

УДК 666.642

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕСТНЫХ ГЛИН И ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА В ИЗГОТОВЛЕНИИ ПЛИТОК ДЛЯ ПОЛОВ И ТОНКОКАМЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ

Левицкий А. И., Гайлевич С. А., Дятлова Е. М., Бирюк В. А.

Белорусский государственный технологический университет

Синтез керамических масс с плотным спекшимся черепком, характеризующимся водопоглощением 4—8% на основе полиминерального сырья Республики Беларусь является весьма актуальной задачей.

К этой группе изделий относятся плитки для полов, водопоглощение которых составляет 4—8%, и тонкокаменные изделия хозяйственного и культурно-бытового назначения с водопоглощением не более 5%.

Для синтеза указанных масс использовались тугоплавкие глины “Городок” Лоевского района и “Городное” Столинского района; легкоплавкие глины месторождений “Лукомль”, “Осетки”, “Секеривщина” Витебской области. В качестве флюсующих добавок применялись гранитные отсевы, ваграночные металлургические шлаки, шлам гальванических производств в комплексе с привозными материалами — нефелиновым концентратом и перлитом.

Тугоплавкие глины месторождения “Городок” представлены минеральными разностями трех слоев. В наших исследованиях изучались глины первого и второго слоя месторождения, имеющие промышленную разработку. Это глинистое сырье относится к полуокислому и кислому, характеризуется огнеупорностью 1350—1400°C, его минералогический состав представлен преимущественно монтмориллонитом, присутствует также каолинит. Температурный интервал спекшегося состояния глин первого слоя составляет 50—80°C, второго — 200—250°C, в

связи с этим в состав масс глины вводились в соотношении разностей первого и второго слоя в соотношении 1:2. Глины соответственно средне- и высокопластичны, среднedisперсны.

Сырье месторождения "Городное" имеет огнеупорность 1410°C, интервал спекшегося состояния составляет 180—200°C. Сырье высокопластичное, полукислое, среднedisперсное. Минералогический состав глины представлен каолинитом, монтмориллонитом, иллитом.

Легкоплавкие глины, применяемые в исследованиях, относятся к неспекающемуся, умереннопластичному, полукислому сырью. Интервал спекшегося состояния составляет 50—80°C. Основными минералами являются гидрослюды, каолинит, примеси монтмориллонита. Глины характеризуются наличием карбонатных включений в количестве 1.5—7.5%.

Все исследуемое глинистое сырье характеризуется высоким содержанием красящих оксидов, что предопределяет интенсивность красно-коричневой окраски черепка изделий.

Гранитные отсевы, применяемые в качестве флюсующих добавок, являются отходами обработки гранита и представлены плагиоклазами, микроклином и кварцем.

Металлургический гранулированный шлак — отход литейного производства машиностроительных предприятий. По структуре представляет собой стеклокристаллический материал, характеризующийся небольшим количеством мелелита и кварца.

Гальванические шламы, применяемые в исследованиях, являются осадками, образующимися после обезвреживания известью отработанных растворов от химических и электрохимических производств [1].

Флюсующие добавки к глинистой составляющей вводились как индивидуально, так и в виде комплексных сочетаний друг с другом в соотношении 1:2, 1:1 и 2:1.

Приготовление масс осуществлялось шликерным способом с последующим обезвоживанием порошков до влажности 7—8% и прессованием плиток при двухступенчатом давлении 3—4 и 10—11 МПа. Обжиг полуфабриката велся при температуре 1000—1080°C с выдержкой при максимальной температуре 90 мин.

Результаты определения водопоглощения плиток показали существенную разницу в степени спекания масс. При использовании индивидуальных плавней степень спекания была более низкой, чем при использовании комплексного плавня. Отмечались коробление и деформация образцов, обусловленная суженным интервалом обжига, особен-

но в случае использования нефелинового концентрата и стеклобой.

По степени снижения водопоглощения добавки можно расположить в следующей последовательности: гранитные отсеvy → шлам гальванический → шлам ваграночный → перлит → стеклобой → нефелиновый концентрат. Установлено, что при использовании комплексного плавня наиболее существенное влияние на спекание масс имеют сочетания нефелиновый концентрат: стеклобой в соотношении 1:1; шлак металлургический: стеклобой (нефелиновый концентрат) в соотношении 1:2.

Оптимальное содержание флюсующих добавок в массах составляет 30—35% (здесь и далее по тексту массовое содержание).

Анализ химического состава синтезированных масс показывает, что в исследуемых оптимальных составах содержание  $Al_2O_3$  составляет 16—18%, соотношение  $RO/R_2O$  (где  $RO=CaO+MgO$ , а  $R_2O=Na_2O+K_2O$ ) равно 0.57—0.95 (рис. 1), отношение  $Fe_2O_3/R_2O$  находится в пределах 0.5—1.3, что отвечает установленным другими исследователями закономерностям [2, 3]. Вместе с тем для исследованных масс оптимальных составов сумма оксидов типа  $R_2O+RO+Fe_2O_3$  составляет 15.5—22.5%, что превышает ранее выведенное количество — 12—15% [2, 3]. Это обусловлено повышенным содержанием карбонатов и красящих оксидов в составе легкоплавких глин РБ.

Особенностью скоростного обжига исследованных масс является образование черной сердцевины внутри плиток, которая становится видимой при истираемости плиток в процессе эксплуатации. Ее появление обусловлено наличием углистого остатка, который образуется в результате обугливания гумусовых примесей и восстановления  $\alpha-Fe_2O_3$  (гематита). Максимальная величина черной сердцевины шириной 3.5—5.4 мм при толщине плиток 10 мм наблюдалась у масс, где в качестве плавня использовались стеклобой и шлак металлургический при всех изученных соотношениях. Это обусловлено спецификой добавок, у которых процесс плавления сильно сужен во времени, что вызывает образование максимального количества расплава на сравнительно ранней стадии обжига, который закрывает поры и тем самым затрудняет доступ кислорода во внутренние слои изделий. С увеличением количества легкоплавких карбонатных глин в сочетании со шлаком металлургическим отмечается уменьшение черной зоны до 1.5—1.7 мм, что обусловлено обогащением массы карбонатными составляющими.

Методом рентгенофазового состава масс установлено наличие значительного количества анортита и кварца, небольших количеств мул-

лита, гематита. Особенностью синтезированных составов является наличие небольших количеств метасиликатов группы пироксенов. Последние представлены твердыми растворами диоксида и геденбергита при использовании в качестве флюсующей добавки стеклобоя и металлургических шлаков, а также акмита (эгирина), и диоксида — при введении стеклобоя и нефелинового концентрата.

В результате проведенных исследований синтезированы составы масс, характеризующиеся водопоглощением 4.2—6.4% при температуре обжига  $1050 \pm 20^\circ\text{C}$  в течение 90 мин., отвечающие требованиям нормативной документации. Оптимальные составы прошли промышленную апробацию на ОАО “Керамин”, г. Минск.

Тонкокаменные изделия в настоящее время в РБ не производятся. Вместе с тем изготавливаемые майоликовые изделия не отвечают требованиям по части водонепроницаемости (сосуды для напитков, вазы для цветов, кашпо и др.), а горшки для тушения, посуда чайно-кофейного ассортимента имеют низкую термостойкость.

Задача исследований заключалась в повышении указанных характеристик изделий за счет активации процессов спекания и формирования требуемой структуры и фазового состава керамического черепка.

Обжиг данных изделий характеризуется длительностью процесса термообработки, что обусловлено действующими электрическими печами обжига.

Для синтеза масс исследовались указанные выше материалы с добавками в качестве флюсующей составляющей талька.

Одним из важнейших процессов изготовления тонкокаменных изделий сложной конфигурации является шликерное литье. Литейные шликера должны обеспечивать стабильность при литье и хранении без признаков расслоения, обладать достаточной текучестью при минимальной влажности, обладать требуемой скоростью набора черепка без загустевания в процессе набора черепка, а также обеспечивать хороший слив из форм.

В процессе исследований установлено, что характеристики шликера определяются, в основном, минералогическим составом глинистой составляющей масс. В связи с наличием во всех исследованных составах монтмориллонита, шликеры характеризовались повышенной тиксотропией. Неудовлетворительные реологические свойства шликеров объясняются тем, что монтмориллонит в отличие от каолинита и гидрослюды адсорбционно связывает воду не только поверхностью кристаллов, но и межпакетными промежутками кристалла монтмориллони-

та [4]. В связи с этим наряду с классическими электролитами — жидким стеклом и кальцинированной содой в состав шликеров вводился углещелочной реагент.

Разжижение шликеров, кроме того, в значительной степени определялось количеством водорастворимых оснований в составляющих масс. Установлено, что гальванический шлак по этой причине не позволяет обеспечить требуемые характеристики и непригоден для получения стабильных шликеров. Несколько ухудшают литейные свойства масс металлургические шлаки также из-за повышенного содержания в них оксида и гидроксида кальция.

Исследованные массы характеризовались различным содержанием монтмориллонитовой составляющей: низким — 2—4%, средним — 5—8% и высоким — 12—20%. Оптимальная влажность шликеров соответственно составляла 32—35; 37—40 и 40—42%. Установлено, что оптимальное количество электролита для исследованных масс составляет 0.22—0.34% при соотношении кальцинированная сода: жидкое стекло: углещелочной реагент — 2:3:1.

Изготовленный полуфабрикат изделий обжигали в интервале температур 950—1150°C с выдержкой при максимальной температуре в течение 1.5 часа. Установлено, что водопоглощение изделий составляет 3.5—4.7% для масс, содержащих 30—40% флюсующей комплексной добавки, включая тальк (рис. 2). Оптимальные по водопоглощению составы синтезированных масс характеризуются содержанием  $Al_2O_3$  не менее 18%, суммой  $R_2O+RO+Fe_2O_3$  не менее 16—20. Отношение  $RO/R_2O$  должно составлять 0.8—1.6, а  $Al_2O_3/SiO_2$  находиться в пределах 0.25—0.28.

Отношение глинистой составляющей к свободному кварцу должно обеспечиваться в пределах 1.0—2.0.

Фазовый состав синтезированных масс, обожженных при температуре 1020—1050°C, представлен преимущественно анортитом, присутствует также кварц, гематит, небольшое количество муллита и аморфной фазой.

Электронно-микроскопические снимки показывают, что образовавшийся муллит имеет очень мелкокристаллическую структуру.

Термостойкость изделий из синтезированных масс составляет 10—15 теплосмен, определяется, в основном, отношением свободного кварца к сумме плавней ( $R_2O+RO+Fe_2O_3$ ), а также отношением свободного кварца к гидрослюдистой составляющей масс и возрастает с увеличением указанного соотношения.

В результате выполненной работы синтезированы составы масс плиток для полов и тонкокаменных масс для бытовой и декоративной керамики на основе минерального сырья РБ. Их производство может быть осуществлено на действующем технологическом оборудовании без значительного изменения технологических режимов.

Некоторые характеристики изделий из синтезированных масс приведены в таблице.

#### Характеристики изделий из опытных масс

Наименование показателей	Наименование продукции	
	плитки для полов	тонкокаменные изделия
Водопоглощение	4,2–6,4	3,5–4,7
Истираемость, г/см <sup>2</sup>	0,04–0,06	--
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-7}$ град <sup>-1</sup>	78,9--83,2	70,4–76,9
Общая усадка масс, %	7,5--8,2	9,6--11,0
Термостойкость, теплосмены	--	10–15

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дятлова Е. М., Левицкий И. А., Тижовка В. В. Комплексная оценка отходов гальванического производства как источника вторичного сырья для силикатных материалов // Стекло и керамика. — 1992. № 4. С. 2-4.
2. Павлов В. Ф. Низкотемпературные массы для производства керамических изделий // Обзорная информация. Серия 5. Керамическая промышленность. Выпуск 1. — М. ВНИИЭСМ. — 1981. 45 с.
3. Павлов В. Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. М. Стройиздат. — 1977. 240 с.
4. Гальперина М. К., Колышкина Н. В. Зависимость реологических свойств монтмориллонитсодержащих глин от связываемой воды // Стекло и керамика. — 1978. № 9. С. 27—28.