

*И.А. Левицкий¹, Ю.Г. Павлюкевич¹, Е.М. Дятлова¹, Л.Ф. Папко¹,
С.Е. Баранцева¹, Г.Д. Стрельцова²*

¹ГНУ «Белорусский государственный технологический университет»
²РУП «Белорусский научно-исследовательский геологоразведочный институт»

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГЛАУКОНИТОВОГО СЫРЬЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ИЗДЕЛИЙ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Современное материаловедение непосредственно связано с решением задач расширения материально-сырьевой базы для получения изделий многофункционального назначения. В этой связи одним из приоритетных путей развития производства строительных материалов является переход на использование нетрадиционного сырья и отходов промышленности. В Беларуси глауконитовое сырье является одним из наиболее доступных и перспективных источников получения различных видов материалов и изделий.

В настоящее время глаукониты используются в качестве минерального натурального сорбента для проведения рекультивационных, мелиоративных и противорадиационных мероприятий; бесхлорного калийно-фосфорного минерального удобрения; как пигментные, ионообменные, сорбционные материалы и смешанные коагулянты. Применение глауконитсодержащих пород в производстве изделий строительного назначения (рисунок) представляет большой интерес с позиций комплексного использования данного минерального сырья [3].

В Беларуси глауконитсодержащие породы представлены глауконит-кварцевыми песками и алевритами с высокой долей кварцевой составляющей. Они распространены главным образом в южной части территории, залегают на небольших глубинах и относятся к отложениям верхнемелового и палеогенового возраста. По условиям залегания и содержанию глауконита в породе наиболее перспективными для разработки являются палеогеновые отложения в Добрушском и Лоевском районах Гомельской области и Столинском районе Брестской области. Кроме того, глауконитсодержащие породы составляют значительную долю вскрышных пород в карьерах Могилевской и Гродненской областей, где добывают мергельно-меловое сырье.

В представленной работе исследовались природные глауконитсодержащие породы проявлений «Добруш» и «Гута» (Гомельская область). Целевым продуктом их обогащения являются глауконитовый концентрат и отходы, образующиеся при получении глауконитового концентрата, — глинисто-глауконитовые шламы. Содержание глауконита в шламах довольно высокое, поэтому резонно называть их нецелевыми (побочными) продуктами обогащения глауконитсодержащих пород.

Глауконитсодержащие породы проявлений «Добруш» и «Гута» представляют собой светло-зеленые или зеленые с желтовато-серым оттенком осадочные породы, основной минеральной компонентой которых является кварц. Содержание последнего достигает 70–93 %. В качестве примесных включений присутствуют калиево-натриевые полевые шпаты — 2–3 %, глинистые минералы и слюды (каолинит, смешаннослойные образования, мусковит, биотит) — 3–4,5 %. Содержание глауконита не превышает 23 %.

Глауконитовый концентрат, полученный для исследований на предприятии «БЕЛГЕО» после обогащения природных глауконитсодержащих пород проявлений «Добруш» и «Гута», представляет собой почти мономинеральную фракцию с зернами песчаной размерности насыщенного темно-зеленого цвета с содержанием глауконита 84,3–94,0 %.

Шламы по сравнению с концентратом существенно обогащены кварцем и содержат 41–66,5 % глауконита.

Как известно, понятие «глауконит» имеет двойное значение. Глауконитом называют и сложный калийсодержащий водный алюмосиликат, минерал из группы гидрослюд подкласса слоистых силикатов непостоянного и сложного состава, выражающегося усредненной формулой $K(Fe^{3+}, Al, Fe^{2+}, Mg)_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$, и глауконитовые зерна, представляющие собой минеральные агрегаты. Известно, что глауконитовые зерна чаще всего представляют собой полиминеральные агрегаты, состоящие из смеси иллита и смектита (монтмориллонита), с множеством переходных смешаннослойных фаз смектит-иллитового состава. В виде примесей в агрегатах диагностируются также каолинит и другие минералы. Соотношение иллита и смектита в разных глауконитах существенно варьируется, поэтому их физико-химические свойства различаются. Очевидно, требуются более детальные исследования химико-минералогического состава, структуры и свойств как исходного сырья, так и продуктов их термической обработки.

В технологии силикатов при синтезе материалов на основе многокомпонентных систем корректировку составов ведут по данным химического анализа сырьевых материалов. Именно этот критерий является определяющим, поскольку оказывает существенное влияние на структуро- и фазообразование продуктов термической обработки исходных композиций и, в конечном итоге, на свойства и качество получаемой продукции. Химический состав исследованных пород представлен в таблице.

На кафедре технологии стекла и керамики БГТУ проведен комплекс исследований по изучению возможности использования глауконитсодержащих пород, глауконитовых концентратов и шламов в силикатной промышленности.

Стекла и стеклокристаллические материалы. 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. Обогащенные глаукониты после соответствующей подшихтовки можно использовать для получения каменного литья и петроситаллов, стекол и цветных глазурей.

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

На основе двухкомпонентной шихтовой композиции, содержащей обогащенный глауконит и доломит, с использованием в качестве стимулятора кристаллизации Cr_2O_3 синтезирован стеклокристаллический материал, имеющий плотную однородную структуру. Температура варки стекла составляла 1430–1450. Стекло для получения петроситалла обжигалось при температуре 550 °C в течение 1 ч и затем подвергалось термической обработке по одностадийному режиму. Оптимальный интервал формирования стеклокристаллической структуры при получении петроситалла — 800–850 °C. Образцы каменного литья получены путем термической обработки горячих отливок при температуре 810–820 °C с выдержкой в течение 30 мин.

Фазовый состав полученных материалов идентичен и представлен пироксеновым твердым раствором на основе авгита $(Ca, Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ti, Al)_2[(Si, Al)_2O_6]$ и геденбергита $(Ca(Fe, Mg)[Si, O_6])$, а также эссенеитом $(CaFe_3[Si, Al]O_6)$.

Средние значения плотности петроситалла — 3000, каменного литья — около 3020 кг/м³; микротвердость составляет 9520 и 9580 МПа соответственно.

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

Химический состав глауконитсодержащих пород

Тип сырья	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
Глауконитсодержащие пески	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	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
Глауконитсодержащие шламы	63,82-60,99	0,69-0,86	13,33-13,8	7,2-13,88	-	0,06-0,09	0,92-1,09	5,17-6,5	3,34-4,67	0,01-0,44	0,16-0,23	0,98-1,53

Проведены исследования возможности синтеза тарных, архитектурно-строительных и цветных стекол на основе глауконитсодержащего сырья. Стекла варили в газопламенной печи периодического действия при температуре 1450 ± 10 °С. 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 [2].

Тарное стекло зеленой и коричневой окраски (полученное с использованием глауконитового сырья), к которому не предъявляется высоких требований 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 применения.

Следует отметить, что в случае использования природных глауконитов проявления «Добруш» окраска стекол неоднородна: появляются желтые оттенки, связанные с образованием сульфидов железа. В отличие от глауконитовых пород месторождения «Карповцы», в химическом составе пород проявления «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 — 45–75 %. Микротвердость покрытий составляет 4300–6000 МПа, термостойкость — 230–260 °С, ТКЛР — $(61,5–65) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, блеск — 67–79 %, температура наплавления — 950–1050 °С.

На основе стекол, содержащих до 6,8 % оксидов железа, при обжиге в интервале температур 850–1050 °С формируются бледно-зеленые и зеленовато-серые глазурные покрытия. При содержании Fe_2O_3 10 % и более покрытия окрашиваются в различные тона коричневого цвета.

Керамические материалы. В производстве керамических материалов задача регулирования их свойств решается путем изменения состава сырьевой смеси за счет введения корректирующих добавок. Выявление механизма влияния на свойства керамики глауконитсодержащего сырья в качестве корректирующих добавок позволит решить задачи, связанные с получением на их основе качественных строительных материалов, а также откроет путь более широкому использованию этого вида сырья в керамической промышленности.

Предполагаемым многотоннажным потребителем глауконитсодержащего сырья является производство стеновых материалов — кирпича керамического [1].

Синтез керамических материалов проводили по технологическим режимам, моделирующим производственный процесс изготовления кирпича керамического на ведущих предприятиях Беларуси. Использовали как пластический, так и полусухой метод формования. Шихты готовили на основе глин «Лукомль» и «Заполье» (Витебская область) с использованием в качестве корректирующих добавок глауконитовых песков, концентратов и шламов в количестве 5–30 %.

Проведенные исследования показали, что в составах масс для производства стеновых керамических материалов глауконитсодержащие породы служат отощителем. Данное сырье

снижает воздушную усадку, формовочную влажность и пластичность масс, однако на сушильные свойства полуфабриката существенного влияния не оказывает.

Введение в состав керамических масс глауконитовых песков, концентратов и шламов в исследованных пределах содержания приводит к увеличению кажущейся пористости и водопоглощения, одновременному уменьшению плотности и механической прочности образцов. Характер изменения изученных физико-механических показателей незначительно меняется во всем интервале температур обжига (1000–1100 °С).

Качественный фазовый состав синтезированных материалов представлен кварцем (α - SiO_2), анортитом ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), и гематитом (Fe_2O_3). Присутствуют волластонит (CaO-SiO_2), геденбергит ($\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$), вюстит и фаялит. Наличие в продуктах высокотемпературной термообработки значительного количества кварца, подверженного обратимым полиморфным превращениям ($\beta \rightarrow \alpha$), сопровождающимся изменением объема, приводит к увеличению напряжений в материале, что, в свою очередь, негативно сказывается на показателях механической прочности.

Использование глауконитсодержащего сырья в составах керамических масс для производства стеновых керамических материалов способствует повышению морозостойкости изделий за счет формирования однородной структуры керамических материалов, характеризуемой равномерным распределением «безопасных» пор с преобладающим размером менее 10 мкм.

Получение стеновых материалов, соответствующих требованиям СТБ 1160–99, возможно при использовании в составах керамических масс глауконитсодержащего сырья в количестве 10–20 %. Достижимые при этом технические характеристики материала следующие: общая линейная усадка при полусухом способе формования составляет 1,0–3,5 %, при пластическом — 8,4–9,0 %; кажущаяся плотность — 1640–1930 кг/м³; водопоглощение — 10,8–15,3 %; механическая прочность при сжатии — 17–60 МПа, морозостойкость — более 25 циклов попеременного замораживания и оттаивания.

В составах керамических масс для производства облицовочных материалов глауконитсодержащие породы в сочетании с традиционными флюсующими материалами (нефелин-сиенит, полевой шпат и др.) способны значительно интенсифицировать процессы спекания и структурообразования. В качестве сырьевой основы при производстве плитки для внутренней облицовки стен применялись огнеупорная глина Новорайского месторождения марки ДНПК, легкоплавкая глина месторождения «Гайдуковка» (Минская обл.), 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 температуре 1100–1150 °С в течение 45–50 мин.

В ходе экспериментальных исследований установлено, что получение качественной керамической плитки для внутренней облицовки стен возможно при введении в массы до 14 % природных глауконитов.

Установлена эффективность применения природных и обогащенных глауконитов в составах масс для изготовления майоликовых и плотносспекшихся изделий хозяйственного назначения. Для получения майоликовых изделий выбраны составы керамических масс, в которых в качестве глинистых материалов использовались легкоплавкие полиминеральные глины месторождений «Гайдуковка» и «Лукомль». Для получения плотносспекшихся изделий (водопоглощение до 5 %), помимо указанных глин, в состав 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 отошающего компонента использовались природные глауконитсодержащие породы и обогащенный глауконит, 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 обогащенного глауконита в составах майоликовых масс требования по водопоглощению (менее 16 %) обеспечиваются уже при 1000 °С. С увеличением количества вводимой обогащенной породы с 10 до 20 % наблюдается снижение водопоглощения образцов, обожженных при 1000 °С, с 14 до 12 %, кажущаяся плотность при этом увеличивается до 1950–1960 кг/м³. При использовании природных глауконитов 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 обогащенного глауконита и при 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. Наиболее интенсивные дифракционные максимумы принадлежат α -кварцу, и это вполне закономерно, так как используемые глины и глауконитсодержащее сырье содержат 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, доводились до влажности 6–7 %, затем 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, размер пор и проницаемость. Установлено, что, используя различный фракционный состав природных глауконитсодержащих пород, можно получить пористые структуры с максимальным размером пор от 240 (фракция 0,63–1,0 мм) до 40 мкм (фракция 0,088–0,25 мм) и средним размером пор от 190 до 25 мкм соответственно для указанных фракций. Истинная пористость при этом варьируется 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 обогащенного глауконита, обладающего высокими удельной поверхностью и адгезионной способностью, количество связки может быть значительно уменьшено.

В результате исследований показана реальная возможность использования природных глауконитов различных фракций для получения многослойных фильтроэлементов, а также пористой основы для нанесения различных мембранных слоев (рисунок).

Таким образом, анализ результатов вышеприведенных исследований позволил сделать вывод, что использование глауконитсодержащих пород, безусловно, имеет перспективу. Оно позволит не только расширить сырьевую базу для производства силикатных материалов различного назначения, но и сократить импорт высококачественного минерального сырья.



Основные направления использования глауконитового сырья

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

ЛИТЕРАТУРА

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