

И.М. ТЕРЕЩЕНКО, канд.техн.наук (БТИ),  
 М.И. ШУБИН (НИИСМ),  
 Т.С. ШЕРШУН (БТИ)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ СО СПЕКШИМСЯ ЧЕРЕПКОМ НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТСОДЕРЖАЩЕЙ ГЛИНЫ

Проблема замены привозных дефицитных глин на местное глинистое сырье в производстве керамических изделий весьма актуальна. Основным сырьем при получении плиток для полов на конвейерных линиях скоростного обжига в настоящее время считаются каолинито-гидрослюдистые глины с высоким отношением содержания гидрослюды к свободному кремнезему (украинские "Николаевская", "Новорайская"). На территории Белоруссии подобных месторождений не обнаружено, а остальные глины мало изучены применительно к производству плиток для полов.

В настоящей работе изучена возможность получения спекающихся керамических масс на основе глины месторождения "Городное" Брестской области. Исследованию подвергались широко представленные в нем черные разности глин.

По гранулометрическому составу глина относится к тонкодисперсным (50—60 % частиц менее 0,001 мм), практически не содержит включений более 1 мм, не вскипает под действием соляной кислоты. В качестве примесей содержатся тонкозернистые кварц, слюда, гетит и гумусовые включения. Химический состав черной разности глин "Городное" достоверно представляет следующая проба:

Содержание оксидов, мас. %								Σ	Содержание свободной SiO <sub>2</sub> , %
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	п.п.п.		
61,46	16,88	6,90	1,52	1,18	1,85	0,25	10,43	100,47	37

Минералогический состав глины "Городное" определялся методами РФА и ДТА. На дифрактограммах препаратов, полученных осаждением фракции менее 0,001 мм (рис. 1), четко фиксируются базальные рефлексы 14,73; 9,89; 7,15; 4,97; 4,43; 3,56 Å. Дополнительно проведенная термическая обработка образцов при 600 °С в течение 1 ч, а также насыщение их глицерином указывают на присутствие каолинита, разбухающих слоев монтмориллонитовой структуры, а также гидрослюды. Результаты РФА дополнялись данными дифференциально-термического анализа (рис. 2).

Термограммы образцов характеризуются всего двумя эндотермическими эффектами — 130 и 550 °С. Первый эндоэффект, свя-

занный с выделением межслоевой воды, сопровождается потерей массы около 5 %. Он характерен для монтмориллонита [1]. Второй эндозффект, как известно, характеризует удаление гидроксил-ионов из структуры глинистых минералов. Температура его определяется в основном вариацией катионов в октаэдрических позициях [2]. Так как области температур этой реакции на термограммах практически совпадают, можно постулировать близость составов октаэдрических слоев минералов, обнаруженных в исследуемой глине.

Анализ данных РФА и ДТА позволяет предположить наличие в образцах, наряду с каолинитом смешанослойного монтмориллонито-гидрослюдистого минерала.

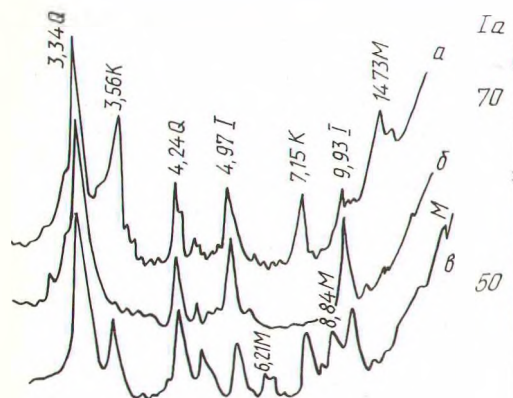


Рис. 1. Дифрактограммы глины "Городное": а — ориентировочный агрегат; б — образец, обожженный при 600 °С; в — образец, насыщенный глицерином. Q — кварц, М — муллит, С — гематит.

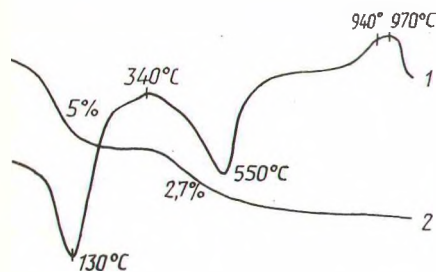


Рис. 2. Дифференциально-термический анализ глины "Городное": 1 — термограмма глины; 2 — потери массы.

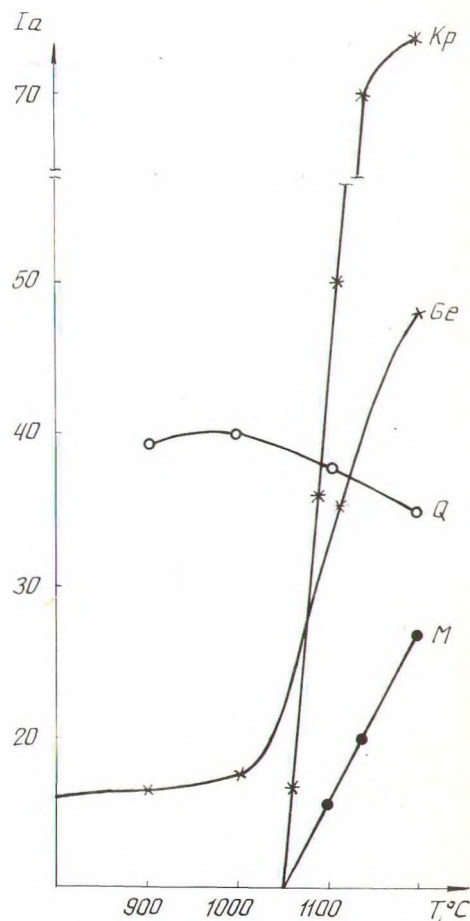


Рис. 3. Кинетика образования кристаллических фаз при обжиге глины "Городное".

Определение количественного минералогического состава комплексным методом, включающим данные химического, термографического, рентгеновского методов анализа, показывает, что содержание каолинита достигает 20–25 %, смешанослойного минерала с преобладанием разбухающих слоев — 35–40 %, свободного кварца — 35–40 %.

Особенности химико-минералогического состава отражаются на технологических свойствах исследуемой глины: повышенной воздушной усадке (10,6 %), высоком коэффициенте чувствительности к сушке (2,04), огнеупорности (1410 °С). Несмотря на наличие значительного количества свободного кварца, монтмориллонита, глина интенсивно спекается в области 1130–1200 °С, что объясняется присутствием щелочесодержащих минералов:

Формовочная влажность, %	Воздушная усадка, %	Температура обжига, °С	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Характеристика черрика, цвет
29	10,6	950	14,0	1,84	Оранжево-красный
		1000	10,6	1,94	Красный
		1050	7,4	2,05	Красный
		1100	4,8	2,16	— " —
		1150	3,8	2,19	Темно-красный
		1200	2,8	2,21	— " —
		1250	6,6	1,97	— " —

Следует отметить, что условия скоростного обжига плиток для полов в конвейерных печах требуют снижения температуры спекания до 1050–1080 ° для обеспечения устойчивой работы рольганга.

Химико-минералогический состав сырья также определяет природу кристаллических фаз, образующихся при обжиге глин, а следовательно, и основные свойства изделий. В связи с этим был изучен процесс фазообразования при обжиге образцов глины "Городное". Изменение содержания кристаллических фаз в зависимости от температуры обжига устанавливалось рентгенографически — по относительной интенсивности дифракционных отражений (рис. 3).

Как показывают экспериментальные данные, с повышением температуры обжига содержание кварца несколько уменьшается,

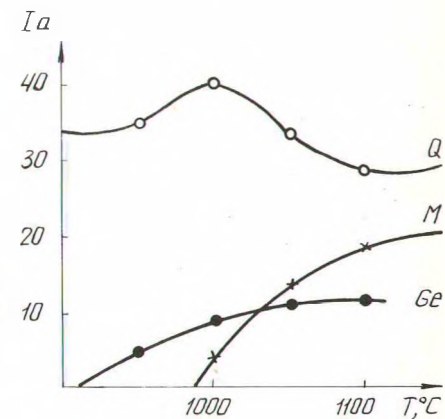


Рис. 4. Изменение содержания кристаллических фаз в продуктах обжига массы 1Н-2 (20 % нефелин-сиенита).

что связано с растворением его в жидкой фазе и, возможно, с частичным переходом в кристобалит. В области 1000–1050 °С в обожженных образцах фиксируется муллит, количество которого в дальнейшем возрастает. В этой же температурной области происходит интенсивное образование кристобалита и гематита. Характер изменения дифракционных отражений кварца и кристобалита с ростом температуры свидетельствует о том, что основная часть последнего образуется из аморфного кремнезема, получаемого при распаде кристаллических решеток глинистых минералов.

Образование гематита в продуктах обжига глины "Городное" происходит в две стадии. Первая соответствует экзоэффекту при 340 °С и связана с разложением гематита. Количество выделившегося в этой температурной области гематита невелико. Резкий рост дифракционных отражений, принадлежащих  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , в высокотемпературной области свидетельствует о том, что большая часть железа входит в структуру глинистых минералов и выделяется после их разрушения в самостоятельную фазу. Этому обстоятельству способствует небольшое содержание в исследуемой глине щелочных оксидов, способствующих переходу  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в жидкую фазу [3].

Данные различных авторов [4–6] и практический опыт показывают, что образование кристобалита и гематита отрицательно влияет на проницаемость и прочность керамических изделий.

Проведенное исследование показало необходимость снижения температуры спекания масс на основе глины "Городное", а также регулирования процесса фазообразования при получении спеченных изделий ( $V < 4\%$ ) в условиях скоростного обжига в конвейерных печах. Практически задача сводилась к поиску легкоплавких добавок, дающих необходимый эффект.

Для выявления влияния добавок была составлена серия масс, содержащих 10–20 % стеклобоя, нефелин-сиенита и перлита. Указанные плавни были выбраны с учетом возможности их промышленного получения.

Подготовка масс осуществлялась шликерным способом. Спрессованные при давлении 20 МПа плитки размером 150x150x10 мм высушивались и обжигались в электрической печи при температуре 1050–1080 °С и на конвейерной линии обжига в условиях ПО "Минскстройматериалы".

Наилучший внешний вид, водопоглощение в пределах 3,2–3,7 %, кажущуюся плотность 2,29–2,33 г/см<sup>3</sup> показали изделия из массы ГН-2, содержащей нефелин-сиенит. Результаты изучения фазового состава продуктов обжига указанной массы приведены на рис. 4. Из приведенных данных следует, что введение щелочесодержащей добавки в виде нефелин-сиенита существенно отражается на фазообразовании. В исследуемых образцах совершенно подавляется кристаллизация кристобалита и уменьшается количество гематита, вероятно, в результате вовлечения аморфного кремнезема и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в состав жидкой фазы.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что для получения плиток для полов на основе глины "Городное" в условиях скоростного обжига необходимо введение нефелин-сиенита в качестве плавня и фазообразующей добавки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Уоррел Х. Глины и керамическое сырье. — М., 1978, с. 41.
2. Грум-Гржимайло О.С. О минералогии трошковской глины — Тр. НИИ Стройкерамика, 1968, вып. 31, с. 93.
3. Павлов В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. — М., 1977, с. 49.
4. Павлов В.Ф. Пути улучшения качества керамических канализационных труб. — М., 1972. — 46 с.
5. Rachman J.M., Everhart J.O. — J. Amer Ceram. Soc., 1956, v. 39, N 1, p. 323.
6. Зайонц Р.М., Лебедев В.В. Производство керамических канализационных труб. — М., 1972. — 173 с.

УДК 666.164.666.1.001.68

М.А. ПАРАХОВНИК,  
Е.С. НОВИКОВ, канд.техн.наук,  
Т.С. ХАЙНОВСКАЯ (Минск НИИСМ)

#### ДЕКОРАТИВНО-ОБЛИЦОВОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ СТЕКОЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

В Минском НИИСМ ведутся исследования по разработке технологии производства декоративно-облицовочного материала на основе отходов стекольного производства. К 1990 г. количество накапливаемых в СССР стеклоотходов, по данным Государственного института вторичного сырья, достигнет 1,5 млн. т в год.

Нами разработана технология изготовления декоративно-облицовочных плит из отходов стекла путем спекания стеклопорошка на конвейерной линии непрерывного действия. Подобная технология более перспективна по сравнению со спеканием изделий в формах. При разработке технологии была проверена возможность использования различных видов стеклоотходов без предварительной сортировки по химическому составу. Одновременно установлено допустимое количество примесей в стеклобое и их влияние на качество облицовочных плит. Диспергирование не рассортированного по химическому составу стеклобоя до удельной поверхности 300–350 м<sup>2</sup>/кг позволило усреднить химический состав сырьевой смеси и практически исключить влияние несоответствия ТКЛР различных по составу стекол на качество изделий.

Установлено, что присутствие органических материалов, необожженной глины, карбонатов и металлического железа вызывает образование пузырей на лицевой поверхности плит, что ухудшает их внешний вид и снижает физико-механические свойства. Поэтому в процессе производства необходимо предусмотреть меры по ис-