

УДК 666.321:666.635

О. А. Сергиевич, заведующий сектором керамических материалов и технологий специального назначения (Государственное предприятие «Институт НИИСМ»);

Е. М. Дятлова, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);

Г. Н. Малиновский, доктор технических наук, генеральный директор (Государственное предприятие «Институт НИИСМ»);

С. Е. Баранцева, кандидат технических наук, старший научный сотрудник (БГТУ);

Р. Ю. Попов, кандидат технических наук, ассистент (БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ КАОЛИНОВ БЕЛОРУССКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ С ЦЕЛЮ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛИТОК РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

В статье представлены результаты комплексного исследования физико-химических и технологических свойств первичных и обогащенных методом отмучивания каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка». Установлено, что каолины определенной степени кондиционности могут быть использованы для производства керамических плиток различного назначения. Рекомендованы составы масс для получения плиток для внутренней облицовки стен и плиток для полов с частичной заменой импортируемых огнеупорных глин и каолинов на каолины месторождений «Ситница» и «Дедовка» с корректировкой количества кварцсодержащего сырья.

The article presents the results of the complex study of the physical, chemical and technological properties of the primary caolins from the „Sitnica” and „Dedovka” deposits enriched with the method of clarification. It has been stated that caolins having a particular degree of quality can be used for the production of ceramic tiles of various functions. The compositions of the masses for obtaining tiles for the internal lining of walls and for floors are recommended with partial replacement of the imported refractory clay and caolins for caolins from the „Sitnica” and „Dedovka” deposits with the correction of the quantity of quartz-containing raw material.

Введение. Керамическая плитка является одним из наиболее эффективных отделочных материалов, получаемых из смеси глины, кварцевого песка и других природных сырьевых материалов методом полусухого прессования и обожженных при высоких температурах. Такие изделия принадлежат к группе каменно-керамических материалов, особенностью которых является достаточно высокая механическая прочность, большая сопротивляемость истирающим усилиям, огнеустойчивость, устойчивость к атмосферным воздействиям и др. Комплекс вышеприведенных свойств определяет долговечность материала [1].

Несмотря на различие свойств керамических плиток, основными сырьевыми материалами для их производства являются глинистые. Одним из наиболее важных компонентов керамических масс считается каолин, введение которого обеспечивает улучшение реологических свойств шликера при производстве плиток, расширение интервала спекания керамических масс, повышающее их технологичность, и увеличение прочностных показателей готовых изделий за счет формирования при обжиге кристаллической фазы муллита. Полезные качества природного и обогащенного каолина обусловлены его огнеупорностью, химической инертностью, белизной, дисперсностью, низкой диэлектрической проницаемостью и другими ценными свойствами. Минеральные примеси

могут существенно повлиять на свойства каолинов. В общем объеме потребления каолина в различных производствах (бумага, огнеупоры и др.) на долю керамики приходится до 60%.

Керамические плитки должны отвечать требованиям нормативно-технической документации [2–4] и находят свое применение, в первую очередь, для настила полов и облицовки стен в объектах промышленного и гражданского строительства. В настоящее время на территории Республики Беларусь изготовителями керамической плитки являются: ОАО «Керамин», ОАО «Березастройматериалы», ОАО «Брестский КСМ», которые работают исключительно на импортируемом каолиновом сырье различных марок. Ежегодная потребность в данном сырьевом материале составляет около 40 тыс. т на общую сумму около 2,5 млн. дол. США.

В Республике Беларусь имеются значительные залежи каолинов, общие сведения об условиях залегания и перспективах разработки которых, особенностях химико-минералогического состава и возможностях их обогащения были представлены ранее в работах [5, 6]. Использование каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка» в составах керамических масс для производства плиток взамен импортных глинистых компонентов позволит не только расширить сырьевую базу отечественной керамической промышленности, но и снизить себестоимость продукции.

Таблица 1

Химико-минералогический состав и технологические показатели каолинового сырья

Показатель	Каолин «Ситница»		Каолин «Дедовка»	
	природный	обогащенный	природный	обогащенный
Содержание оксидов, мас. %*:				
SiO ₂	61,7	46,1	70,3	50,7
Al ₂ O ₃	25,1	34,6	19,0	33,4
Fe ₂ O ₃	1,56	2,53	0,46	1,05
TiO ₂	0,68	0,94	0,26	0,63
CaO	0,19	0,23	0,09	0,21
MgO	0,45	0,42	0,06	0,11
Na ₂ O	0,12	0,47	0,10	0,01
K ₂ O	3,85	2,00	6,02	3,24
п.п.п. (потери при прокаливании)	5,64	11,9	3,63	10,54
Минеральный состав, мас. %:				
кварц	25,65	0,73	38,97	6,51
микроклин	9,86	4,46	17,07	9,15
альбит	1,00	3,98	0,83	0,08
каолинит	42,52	74,63	14,82	65,80
монтмориллонит	0,01	3,13	0,02	2,22
мусковит	15,37	6,96	26,63	14,27
биотит	4,77	5,17	1,40	1,34
рутил	0,67	0,94	0,26	0,63
Содержание тонкодисперсных фракций, %:				
<0,01 мм	27,6	81,4	55,1	17,0
<0,001 мм	11,7	48,9	26,0	7,5
Число пластичности	6,9	18,5	2,9	12,6
Чувствительность к сушке	0,13	0,29	0,10	0,16
Воздушная усадка, %	4,1	5,7	3,9	4,8
Запесоченность, %	65,2	1,80	60,4	2,73
Показатель упругости, кг/м ³	49	132	60	144
Порог структурообразования, кг/м ³	1175	1120	1355	1300
Адсорбция, мг/г	9,5	14,3	6,4	9,0
pH	5,7	4,8	6,6	7,9
Огнеупорность, °C	1620	1710	1750	1780

* Здесь и далее по тексту, если не оговорено особо, приведено массовое содержание.

Поэтому целью настоящего исследования является разработка составов масс с использованием природного и обогащенного каолинового сырья месторождений Республики Беларусь для получения керамических плиток для внутренней облицовки стен и настила полов, отвечающих требованиям действующей нормативно-технической документации.

Основная часть. Экспериментальные работы по изучению возможности использования природных и обогащенных каолинов в керамических массах были основаны на комплексном исследовании химико-минералогического состава и свойств, поведении при нагревании и фазовых превращениях при термической обработке [5].

Сравнительная характеристика каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка» в природном и обогащенном состоянии представлена в табл. 1.

Каолиновое сырье играет одну из ключевых ролей в процессе формирования структуры и фазообразования керамического черепка в процессе обжига за счет достаточно высокого (25–30%) содержания Al₂O₃, что соответствует требованиям к керамическому сырью. Минеральный состав исследуемых каолинов был рассчитан нами на основании рентгенофазового и химического анализа по методике [7]. В природных каолинах, используемых для производства керамических плиток, содержание каолинитовых минералов может составлять 27–50 мас. %, слюдистых – 11–32 мас. %, монтмориллонита – до 4 мас. %, кварца – 7–37 мас. %, полевых шпатов – 5–8 мас. %, прочих – 1–3 мас. %.

Известно [8], что даже незначительное содержание монтмориллонита (0,5–3,0%) в каолинитовых глинах положительно влияет на их спекание.

Из данных табл. 1 видно, что исследуемые каолины удовлетворяют вышеуказанным требованиям.

Следует также отметить высокую запесоченность и, соответственно, недостаточную пластичность природных каолинов, вследствие чего необходимо снижать содержание кремнезема в составе сырьевой композиции.

На рис. 1 представлены высокотемпературные дилатометрические кривые природных и обогащенных каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка» в температурном диапазоне 100–1400°C со скоростью нагрева 50°C/мин, полученные при помощи оптического нагревающего микроскопа MISURA ODHTSM 1600-80.

В интервале температур до 500°C наблюдается небольшое изменение размеров образцов обоих каолинов, так как их термическое расширение в основном компенсировалось усадкой, связанной с удалением адсорбционной воды и началом дегидратации каолинита. При температуре 500°C расширение достигает своего максимального значения для образцов обогащенных каолинов и переходит в усадку, которая продолжается до температуры 735°C для каолина «Ситница» и составляет 1,18% и до 700°C для каолина «Дедовка» с усадкой 0,31%, что связано с удалением кристаллизационной воды и разрушением решетки каолинита. В данном температурном интервале для природных каолинов обоих месторождений наблюдается небольшое расширение образцов – 0,75% для каолина «Ситница» и 0,50% для каолина «Дедовка», вероятно, обусловленное полиморфным превращением кварца. Далее вплоть до температуры 945°C размер образцов практически не изменяется: усадка

компенсируется за счет термического расширения. Значительная усадка в температурном интервале 950–1050°C для образцов обогащенных каолинов (2,08% – «Ситница» и 1,44% – «Дедовка») вызвана диссоциацией карбонатных примесей, имеющихся в небольшом количестве, а также началом процесса муллитообразования, способствующим уплотнению структуры. Образцы необогащенных каолинов при данных условиях изменяют свои размеры с незначительным расширением, что, скорее всего, обусловлено образованием при 1060°C модификационной фазы кремнезема – метастабильного α -кristобалита, резкое увеличение объема которого несколько компенсируется объединением структурных единиц метакаолинита. Выше температуры 1150°C наблюдается резкий переход дилатометрических кривых в сторону усадки, что свидетельствует об активизации процесса спекания каолинов обоих месторождений с формированием муллита.

Необходимо отметить наличие следующих характеристических точек на дилатометрических кривых обогащенных каолинов (изменение формы образцов согласно методике исследования):

1) спекание, при котором изменение размеров устанавливается на уровне 5% (значения температуры составляют для каолина «Ситница» – 1225°C, для каолина «Дедовка» – 1257°C);

2) размягчение за счет образования жидкой фазы, вызывающей округление углов и уменьшение поверхностных неровностей, что соответствует температуре 1362°C для каолина «Ситница» с общей усадкой 15,70% и 1343°C для каолина «Дедовка» с усадкой 10,45% (рис. 1).

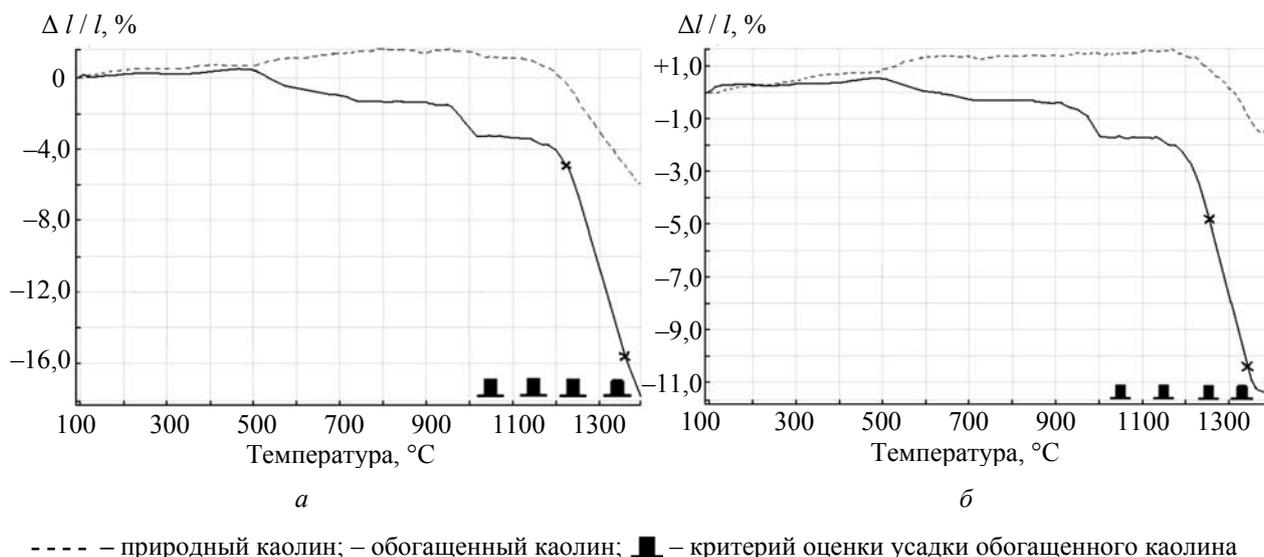


Рис. 1. Дилатометрические кривые природного и отмученного каолинов месторождений «Ситница» (а) и «Дедовка» (б)

Таблица 2

**Количество вводимых каолинов «Ситница» и «Дедовка» в составы масс
для получения керамических облицовочных плиток**

Наименование месторождения природных каолинов	Номер составов							
	1 (производственный)	2	3	4	5	6	7	8
«Ситница»	–	–	10	15	–	–	–	–
«Дедовка»	–	10	–	–	15	25	35	45

Напротив, кривые небогатенных каолинов в исследуемом температурном диапазоне не обнаруживают никаких изменений состояния образцов, что связано с большей запесоченностью природных разностей каолинов исследуемых месторождений, препятствующей спеканию. При этом каолин «Дедовка» имеет меньшие значения усадки по сравнению с образцами из каолина «Ситница», что также можно объяснить наличием большего количества кварцевых примесей в этом каолине.

В литературе [9, 10] довольно широко описаны и представлены результаты исследований по разработке составов масс с первичными и вторичными каолинами для получения керамических плиток с отработкой технологических параметров производства, которые свидетельствуют о целесообразности их применения при изготовлении данного вида изделий. Комплексное изучение каолинов белорусских месторождений в природном и обогащенном состоянии показало, что они соответствуют требованиям к керамическому сырью для производства плиток различного назначения.

Экспериментальные составы масс для получения керамической облицовочной плитки представлены следующими сырьевыми материалами: огнеупорная глина марки ДНПК (Украина) в количестве 0–30%, легкоплавкая глина «Гайдуковка» (Беларусь) – 30%, каолин Глуховецкого месторождения марки КС-1 (Украина) – 0–3%, природные первичные каолины белорусских месторождений и обогащенный методом отмучивания на сетке № 0063 каолин «Ситница» – от 10 до 45%, полевой шпат Вишневогорский (РФ) – 11%, доломит «Руба» (Беларусь) – 14%. Доля кварцевого песка марки ОВС-020-В (Беларусь) составляла 12%, в экспериментальных композициях она уменьшалась практически вдвое (5%), а затем данный компонент полностью исключался из составов масс.

В табл. 2 приведено содержание вводимых каолинов «Ситница» и «Дедовка» в исследуемые составы.

Приготовление керамической массы осуществлялось методом совместного мокрого помола сырьевых компонентов в лабораторной шаровой мельнице; в качестве электролита был использован триполифосфат натрия. Помол сырьевых компонентов проводился до остатка на сите

№ 0063 – не более 3% с последующим высушиванием готового шликера с влажностью 36,5–39,0% при температуре $(100 \pm 20)^\circ\text{C}$ до влажности 3–4%. Высушенные керамические массы подвергались измельчению и увлажнялись с последующей протиркой через сито № 1. Подготовленные таким образом пресс-порошки с относительной влажностью 5,5–8,0% оставляли вылеживаться в течение суток для их усреднения. При давлении (20 ± 5) МПа на лабораторном прессе отпрессовывались плитки размером 50×50 мм и таблетки диаметром 20 мм.

Образцы сушили при температуре $(100 \pm 20)^\circ\text{C}$, после чего обжигались в электрической муфельной печи при температурах 1000, 1050 и 1100°C (образцы облицовочной плитки) и 1160, 1200°C (образцы плиток для полов) с выдержкой при максимальной температуре 30 мин.

Исследование основных эксплуатационных свойств (водопоглощения, плотности, механической прочности) образцов разработанных составов № 1–8 показало, что увеличение содержания природного каолина «Дедовка» более 10% приводит к замедлению процессов спекания и ухудшению указанных показателей. Это позволило рекомендовать в качестве оптимального количество природных каолинов «Ситница» и «Дедовка» – 10%.

На рис. 2 и 3 приведены зависимости физико-механических характеристик образцов керамических облицовочных плиток с использованием природных и обогащенных каолинов месторождений Республики Беларусь.

Из рис. 2 видно, что свойства образцов, обожженных при температуре 1100°C , имеют следующие показатели: водопоглощение составляет 15,1–20,0%, плотность – 1680–1730 кг/м³, пористость – 33–38%, прочность при изгибе – 14,5–17,0 МПа. Лучшими свойствами характеризуются материалы, в состав которых входит каолин месторождения «Ситница», что объясняется особенностями его химико-минералогического и гранулометрического состава. Введение кварцевого песка в экспериментальные массы в количестве до 5% приводит к значительному ухудшению эксплуатационных характеристик образцов, поэтому при использовании природных каолинов возникает необходимость корректировки указанного компонента в рецептуре составов сырьевых композиций.

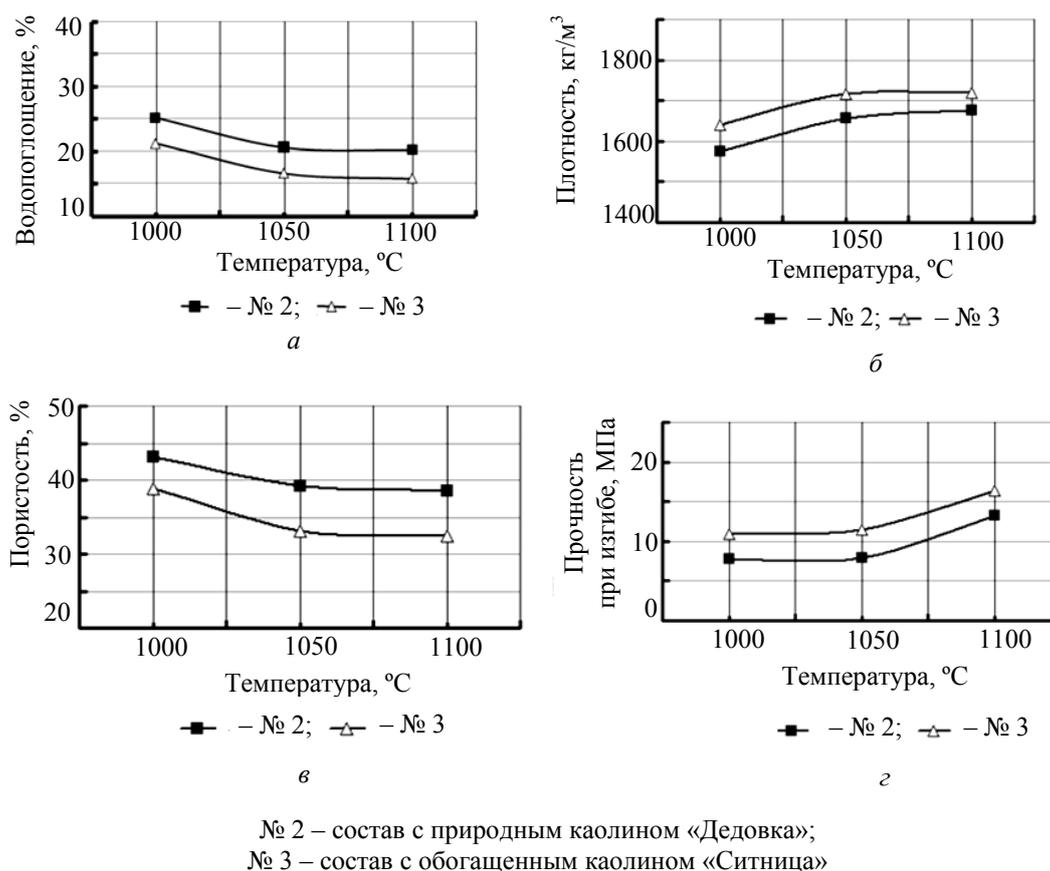


Рис. 2. Зависимость водопоглощения (а), плотности (б), открытой пористости (в) и прочности (г) образцов керамических плиток для внутренней облицовки стен от температуры обжига

Было проведено исследование влияния замены в составах масс огнеупорной глины ДНПК на обогащенный каолин «Ситница» на свойства керамических плиток (рис. 3).

В результате проведенных исследований установлено, что использование обогащенного каолина «Ситница» в керамических массах для производства облицовочных плиток по сравнению с природным способствует интенсификации процессов спекания материала за счет удаления при его обогащении части кремнезема, что подтверждают приведенные на рис. 3 графические зависимости свойств от температуры обжига. Таким образом, в исследуемых составах можно заменить 10–15% огнеупорной глины обогащенным каолином «Ситница», при этом показатели свойств разработанных материалов соответствуют требованиям СТБ 1354-2002.

По данным рентгенофазового анализа качественный состав экспериментальных образцов облицовочных плиток из керамических масс с использованием природных каолинов белорусских месторождений, обожженных при температуре 1100°C, представлен α -кварцем, муллитом, а также полевыми шпатами, что в основном соответствует фазовому составу производственных образцов.

Нами было проведено исследование возможности использования природных каолинов в сырьевых композициях керамических масс для изготовления плиток для полов. Известно [3, 4], что к керамическому материалу этих изделий предъявляются повышенные требования к физико-механическим свойствам, в частности по водопоглощению (не более 3,5% при температуре обжига 1160°C и не более 0,5% при температуре обжига 1200°C), прочности при изгибе (соответственно не менее 25 и 35 МПа). Это, безусловно, связано с качеством спекания, прочностью структуры черепка, количеством стекловидной фазы и др. [1].

Шихтовые составы масс для изготовления образцов керамических плиток для полов определялись на основе заводской рецептуры с заменой украинского каолина-сырца Жежелевского месторождения марки KZ-1, который вводился в количестве 6%, на первичные каолины месторождений «Дедовка» и «Ситница». Частично выводилась огнеупорная глина «Керамик-Веско» (Украина), содержание которой составляло от 18,5 до 37,0%; произведена полная замена обогащенного каолина Глуховецкого месторождения марки KC-1 (Украина) и кварцевого песка марки ОВС-020-В (Беларусь) на природные каолины «Ситница» и «Дедовка», содержание которых изменялось в пределах 6–25%.

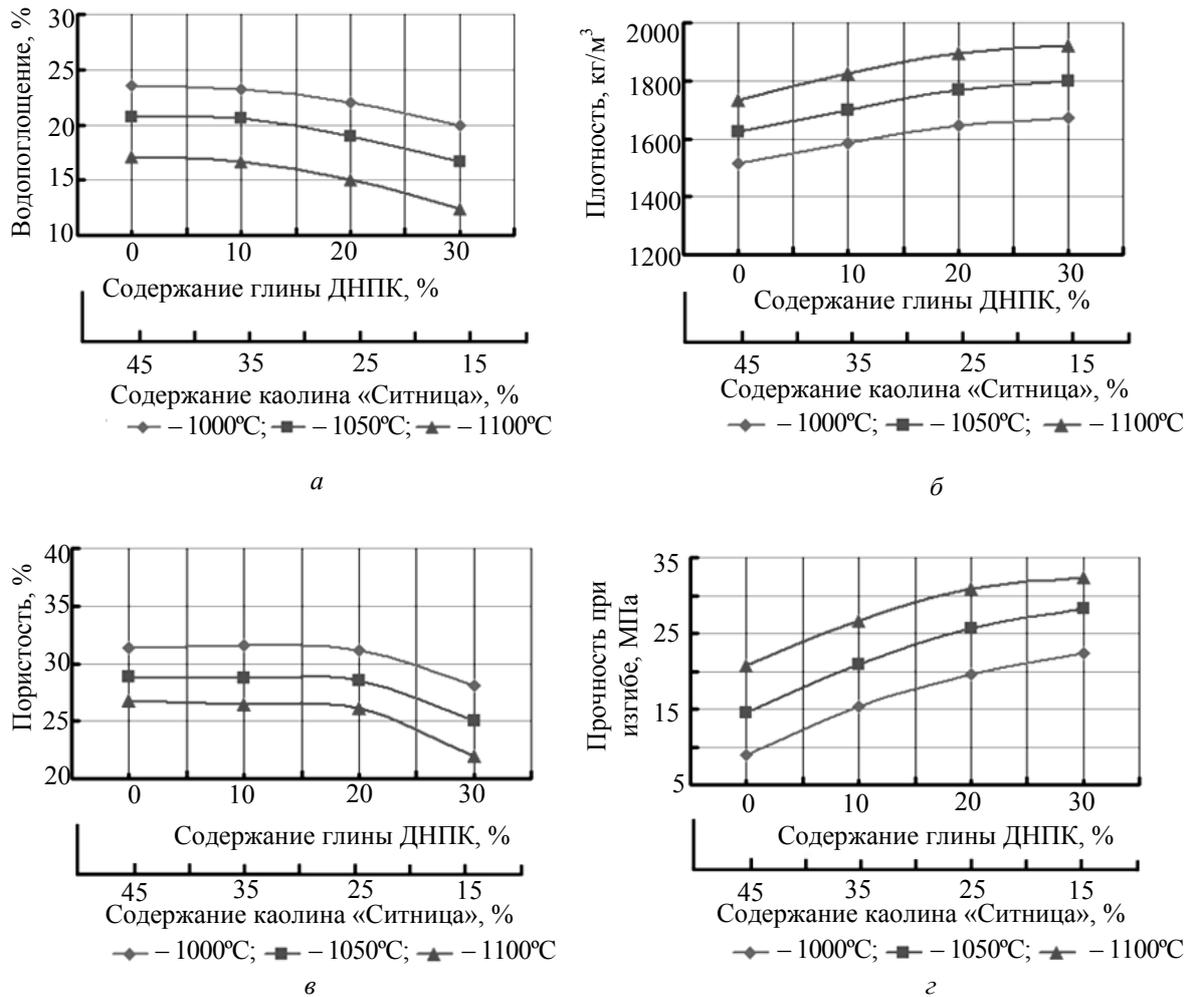


Рис. 3. Зависимость водопоглощения (а), плотности (б), открытой пористости (в) и прочности (г) образцов керамических плиток для внутренней облицовки стен от температуры обжига и содержания обогащенного каолина «Ситница»

Исследована опытная серия составов, содержание отечественных каолинов в которых приведено в табл. 3. Технологический процесс изготовления опытных образцов аналогичен описанному выше способу получения образцов облицовочных плиток.

В табл. 4 представлены основные свойства образцов керамических плиток для полов, обожженных при различных температурах.

Анализ полученных данных позволил проследить закономерность изменения общей

усадки в сторону ее уменьшения с повышением содержания природных каолинов месторождений Республики Беларусь, при этом происходит небольшое увеличение значений водопоглощения, что связано с химико-минералогическими особенностями каолинов «Ситница» и «Дедовка». В дальнейшем, по мере уменьшения содержания каолинов водопоглощение заметно снижается, приближаясь к значениям производственного состава.

Таблица 3

Количество вводимых каолинов «Ситница» и «Дедовка» в составы масс для получения керамических плиток для полов

Наименование месторождения природных каолинов	Номер составов										
	П (производственный)	1С	2С	3С	4С	5С	6Д	7Д	8Д	9Д	10Д
«Ситница»	–	6	18	24,5	17,1	9,7	–	–	–	–	–
«Дедовка»	–	–	–	–	–	–	6	18	24,5	17,1	9,7

Примечание. Индекс «С» соответствует составу с каолином «Ситница»; индекс «Д» – «Дедовка».

Таблица 4

Физико-технические свойства опытных образцов керамических плиток для полов

Показатель	Номер составов										
	П	1С	2С	3С	4С	5С	6Д	7Д	8Д	9Д	10Д
$T_{\text{обж}} = 1160^{\circ}\text{C}$											
Усадка общая, %	5,6	5,4	4,2	4,5	4,6	4,8	4,9	3,8	4,0	4,3	4,7
Водопоглощение, %	2,9	3,3	4,1	4,2	3,8	3,5	7,3	8,2	7,9	7,6	7,5
$T_{\text{обж}} = 1200^{\circ}\text{C}$											
Усадка общая, %	6,7	6,6	4,9	5,3	5,5	5,8	6,4	5,7	5,9	6,1	6,3
Водопоглощение, %	0,3	0,25	0,75	0,8	0,6	0,4	2,2	3,0	2,9	2,5	2,3

На рис. 4 приведены сравнительные показатели прочности образцов, содержащих различные количества каолинов «Ситница», «Дедовка» и производственного составов.

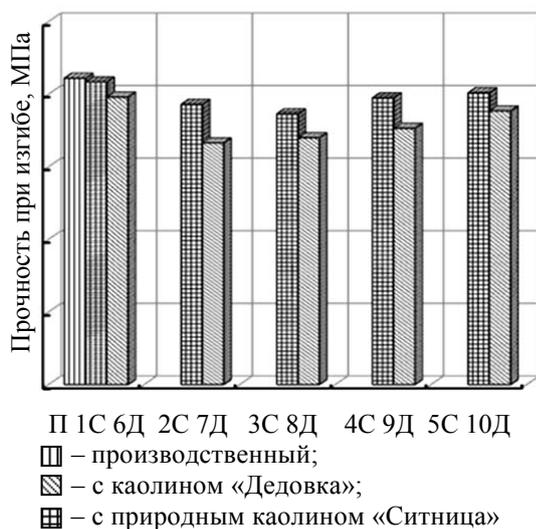


Рис. 4. Механическая прочность при изгибе образцов плиток для полов исследуемых составов, полученных при температуре обжига 1200°C

Образцы керамических плиток для полов с использованием каолина «Ситница» по сравнению с образцами на основе каолина «Дедовка» являются более прочными в связи с повышенным содержанием Al_2O_3 (20,4–20,7%). Кроме того, они отличаются меньшим количеством свободного кварца (41,8% против 66,7%), что благоприятно сказывается на процессе спекания таких масс. Однако в связи с повышенным содержанием Fe_2O_3 в каолине «Ситница» (1,56%) образцы с его использованием имеют темно-серый цвет, что необходимо учитывать при получении неглазурованных изделий. С использованием менее железистого каолина «Дедовка» при значениях водопоглощения 7,3–8,2% при 1160°C необходимо дополнительно вводить флюсующие компоненты с целью активации процесса спекания: легкоплавкие глины, полевые шпаты и полевошпатовые

пески, молотое стекло и др. Разработанные составы масс с использованием каолина «Ситница» могут быть рекомендованы для получения плиток керамических для полов типа «грес» с водопоглощением менее 0,5% при условии повышения температуры обжига до 1200°C .

Согласно лабораторным испытаниям, наиболее близкими по свойствам к производственным образцам плитки для полов являются экспериментальные образцы составов № 1 и 6 с содержанием природных каолинов «Ситница» и «Дедовка» в количестве 6%. Была выпущена опытная производственная партия керамических плиток для полов размером $300 \times 300 \times 7$ мм в условиях ОАО «Керамин» с использованием следующих составов масс:

- состав 1 – с полной заменой Жежелевского каолина-сырца на природный каолин «Ситница»;
- состав 2 – с полной заменой Жежелевского каолина-сырца на природный каолин «Дедовка» с добавкой 1,5% глины «Гайдуковка».

Установлено, что после проведения более масштабных испытаний и при условии разработки белорусских месторождений каолинового сырья разработанные составы могут быть внедрены в производстве плиток для полов.

Заключение. Результаты экспериментальных исследований, полученные в процессе выполнения работы, подтвердили возможность и целесообразность применения каолинов двух наиболее значимых месторождений Республики Беларусь «Ситница» и «Дедовка» для производства керамических плиток для внутренней облицовки стен и полов, а также керамогранита. Использование отечественных каолинов позволит существенно снизить импорт дорогостоящего ценного глинистого сырья и получить изделия с требуемыми эксплуатационными характеристиками.

Литература

1. Мороз, И. И. Технология строительной керамики / И. И. Мороз. – Киев: Высш. шк., 1991. – 315 с.
2. Плитки керамические глазурованные для внутренней облицовки стен. Технические условия:

СТБ 1354-2002. – Введ. 01.07.2003. – Минск: М-во архитектуры и строительства Респ. Беларусь, 2002. – 9 с.

3. Плитки керамические для полов. Технические условия: ГОСТ 6787-2001. – Введ. 01.01.2003. – Минск: Межгос. науч.-техн. комиссия по стандартизации, техн. нормированию и сертификации в строительстве, 2002. – 9 с.

4. Плитки и плиты керамические. Определение, классификация, показатели качества и маркировка: СТБ EN 14411-2009. – Введ. 01.01.2010. – Минск: Госстандарт, 2009. – 81 с.

5. Особенности химико-минералогического состава и свойства каолинов белорусских месторождений / О. А. Сергиевич [и др.] // Стекло и керамика. – 2012. – № 3. – С. 25–31.

6. О возможности повышения кондиционности каолинового сырья Республики Беларусь

различными методами обогащения / Г. Н. Малиновский [и др.] // Строительная наука и техника. – 2011. – № 4. – С. 7–13.

7. Технология керамики: программа, метод. указания и контр. задания / Е. М. Дятлова [и др.]. – Минск: БГТУ, 2005. – 56 с.

8. Павлов, В. Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В. Ф. Павлов. – М.: Стройиздат, 1977. – 240 с.

9. Павлов, В. Ф. Разработка составов масс на основе Ангреноского каолина для производства плиток для полов при скоростном режиме обжига / В. Ф. Павлов, И. В. Шаламова // Труды НИИстройкерамика. – 1979. – Вып. 33. – С. 5–18.

10. Ангреноские вторичные и первичные каолины – сырьевая база Ангреноского керамического комбината / К. К. Квятковская [и др.] // Труды НИИстройкерамика. – 1968. – Вып. 29. – С. 5–18.

Поступила 22.02.2013