

И. А. Левицкий, д-р техн. наук; Е. М. Дятлова, канд. техн. наук;
Ю. Г. Павлюкевич, канд. техн. наук; Л. Ф. Папко, канд. техн. наук;
С. Е. Баранцева, канд. техн. наук; Ю. А. Климош, канд. техн. наук

ГЛАУКОНИТОВОЕ СЫРЬЕ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ И ПУТИ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СИЛИКАТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

The complex study of glauconites raw of the Republic of Belarus have been carried out. The questions of the structure formation, phase composition and characteristics of synthesized ceramics, glass ceramics and glazes with initial chemical and mineralogical composition of glauconites have been revealed. The influence of technological factors on phase structure, parameters of sintering ability and physical and mechanical properties of materials have been researched. As a result of generation of experimental data the scientific-technological laws of synthesis of developed materials on the base of nonconventional raw materials have been revealed and recommendations for designing structure for manufacture of products of various purposes have been given.

Введение. В настоящее время глауконитсодержащие породы весьма широко применяются в Европе для синтеза широкой гаммы материалов различного целевого назначения: минеральные удобрения, пигменты и пигменты-наполнители, стекловидные, стеклокристаллические и керамические материалы различного назначения.

Такая многофункциональность использования глауконитов обусловлена их химическим и минеральным составом, а также физическими свойствами.

Основная часть. В представленной работе исследовались глауконитсодержащие породы и глауконитовый концентрат месторождения «Добруш» (Добрушский р-н, Гомельская обл.), а также глауконитсодержащие породы месторождения «Карповцы» (Волковысский р-н, Гродненская обл.).

Глауконитсодержащие породы вышеуказанных месторождений представляют собой светло-зеленые или зеленые с желтовато-серым оттенком осадочные породы, основной частью которых является кварц (рис. 1).

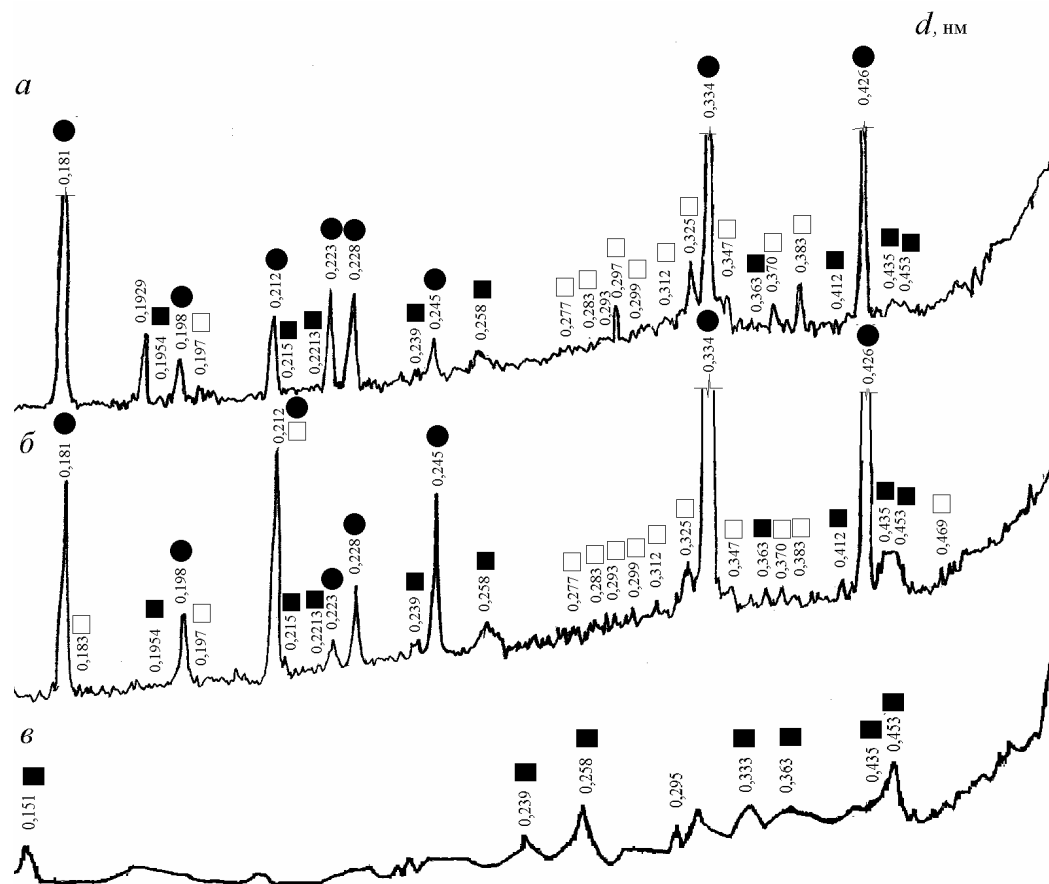


Рис. 1. Дифрактограммы глауконитсодержащих пород «Добруш» (а), «Карповцы» (б) и обогащенного глауконита «Добруш» (в):

■ – глауконит; □ – полевого шпата; ● – кварц

Химический состав глауконитсодержащих пород

Месторождение	Химический состав, %											
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃
«Добруш»	83,31–89,73	0,24–0,36	2,72–4,72	3,22–4,87	0,46–0,73	0,0–0,05	0,77–1,55	0,82–1,11	1,17–1,99	0,14–0,2	0,02–0,2	0,6–1,02
Глауконитовый концентрат «Добруш»	49,45–54,1	0,98–1,10	8,74–12,46	19,54–23,29	2,24–4,6	0,04–0,09	2,22–1,19	3,62–2,33	4,77–6,52	0,25–0,99	0,1–0,58	0,11–0,69
«Карповцы»	70,36–76,38	0,60–0,67	9,07–11,15	7,11–9,20	0,46–0,73	0,05–0,09	0,35–0,54	2,43–2,48	3,61–3,64	0,38–0,37	0,02–0,17	0,04–0,1

Содержание кварца доходит до 70–93%. В качестве примесных присутствуют калиево-натриевые полевые шпаты – 2–3 %, глинистые минералы в виде мусковита, биотита, иллита – 3–4,5 %. Содержание глауконита не превышает 23 %.

Продукты обогащения глауконитсодержащих пород месторождения «Добруш» представлены главным образом глауконитом и характеризуются насыщенным темно-зеленым, почти черным цветом.

Химический состав исследованных пород представлен в таблице.

Ситовой анализ показал, что основная доля частиц, составляющая 52,5–84,2 %, имеет крупность от 0,1 до 0,63 мм. На долю крупных частиц приходится не более 1,5 %. Содержание частиц менее 0,63 мм, зависящее от запесоченности глауконитсодержащих пород, составляет для пород месторождения «Карповцы» 35,2–47,2 %, для месторождения «Добруш» – 12,2–19,36 %.

Насыпная плотность глауконитсодержащих пород в зависимости от содержания кварцевого песка находится в пределах от 1392 до 1572 кг/м³. Эффективная удельная активность радионуклидов в породах составляет 67,8–94,5 Бк/кг.

Согласно данным дифференциально-термического анализа (рис. 2), при нагревании глауконитового концентрата эндоэффекты в температурном интервале 50–200 и 430–590 °C связаны с удалением соответственно адсорбционной и гидроксильной воды.

Экзотермический эффект при 310–330 °C обусловлен окислением структурного железа (II) и переходом его в трехвалентное состояние. Процесс образования гематита в температурном интервале 695–960 °C протекает одновременно с удалением второй порции воды. На дериватограммах глауконитсодержащих пород дополнительно фиксируются эффекты, отвечающие фазовым переходам кварца.

Установлено, что при термической обработке разрушение кристаллической структуры

* Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание, %.

глауконита происходит сразу после потери химически связанной воды. Образующийся при нагревании гематит с повышением температуры обжига частично переходит в вюстит (FeO) с образованием железосодержащих твердых растворов – алломоферритов магния, состав которых варьируется в пределах от FeO · Fe₂O₃ и MgO · Fe₂O₃ до (Mg, Fe)Al₂O₄. Характерно, что при обжиге глауконитсодержащих пород в интервале температур 1100–1200 °C формируется фаялит, с повышением температуры термообработки выше 1200 °C наблюдается образование кристобалита.

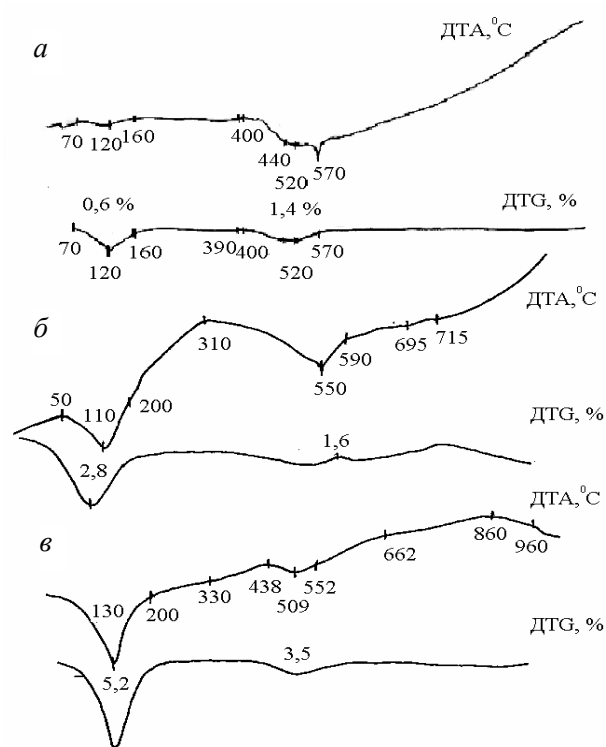


Рис. 2. Дериватограммы глауконитсодержащих пород «Добруш» (а), «Карповцы» (б) и глауконитового концентрата «Добруш» (в)

Образцы глауконитового концентрата месторождения «Добруш» спекаются при температурах около 1100 °C, плавятся – в интервале температур 1150–1200 °C. Цвет образцов по мере повышения температуры обжига изменяется от красно-коричневого до черного. При

температуре 1200 °С наблюдается вспучивание образцов. Температура спекания глауконитсодержащих пород на 100–200 °С выше, чем глауконитового концентрата.

Анализируя химический и минеральный состав глауконитсодержащих пород, можно отметить, что весьма перспективным является исследование возможности использования пород в составах керамических масс различного назначения: стеновая керамика, плитки для облицовки стен и пола, майолика и др. В связи с высоким содержанием в породе свободного кварца существует реальная возможность их использования одновременно как в качестве флюсующих (глауконитовая составляющая), так и отощающих (кварцевая составляющая) компонентов керамических масс, а также добавок, обеспечивающих объемную окраску изделий, ввиду повышенного содержания красящих оксидов. Высокое содержание в глауконитах оксидов железа и щелочных металлов, вероятно, позволит интенсифицировать спекаемость керамических масс, а также обеспечит заданные физико-химические характеристики материалов за счет образования при термообработке до 1100 °С маловязкого расплава с последующим формированием требуемых кристаллических фаз [1].

Предполагаемым многотоннажным потребителем глауконитсодержащих пород является производство стеновых материалов – кирпича керамического [2].

Исследовались шихты, включающие глину «Лукомль» – 70–85 %, глауконитсодержащие породы месторождения «Добруш» – 15–30 %. Синтез керамических материалов осуществлялся методом пластического формования по технологическим режимам, моделирующим производственный процесс изготовления керамического кирпича на большинстве предприятий Беларуси.

Проведенные исследования показали, что в составах масс для производства стеновых керамических материалов глауконитсодержащие породы являются отощителем. Данное сырье снижает воздушную усадку, формовочную влажность и пластичность масс, однако на сушильные свойства полуфабриката существенного влияния оно не оказывает. Получение стеновых материалов с высокими техническими характеристиками возможно при использовании в составах керамических масс до 20 % глауконитсодержащих пород. Общая линейная усадка материалов, обожженных при 1000 °С, составляет 8,4–9 %, водопоглощение образцов – 10,8–12,9 %, кажущаяся плотность – 1929–1993 кг/м³, открытая пористость – 21,7–25 %, механическая прочность при сжатии – 17,8–20 МПа, при изгибе – 6,3–7,5 МПа, морозостойкость – более 35 циклов. Фазовый состав

синтезированных материалов представлен α-кварцем, анортитом и гематитом. Присутствуют в незначительном количестве гиперстен, вюстит, фаялит и магнетит.

В составах керамических масс для производства облицовочных материалов глауконитсодержащие породы в сочетании с традиционными флюсующими материалами (нефелин-сиенит, полевой шпат и другие) способны значительно интенсифицировать процессы спекания и структурообразования. В качестве сырьевой основы для производства плиток для внутренней облицовки стен применялись огнеупорная глина Новорайского месторождения марки ДНПК, легкоплавкая глина месторождения «Гайдуковка», полевой шпат, доломит, кварцевый песок. В данной работе возможность применения глауконитсодержащих пород в производстве облицовочной плитки оценивалась путем эквивалентной замены кварцевого песка в массах, используемых на ОАО «Керамин». Массы готовились по традиционной керамической технологии методом совместного мокрого помола компонентов в шаровой мельнице при влажности 43 % с последующим обезвоживанием и получением пресс-порошка с влажностью 5–7 %. Опытные образцы изготавливались методом полусухого двухступенчатого прессования с последующей сушкой и скоростным обжигом в лабораторной электрической печи при температурах 1100–1150 °С в течение 45–50 мин.

В ходе экспериментальных исследований установлено, что получение качественных керамических плиток для внутренней облицовки стен возможно при введении в массы до 14 % глауконитсодержащих пород.

Установлена эффективность применения глауконитового концентрата и глауконитсодержащих пород в составах масс для изготовления майоликовых и плотносспекшихся изделий хозяйственного назначения. Для получения майоликовых изделий выбраны составы керамических масс, где в качестве глинистых материалов использовали легкоплавкие полиминеральные глины месторождений «Гайдуковка» (Минская обл.) и «Лукомль» (Витебская обл.). Для получения плотносспекшихся изделий (водопоглощение до 5 %) помимо указанных глин в составы масс вводили комплексный плавень (стеклофритта в сочетании с нефелиновым сиенитом). Для расширения интервала спекания применялась огнеупорная глина Латненского месторождения (Россия) в количестве 10 %. В качестве отощающего компонента использовались глауконитсодержащие породы и глауконитовый концентрат месторождения «Добруш», вводимые в количестве 10–30 %. Приготовление масс проводили по традиционной шликерной технологии методом совместного

мокрого помола всех компонентов в шаровой мельнице. Формование изделий осуществляли методом шликерного литья в гипсовые формы сливным способом. Высушенные изделия подвергали термической обработке в интервале температур 950–1050 °С с выдержкой при конечной температуре в течение 1 ч.

При использовании глауконитового концентрата в составах майоликовых масс требования по водопоглощению (менее 16 %) обеспечиваются уже при 1000 °С. С увеличением количества вводимого концентрата с 10 до 20 % наблюдается снижение водопоглощения образцов, обожженных при 1000 °С, с 14 до 12 %, кажущаяся плотность при этом увеличивается до 1961 кг/м³. При использовании глауконитсодержащих пород в составах масс водопоглощение материалов остается достаточно высоким (19–25 %) даже при температуре термообработки 1050 °С.

Аналогичная ситуация наблюдается и для плотносспекшихся изделий. Так, максимальные показатели свойств отмечаются при использовании глауконитового концентрата и температуре обжига образцов 1020 °С: водопоглощение составляет 1,3–2,0 %, кажущаяся плотность – 2267–2329 кг/м³, открытая пористость – 3,0–4,5 %.

Согласно данным рентгенофазового анализа, кристаллическая составляющая синтезированных материалов представлена α -кварцем, анортитом и гематитом. Причем наиболее интенсивные дифракционные максимумы принадлежат α -кварцу, что является вполне закономерным, так как используемые глины и глауконитсодержащее сырье имеют значительное количество свободного кварца.

Глауконитсодержащие материалы являются эффективным наполнителем при получении пористых проницаемых керамических материалов.

Исходные компоненты заданного зернового состава смешивались с определенным количеством связующих, увлажнялись до 6–7 %, и композиция вылеживалась в течение 7 сут в закрытой емкости. Прессование образцов в виде дисков диаметром 30 мм и толщиной 5–7 мм проводилось на гидравлическом прессе при невысоком давлении (до 5 МПа) для обеспечения пористой структуры. Образцы высушивались на воздухе и обжигались в камерной электрической печи при температуре 1150 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч. Изучено влияние размера фракций наполнителя на пористость и плотность получаемых материалов, на размер пор и проницаемость. Установлено, что, используя различный фракционный состав природных глауконитсодержащих пород, можно получить пористые структуры с максимальным размером пор от 240 мкм (фракция 0,63–1 мм) до 40 мкм (фракция 0,088–0,25 мм) и средним размером пор от 190 мкм до

25 мкм соответственно для указанных фракций. Истинная пористость при этом изменяется от 26 до 35 %.

Исследованы различные связующие компоненты для обеспечения прочности полуфабриката и спеченных изделий, определены их оптимальные количества. Выявлена целесообразность применения комбинаций органической связки с неорганическими минерализаторами (бентонитом, растворимым стеклом, фриттой и т. д.). При использовании глауконитового концентрата, обладающего высокой удельной поверхностью и адгезионной способностью, количество связки может быть значительно уменьшено.

В результате исследований показана реальная возможность использования глауконитсодержащих пород различных фракций для получения многослойных фильтроэлементов, а также пористой основы для нанесения различных мембранных слоев.

Наличие в составе глауконитсодержащих пород красящих оксидов железа обуславливает возможность создания на их основе стекол и стекловидных покрытий широкой цветовой гаммы без дополнительного ввода красящих компонентов. Глауконитовые концентраты после соответствующей подшихтовки можно использовать для получения каменного литья и петроситаллов, стекол и цветных глазурей [3].

Установлено, что в качестве основы стекольных шихт для ситаллообразующих стекол пригодны глауконитовые концентраты, содержащие необходимые оксиды для формирования износостойких пироксеновых фаз в синтезируемых материалах. При получении стеклокристаллических материалов вышеуказанное сырье служило основным компонентом и вводилось в количестве 85–95 %. Недостающее количество СаО и MgO компенсировалось подшихтовкой их доломитом.

На основе двухкомпонентной шихтовой композиции, содержащей глауконитовый концентрат и доломит, с использованием в качестве стимулятора кристаллизации Cr₂O₃, синтезирован стеклокристаллический материал, имеющий плотную однородную структуру. Температура варки стекла составляла 1430–1450 °С. Стекло для получения петроситалла обжигалось при температуре 550 °С в течение 1 ч и затем подвергалось термической обработке по одностадийному режиму. Оптимальным интервалом формирования стеклокристаллической структуры при получении петроситалла является 800–850 °С. Образцы каменного литья получены путем термической обработки горячих отливок при температуре 810–820 °С с выдержкой в течение 30 мин.

Фазовый состав полученных материалов идентичен и представлен пироксеновым твердым раствором на основе авгита (Ca, Mg, Fe²⁺)(Fe³⁺, Ti, Al) [(Si, Al)₂O₆] и геден-

бергита – $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})[\text{Si}_2\text{O}_6]$, а также эссенеитом – $\text{CaFe}_3[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_6]$.

Плотность петроситалла составляет 3005, а каменного литья – 3014 кг/м^3 ; микротвердость 9520 и 9580 МПа соответственно.

Рациональное сочетание вышеприведенных кристаллических фаз обеспечивает высокую кислотоустойчивость к 1 н. HCl , составляющую 99,74–99,82 %, и износостойкость 0,02–0,03 %/ч петроситалла и каменного литья, что позволяет рекомендовать полученные материалы для изготовления элементов футеровки, а также для изготовления различных изделий, работающих в условиях воздействия агрессивных сред, трения различной природы и абразивного износа, а также в качестве мелющих тел.

Проведены исследования возможности синтеза тарных, архитектурно-строительных и цветных стекол на основе глауконитсодержащего сырья.

Стекла варили в газопламенной печи периодического действия при температуре $1450 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$. Установлено, что процессы стеклообразования при варке опытных стекол с использованием вышеуказанного сырья завершаются при более низких температурах, а физико-химические свойства не уступают показателям промышленных составов.

Тарное стекло зеленой и коричневой окраски с использованием глауконитового сырья, к которому не предъявляются высокие требования по светопропусканию, вполне пригодно для промышленного производства.

Цветовая гамма синтезированных архитектурно-строительных стекол представлена широкой палитрой голубых, сине-зеленых и зеленых тонов. Технологические и физико-химические свойства этих стекол определяют возможность их широкого производства.

Следует отметить, что в случае использования глауконитсодержащих пород месторождения «Добруш» окраска стекол неоднородна: появляются желтые оттенки, связанные с образованием сульфидов железа. В отличие от глауконитсодержащих пород месторождения «Карповцы» в химическом составе пород месторождения «Добруш» существенно выше содержание SO_3 (до 1 %). Вследствие этого целесообразно применять данные породы для получения интенсивно окрашенных желто-коричневых тарных стекол, которые обеспечивают высокий уровень защиты пищевых продуктов и напитков от вредного воздействия ультрафиолетового излучения.

При дополнительном введении в шихту на основе глауконитовых пород красителей Se и

CoO получены образцы спектрально сложных цветовых оттенков (бронзового, дымчатого, серо-зеленого и др.).

Разработаны составы стекловидных глазурных покрытий для декорирования майоликовых изделий, печных изразцов, черепицы, которые не содержат дорогостоящих импортных пигментов. Получены глазури различной фактуры – от матовой до блестящей, характеризующиеся высокой кроющей способностью. Цветовая гамма покрытий представлена красно-коричневыми, шоколадными, темно-коричневыми и желто-зелеными тонами. Предельное содержание вводимых глауконитсодержащих пород в шихтах составляет 45–75 %. Микротвердость покрытий составляет 4300–6000 МПа, термостойкость – $230\text{--}260 \text{ }^\circ\text{C}$, ТКЛР – $(61,5\text{--}65) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$, блеск – 67–79 %, температура наплавления – $950\text{--}1050 \text{ }^\circ\text{C}$.

На основе стекол, содержащих до 6,8 % оксидов железа, при обжиге в интервале температур $850\text{--}1050 \text{ }^\circ\text{C}$ формируются бледно-зеленые и зеленовато-серые глазурные покрытия. При содержании Fe_2O_3 10 % и более покрытия окрашиваются в различные тона коричневого цвета.

Заключение. Анализ результатов вышеприведенных исследований позволил сделать вывод, что использование глауконитсодержащих пород Республики Беларусь является перспективным и позволит не только расширить сырьевую базу для производства силикатных материалов различного назначения, но и сократить импорт высококачественного минерального сырья.

Проведенные промышленные испытания подтвердили возможность использования местного глауконитсодержащего сырья для получения керамических материалов, стекол и стекловидных покрытий.

Литература

1. Павлюкевич, Ю. Г. Глауконитовое сырье Беларуси и перспективы его использования / Ю. Г. Павлюкевич, И. А. Левицкий, С. А. Гайлевич // Стекло и керамика. – 2005. – № 6. – С. 7–9.
2. Левицкий, И. А. Исследование возможности использования глауконитсодержащих пород в производстве стеновых керамических материалов / И. А. Левицкий, Ю. Г. Павлюкевич // Строительные материалы. – 2005. – № 2. – С. 44–48.
3. Стекловидные и стеклокристаллические материалы на основе глауконитсодержащего сырья / И. А. Левицкий [и др.] // Стекло и керамика. – 2005. – № 6. – С. 22–25.