

УДК 666.64

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТУГОПЛАВКОГО ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

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

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

Аннотация

Приведены результаты исследования по использованию тугоплавкого глинистого сырья Республики Беларусь в производстве майоликовых изделий и керамического гранита. Установлено его положительное влияние на процессы структуро- и фазообразования керамического черепка, что обеспечило требуемые физико-химические характеристики полученных изделий: снижение водопоглощения и повышение механической прочности при изгибе. Применение отечественного тугоплавкого глинистого сырья обеспечивает импортозамещение и снижение себестоимости готовой продукции.

Ключевые слова:

суглинки, тугоплавкая глина, огнеупорность, спекание, майоликовые изделия, керамический гранит.

TECHNOLOGICAL FEATURES OF LOW-GRADE CLAY OF BELARUS USING FOR PRODUCING OF BUILDINGS CERAMICS

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

Belarussian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

Abstract

The results of the study on the use of refractory clay raw materials of the Republic of Belarus in the manufacture of majolica wares and porcelain tiles, are presented. We've established its positive influence on the processes of structure and phase formation of a ceramic base that provide the required physical and chemical characteristics of the products: reduced water absorption and increase of the mechanical strength in bending. Application of refractory clay raw materials provides import substitution and reduction of cost of the finished products.

Keywords:

loam, refractory clay, fire resistance, sintering, majolica ware, porcelain tiles.

Среди главных видов сырьевых материалов, используемых в производстве керамических изделий, большую часть составляет глинистое сырье. Основные месторождения глин в Республики Беларусь относятся к каолинито-монтмориллонитовым или каолинито-гидроалюидным, которые преимущественно являются легкоплавкими и используются при производстве традиционных видов керамических материалов – кирпича и камней, керамических изразцов, пористых заполнителей и других.

Особый интерес представляет изучение местного тугоплавкого глинистого сырья, которое может найти более широкое применение для получения керамики – плиток для внутренней облицовки стен и полов, керамического гранита, изделий хозяйственно-бытового назначения и др. – и обеспечить ресурсосбережение и импортозамещение при изготовлении продукции.

Целью данной работы является изучение технологических особенностей применения тугоплавкого сырья Республики Беларусь месторождений «Туровское» и «Фаниполь» в качестве компонента сырьевых композиций при производстве керамического гранита и бытовой керамики. Усредненный химический состав исследуемого глинистого сырья приведен в таблице.

Химический состав тугоплавкого сырья месторождений «Фаниполь» и «Туровское»

Наименование компонентов	Содержание оксидов, %*								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	ппп
Глина месторождения «Туровское»	72.46	18.80	5.44	–	0.90	–	1.05	–	1.35
Суглинки месторождения «Фаниполь»	83.09	8.59	2.30	0.71	1.43	0.74	0.38	0.60	2.16

*Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание.

Расположение указанных глин на графике зависимости содержания отношения Al₂O₃/SiO₂ и суммы щелочных, щелочноземельных оксидов и оксидов железа согласно А.И. Августинику [1] позволило отнести исследуемое тугоплавкое сырье ко второй группе, которое пригодно для производства плиток для полов и каменных изделий. Однако присутствие в глинистом сырье значительного количества легкоплавких примесей железа и свободного кварца предопределяет необходимость разработки способов регулирования спекания керамических масс с их использованием путем оптимизации содержания тугоплавких материалов в составах сырьевых композиций.

На первом этапе исследований проведено изучение тугоплавкого сырья месторождений «Туровское» и «Фаниполь», включающее определение минерального состава, физико-химических и технологических свойств пород, в частности пластичности по ГОСТ 21216.1-93; спекаемости по ГОСТ 2121.4-81; содержания крупнозернистых включений по ГОСТ 21216.4-93; коэффициента чувствительности глин к сушке по методу З.А. Носовой.

Сырье месторождения «Фаниполь» (Минская обл., Минский район) относится к суглинкам, по внешнему виду это рыхлая порода желтовато-серого, местами светло-серого цвета характеризуется равномерной микроструктурой.

Согласно результатам рентгенофазового анализа по минеральному составу они представлены преимущественно кварцем и плагиоклазом. На рентгенограмме суглинков не отмечено дифракционных максимумов, соответствующих глинистым минералам, возможно, в связи с присутствием в большом количестве кварца. Однако о присутствии глинистых минералов можно косвенно судить по данным определения гранулометрического состава сырья, по результатам которого около 20-30% представлено тонкодисперсной фракцией (менее 0.005 мм) [2]. Кроме того, при затворении водой суглинки проявляют пластические свойства, что также подтверждает присутствие глинистых минералов в их составе. Проведенное дополнительно петрографическое изучение шлифов пород позволило подтвердить наличие глинистого вещества в суглинках, при этом установлено, что оно имеет полиминеральный состав и представляет собой неоднородную смесь гидрослюд и каолинита.

Комплексное исследование свойств позволило установить, что суглинки относятся к группе сырья со средним содержанием включений; по их размеру – к группе с крупными, мелкими и средними включениями; по их виду – к группе с включениями железистых и кварцевых минералов; по содержанию тонкой фракции – к группе грубодисперсного глинистого сырья; по огнеупорности – к группе тугоплавкого. Число пластичности суглинков составляет 5-9, огнеупорность 1400-1460°C, карьерная влажность 18-23%, запесоченность 5-7.5%, коэффициент чувствительности к сушке 1.1-1.15.

С целью изучения поведения исследуемых суглинков при различных температурах обжига проведено определение физико-химических свойств образцов, полученных пластическим методом формования из чистых пород, в соответствии с ГОСТ 2121.4-81. Установлено, что с повышением температуры обжига от 1000 до 1200°C отмечается плавное снижение значений водопоглощения от 15.06 до 5.45%. Следует отметить, что незначительное снижение показателей водопоглощения (15.06-11.14%) в температурном интервале 1000-1150°C может быть связано с запесоченностью суглинков. Проведенные исследования позволили сделать вывод, что использование суглинков может быть эффективным в температурном диапазоне обжига керамических образцов 1150-1200°C, поскольку в этом интервале отмечается наиболее активное спекание породы.

Глина месторождения «Туровское» (Брестская обл., Столинский район) представляет собой темно-серую, плотную породу, от жирной до слабозапесоченной. Минералогический состав глины представлен каолинитом, иллитом, кварцем, отмечается незначительное присутствие примесей кальцита и полевого шпата. По минеральному составу глина относится к каолинито-гидрослюдистым. Число пластичности глины составляет 13-26.5, огнеупорность 1410-1500°C, коэффициент чувствительности к сушке 0.95-0.97, содержание свободного кварца 2.5-3%.

Результаты изучения основных физико-химических свойств термообработанных образцов из глины «Туровское» показали, что наибольшее снижение водопоглощения вплоть до 0.75% и увеличение плотности от 2340 до 2900 кг/м³ происходит в интервале 1000-1150°C. При температуре обжига выше 1250°C отмечается частичное вспучивание образцов. Исследуемая глина является среднеспекающей с интервалом спекания 50-70°C. Оптимальной температурой обжига, при которой происходит максимальное спекание материалов без признаков пережога, является 1150-1200°C.

С использованием вышеуказанных глинистых пород разработаны составы масс для изготовления майоликовых изделий на основе суглинков месторождения «Фаниполь» и для получения керамического гранита – на основе глины месторождения «Туровское».

В качестве компонентов керамических масс для получения майоликовых изделий традиционно используется: глина легкоплавкая месторождения «Гайдуковка» (Минская обл., Молодеченский район) [3], импортируемые из Украины глина огнеупорная марки Веско-Гранитик Веселовского месторождения и базальт

Ровенского месторождения [4]. Необходимость введения в состав массы огнеупорной глины обусловлена ее способностью увеличивать интервал спекшегося состояния; базальт, как плавень, способен интенсифицировать процесс спекания и формирования кристаллических фаз при обжиге. Сравнительно высокая тугоплавкость суглинков предполагает снижение чувствительности изделий к усадочным и деформационным процессам.

Суглинки в состав сырьевых композиций вводились в сочетании с легкоплавкой глиной и базальтом, что, предположительно, позволит снизить суммарное содержание оксида железа и, тем самым повысить тугоплавкость массы, а также с огнеупорной глиной в количестве от 2.5 до 15.0%.

Майоликовые изделия изготавливались методом шликерного литья в гипсовые формы. Шликер, полученный при совместном мокром помоле сырьевых компонентов в шаровой мельнице, имел следующие характеристики: влажность 40-41%, текучесть 11-12 с, коэффициент загустевания 1.55-1.62.

При проведении экспериментальных исследований и визуальной оценки внешнего вида полученных образцов, обожженных при температурах обжига 1075 и 1100°C, установлено, что введение суглинков в массу вызывает усиление интенсивности окраски керамического черепка до темно-коричневого и шоколадного тона. С одной стороны, это может быть следствием образования при температуре 1100°C железосодержащих кристаллических фаз, окрашивающих черепок в темные тона, или вхождением оксида железа в состав стекловидной фазы; с другой – присутствием в составе суглинков примесей, которые обуславливают изменение степени окисления оксидов железа.

Выявлено, что введение суглинков в сырьевые композиции и их термообработка при 1075 и 1100°C способствует значительной интенсификации спекания керамических масс и получению образцов изделий с пониженными значениями водопоглощения и высокими прочностными характеристиками. Усадка образцов при температуре обжига 1075°C изменялась незначительно по сравнению с термообработанными при температуре 1100°C, однако во втором случае отмечается довольно выраженная склонность изделий к деформации. Вышеуказанное объясняется значительной запесоченностью суглинков, что при температуре обжига 1075°C способствуют отощению массы. С ростом максимальной температуры обжига суглинки вовлекаются в процесс спекания, который активизируется действием плавня и присутствием легкоплавких тонкодисперсных примесей в глине месторождения «Гайдуковка», что снижает их отошающую способность.

По результатам рентгенофазового анализа определено, что фазовый состав образцов, полученных из исследуемых сырьевых композиций, не зависит от состава масс и представлен кварцем, плагиоклазом и гематитом. При увеличении максимальной температуры обжига изделий изменений качественного фазового состава образцов не отмечается, происходит незначительное изменение количественного соотношения фаз и повышение доли жидкой фазы.

На рисунке 1а, б приведены электронно-микроскопические изображения поверхности скола образцов майолики без использования суглинков (а) и с введением 12.5 % суглинков (б) при 300-кратном увеличении.

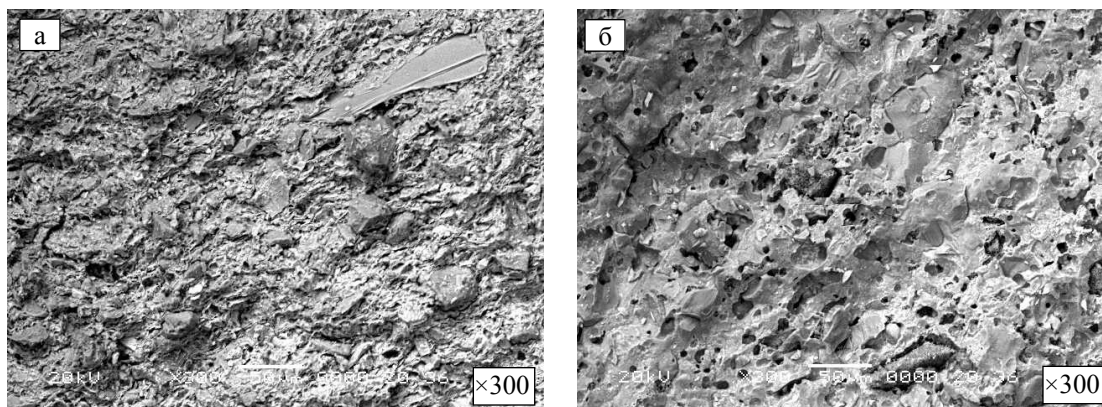


Рис.1. Электронно-микроскопическое изображение поверхности скола образцов майолики без суглинков (а) и при введении 12.5% суглинков (б)

Структура образцов, изготовленных из керамической массы базового состава (рис.1, а), менее плотная, четко видны кристаллические образования неправильной формы, которые хаотически распределены в структуре керамического черепка. Образцы из керамической массы с использованием суглинков характеризуются более значительным количеством стекловидной фазы, что положительно сказывается на упрочнении структуры черепка и, соответственно, приводит к уменьшению водопоглощения. Кристаллические образования отличаются уменьшенными размерами; структура характеризуется закрытыми коалесцированными порами и отсутствием четкой границы раздела кристаллических образований и стекловидной фазы, что способствует увеличению показателей механической прочности при сжатии.

В условиях ОАО «Белхудожкерамика» (г.п. Радюшковичи, Минская обл.) из керамической массы, содержащей суглинки, изготовлены образцы майоликовых изделий, которые прошли угильный обжиг при температуре 880°C в производственных условиях. Установлена возможность использования суглинков при производстве майоликовых

изделий, при этом шликер разработанной рецептуры обеспечивает ускорение времени сушки керамического черепка, а образцы не подвержены деформации и усадке после формования и политого обжига.

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 Вишневогорского месторождения (Россия) и кварцевый песок (Гомельская обл., Республика Беларусь). В этом составе производилась эквивалентная замена глины Керамик-Веско на глину тугоплавкую месторождения «Туровское», которая играет идентичную роль при спекании и формировании структуры керамического черепка, от 2.5 до 20.0% с шагом варьирования 2.5%.

Лабораторные образцы плиток изготавливались по схеме: совместный мокрый помол компонентов массы – обезвоживание шликера – получение пресс-порошка – полусухое двухступенчатое прессование – однократный обжиг при температуре 1200°C.

Полученные образцы характеризовались плотной однородной структурой, практически идентичной структуре классического керамогранита при использовании огнеупорных высококачественных импортных глин. Показатели водопоглощения образцов составляют 0.06-1.2%, значения механической прочности при изгибе – 48.2-50.5 МПа. На рис.2 приведена зависимость водопоглощения и механической прочности образцов от содержания тугоплавкой глины, вводимой взамен огнеупорной глины марки Керамик-Веско, в составе керамических масс.

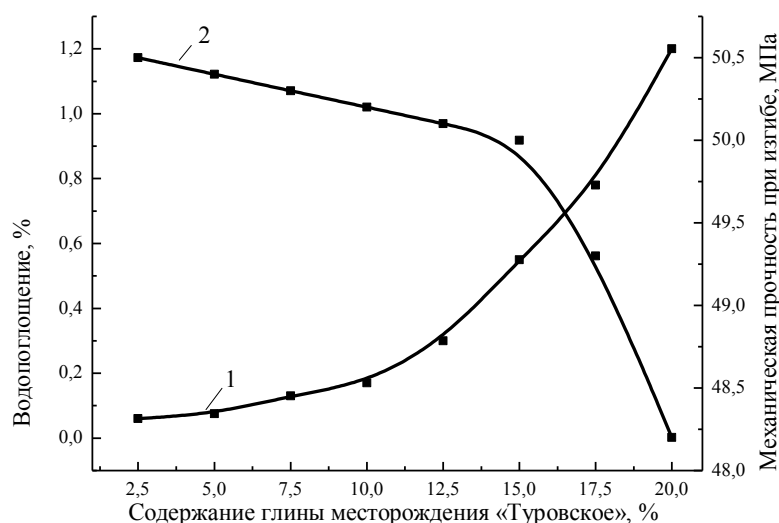


Рис.2. Зависимость водопоглощения (1) и механической прочности (2) образцов от содержания глины месторождения «Туровское» в составе керамической массы

Анализ данных, приведенных на рис. 2, позволил установить, что введение в массы более 15% каолинито-монтмориллонитовой тугоплавкой глины несколько ухудшает процесс спекания композиций, что приводит к росту водопоглощения (0.55-1.2%), значения которого не отвечают требованиям стандарта, и снижению механической прочности готовых изделий (50.0-48.2 МПа).

Рентгенофазовым анализом установлено, что опытные образцы керамического гранита в качестве основной кристаллической фазы содержат муллит и кварц. Выявлено, что при содержании местной тугоплавкой глины свыше 15% происходит кристаллизация кристобалита, основное количество которого выделяется из аморфного кремнезема, образовавшегося в результате разрушения кристаллической решетки глинистых минералов, а также за счет свободного кварца, содержащегося в глинах, что приводит к ухудшению эксплуатационных характеристик готовой продукции.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить возможность использования местной тугоплавкой глины месторождения «Туровское» в количестве 10-15% при производстве керамического гранита, при этом полученные изделия характеризуются требуемыми показателями физико-химических и декоративно-эстетических характеристик. Важным показателем при этом является вклад в решение актуальных вопросов импортозамещения и расширения минерально-сырьевой базы керамической промышленности Республики Беларусь, а также снижения себестоимости продукции за счет применения отечественного глинистого сырья.

Литература

1. Августиник А.И. Керамика. Л.: Стройиздат. 1975. 591 с.
2. Уорелл У. Глины и керамическое сырье / пер. с англ. П.П. Смолина; под ред. В.П. Петрова. М.: Мир. 1978. С. 56-57.
3. Позняк А.И., Левицкий И.А., Баранцева С.Е. Получение плиток для внутренней облицовки стен на основе местного сырья // Стекло и керамика. 2012. № 3. С. 3-7.
4. Позняк А.И., Левицкий И.А., Баранцева С.Е. Базальтовые и гранитоидные породы как компоненты керамических масс для плиток внутренней облицовки стен // Стекло и керамика. 2012. № 8. С. 17-22.

Сведения об авторах

Левицкий Иван Адамович,

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

Баранцева Светлана Евгеньевна,

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

Позняк Анна Ивановна,

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

Levitskii Ivan Adamovich,

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

Barantseva Svetlana Evgenievna,

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

Poznyak Anna Ivanovna,

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