

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%¹ 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.

¹ 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, %: SiO₂ 49.15; Al₂O₃ 15.0; CaO 9.15; MgO 3.7; K₂O 1.5; Na₂O 2.7; TiO₂ 2.89; Fe₂O₃ 12.1; P₂O₅ 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 шпат [1]. Химический состав используемой нами пробы сапонитового туфа представлен следующими оксидами, %: SiO₂ 48.04; Al₂O₃ 15.34; CaO 0.40; K₂O 8.32; Na₂O 0.1; TiO₂ 2.49; Fe₂O₃ 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+K₂O+Na₂O)/(Al₂O₃+SiO₂), (Al₂O₃+SiO₂)/(FeO+Fe₂O₃) 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 ⁶ , К ⁻¹	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)₂O₆), 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 Волыньско-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