</sub>O 8.32; Na<sub>2</sub>O 0.1; TiO<sub>2</sub> 2.49; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8.31; FeO 7.5; MnO 0.02; ппп 6.17.

Отличительной особенностью химического состава туфа по сравнению с базальтом является присутствие малого количества оксида кальция; повышенного количества оксидов калия и железа, что вызывает более раннее оплавление (1140°C) и образование расплава (1200°C) у туфа по сравнению с базальтом (1170 и 1250°C соответственно). Туф, в основном, имеет слоистую структуру, поэтому он может оказать положительное влияние на механическую прочность отформованных керамических образцов.

Таким образом, по минеральному и химическому составу базальты и туфы можно отнести к перспективному сырьевому материалу для получения различных керамических изделий, в частности плиток для внутренней облицовки стен и керамического гранита. Температура спекания и плавления непосредственно зависит от их химического состава, в частности от соотношений (CaO+MgO+K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>), (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>)/(FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и от минерального состава, представленного как тугоплавкими, так и легкоплавкими минералами в различных соотношениях, поэтому они могут использоваться в качестве как флюсующего, так и отошающего компонента в составах керамических масс.

В настоящее время на ОАО «Березастройматериалы» (г. Береза, Республика Беларусь) керамические плитки для внутренней облицовки стен получают однократным обжигом при температуре 1100°C на поточно-конвейерных линиях в системе «глинистое сырье – гранитоидные отсеивы – доломит – песок кварцевый – плиточный бой». С целью повышения механической прочности вышеуказанная система была дополнена базальтом путем частичной замены 5-20% гранитоидных отсеивов, которые в керамической массе являются отошающими и одновременно флюсующими компонентами.

Пресс-порошок готовился путем мокрого помола сырьевых компонентов композиции с последующим обезвоживанием. Образцы толщиной 7.1 мм изготавливались методом полусухого прессования при максимальном давлении (26±2) МПа с последующей сушкой до остаточной влажности 3-5%. Ангобирование, глазурирование и обжиг экспериментальных образцов проводился в условиях ОАО «Березастройматериалы» на поточно-конвейерной линии RKK 250/63.

Полученные глазурированные плитки для внутренней облицовки стен имели плотную, однородную, бездефектную структуру; качественное, хорошо согласованное с керамической основой покрытие, физико-химические свойства приведены в табл.1.

**Таблица 1.** Физико-химические свойства керамических плиток, содержащих базальт

Характеристики	Показатели свойств			
Содержание базальта, %	5.0	10.0	15.0	20.0
Водопоглощение, %	12.8	12.0	11.5	8.3
Усадка, %	1.0-1.1	1.0-1.2	0.9-1.0	2.5-2.7
Предел прочности при изгибе, МПа	32.0-33.0	34.0-34.5	35-36.5	36.0-37.5
ТКЛР·10 <sup>6</sup> , К <sup>-1</sup>	7.05	7.27	7.19	7.25

Данные таблицы 1 свидетельствуют о положительном влиянии базальта на физико-химические свойства образцов керамических плиток. В качестве оптимального выбран состав, содержащий 15% базальта, механическая прочность при изгибе образцов увеличивается на 20-25% по сравнению с заводским составом, что обусловлено упрочнением структуры керамического черепка. Рентгенофазовым анализом образцов базальтсодержащей плитки установлено наличие плагиоклаза, гематита, кварца и дополнительной клинопироксеновой кристаллической фазы – авгита (Ca(Mg,Fe,Al)[(Si,Al)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>], который в силу своих кристаллохимических особенностей, а именно цепочечного мотива, упрочняет керамический черепок. Структура образцов с использованием базальтовой породы отличается более выраженной кристаллическостью, равномерным распределением составляющих элементов по сравнению со структурой базового состава, что обеспечивает улучшение их физико-химических характеристик.

В настоящее время для выпуска керамогранита (грес) на ОАО «Березастройматериалы» (г. Береза, Республика Беларусь) используются, в основном, импортируемые из России и Украины сырьевые материалы (полевые шпаты, пегматиты, огнеупорные глины и каолины). При разработке составов масс для получения керамического гранита в качестве базового использовался производственный состав сырьевой композиции, включающий сочетание огнеупорных глин марок ДНПК и Керамик-Веско (Украина), суммарное содержание которых составляло 58%, полевой шпат Вишневогорский (Россия) и кварцевый песок Гомельского ГОК (Республика Беларусь).

Разработанные керамические массы для получения керамогранита должны обеспечить водопоглощение не более 0.5%, механическую прочность при изгибе не менее 50 МПа. Базальт вводился путем эквивалентной замены полевого шпата в количестве 2.5-12.5%, сапонитовый туф – вместо полевого шпата в количестве 5.0-7.5% или вместо огнеупорной глины в количестве 5.0-20.0%

Составы сырьевых композиций экспериментальных масс с использованием базальта приведены в табл.2.

При изготовлении образцов керамогранита исходные сырьевые материалы измельчались, подвергались сушке до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре  $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ . Приготовление шликера осуществлялось в следующей последовательности: дозировка сырьевых материалов и их совместный мокрый помол в шаровой мельнице марки SPEEDY-1 (Италия). Влажность полученной суспензии составляла не более 38%. Для получения пресс-порошка шликер подвергался термическому обезвоживанию при температуре  $(180 \pm 10)^\circ\text{C}$ . Образцы для лабораторных исследований формовались методом двухстадийного полусухого прессования на гидравлическом прессе при удельном давлении (75-450) кН.

**Таблица 2.** Составы сырьевых композиций экспериментальных масс с использованием базальта

Индекс состава	Содержание сырьевых материалов, %				
	глина ДНПК	глина Керамик-Веско	полевой шпат	песок кварцевый	базальт
1Б	29	29	31.5	8	2.5
2Б	29	29	29	8	5.0
3Б	29	29	26.5	8	7.5
4Б	29	29	25.75	8	8.25
5Б	29	29	25	8	9.0
6Б	29	29	24	8	10.0
7Б	29	29	22.75	8	11.25
8Б	29	29	26.5	8	12.5
9Б	29	29	19	8	15

Изготовленный полуфабрикат плиток после формования проходил стадии сушки при температуре  $(120-150)^\circ\text{C}$  до остаточной влажности 1-3% и подвергался обжигу при температуре  $(1200 \pm 2)^\circ\text{C}$  в условиях предприятия ОАО «Березастройматериалы».

В процессе эксплуатации керамического гранита важнейшей характеристикой является водопоглощение, которое определяет прочность и морозостойкость материала. По результатам определения водопоглощения и усадки сделан вывод, что целесообразным является введение базальта 7.5-11.25%. При 12.5% наблюдается рост усадки, вызванный увеличением количества жидкой фазы, образующейся при обжиге, а при 15% наблюдается вспучивание образцов. Определено, что при использовании вместо полевошпатового сырья базальта его оптимальным количеством является 5.0-10.0%. Содержание оксидов железа в полученном материале влияет на интенсивность окраски образцов, поэтому с учетом этого фактора следует ограничиться количеством базальта в сырьевой композиции, не превышающим 7.5-8.25%.

Введение сапонитового туфа в керамические массы для получения керамогранита производилось в первом случае заменой эквивалентного количества полевого шпата, во втором – заменой огнеупорной глины.

Составы сырьевых композиций экспериментальных масс с использованием туфа приведены в табл. 3.

**Таблица 3.** Составы сырьевых композиций экспериментальных масс с использованием сапонитового туфа

Индекс состава	Содержание сырьевых материалов, %				
	глина ДНПК	глина Керамик-Веско	полевой шпат	песок кварцевый	сапонитовый туф
С-1	29	29	29	8	5
С-2	29	29	26.5	8	7.5
С-3	29	29	24	8	10
С-4	24	29	34	8	5
С-5	19	29	34	8	10
С-6	14	29	34	8	15
С-7	9	29	34	8	20

Установлено, что при использовании туфа в сырьевых композициях керамического гранита взамен эквивалентного количества полевого шпата оптимальным содержанием туфа является 5.0-7.5%. При его увеличении до 10% отмечается некоторый рост водопоглощения образцов, одновременно происходит интенсификация образования жидкой фазы при обжиге и увеличение ее количества, что приводит к появлению признаков пережога и деформации образцов.

Введение сапонитсодержащего туфа взамен глины огнеупорной ДНПК в количестве 10% обеспечивает показатели водопоглощения в пределах 0.2-0.3% и механической прочности при изгибе до 40-45 МПа. При введении 20% туфа достигаются показатели водопоглощения изделий 0.12-0.15%, однако отформованный полуфабрикат характеризуется недостаточной прочностью. В связи с этим содержание сапонитсодержащего туфа в композициях для изготовления керамического гранита не должно превышать 10 %. Рост его содержания приводит к недостаточной прочности полуфабриката керамической плитки и деформации обожженных изделий.

Экспериментальные результаты, полученные в лабораторных условиях, позволили рекомендовать для опытно-производственных испытаний по получению керамогранита разработанный состав 3Б (табл.2.). Образцы керамогранита, полученные в условиях производства, имели следующие показатели свойств: механическая прочность при изгибе 59.5 МПа; водопоглощение 0.12%; усадка 6.5%; морозостойкость – более 150 циклов. Фазовый состав представлен муллитом, кварцем; диагностируется также присутствие клинопироксена в небольшом количестве. Рациональное сочетание и соотношение кристаллических и стеклообразной фаз обуславливают формирование плотной, однородной, практически беспористой структуры керамогранита, что в совокупности с оптимальными температурно-временными параметрами режима обжига обеспечивает требуемые показатели критериальных физико-химических свойств.

Таким образом, подтверждены возможности и перспективы использования базальтов и туфов Республики Беларусь для производства строительной керамики, что будет способствовать расширению минерально-сырьевой базы Республики Беларусь. Внедрение разработанных составов материалов позволит увеличить долю отечественного сырья в керамических массах, что позволит сократить расход импортных компонентов – полевого шпата и глины огнеупорной, обеспечить экономический эффект за счет снижения себестоимости готовой продукции и внести определенный вклад в импортозамещение и ресурсосбережение.

#### **Литература**

1. Махнач А.С., Веретенников Н.В. Вулканогенная формация верхнего протерозоя (венда) Белоруссии. Минск, 1970. 236 с.
2. Кузьменкова О.Ф., Носова А.А., Шумлянский Л.В. Сравнение неопротерозойской Волынского-Брестской магматической провинции с крупными провинциями континентальных платобазальтов мира, природа низко- и высокотитанистого базитового магматизма // Литасфера. 2010. № 2 (33). С. 3-16.
3. Кузьменкова О.Ф., Носова А.А., Веретенников Н.В. Минералогия и петрогенезис вендских базальтов и долеритов Беларуси // Литосфера. 2008. № 1 (28). С. 76-96.
4. Перспективы использования горных пород основного состава юга Беларуси для производства минеральных волокон / Н.В. Аксаментова [и др.] // Литосфера. 1998. № 8. С. 97-106.
5. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. М.: Стройиздат, 1970. С. 246-256.

#### **Сведения об авторах**

##### **Баранцева Светлана Евгеньевна,**

к.т.н., Белорусский государственный технологический университет, г.Минск, Республика Беларусь, svetbar@tut.by

##### **Левицкий Иван Адамович,**

д.т.н., Белорусский государственный технологический университет, г.Минск, Республика Беларусь, levitskii@belstu.by

##### **Позняк Анна Ивановна,**

к.т.н., Белорусский государственный технологический университет, г.Минск, Республика Беларусь, poznyak\_a@inbox.ru

##### **Barantseva Svetlana Evgenievna,**

PhD (Engineering), Belarussian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus, svetbar@tut.by

##### **Levitskii Ivan Adamovich,**

Dr.Sc. (Engineering), Belarussian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus, levitskii@belstu.by

##### **Poznyak Anna Ivanovna,**

PhD (Engineering), Belarussian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus, poznyak\_a@inbox.ru