

КЕРАМИЧЕСКИЕ ПЛИТКИ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО И ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

И. А. Левицкий, Е. М. Дятлова, Г. Я. Миненкова

Белорусский государственный технологический университет

Применение местных видов сырья в производстве облицовочных керамических плиток по-прежнему остается актуальной задачей.

Цель нашей работы — получить облицовочные плитки на основе местных глин юго-запада Белоруссии с добавкой природных каолинов, бентонитов и флюсующих добавок.

Известно, что облицовочные плитки высокого качества на основе легкоплавких глин могут быть получены при определенном содержании в них Al_2O_3 , RO ($CaO + MgO$) и R_2O ($Na_2O + K_2O$), что обусловлено минералогическим составом глин и вводимыми добавками [1]. Одна из проблем заключается в создании технологического процесса, позволяющего максимально снизить расход привозных материалов, таких как нефелиновый концентрат и перлитовое сырье. Нами исследованы глинистое сырье Брестской области, которое применяется Брестским комбинатом стройматериалов и ПО “Березастройматериалы” (глины месторождений “Городное”, “Гершоны” и “Кабакки”), а также не используемые в настоящее время первичный необогащенный каолин месторождения “Ситница” и бентонит Острожанского месторождения (Гомельская обл.). В качестве флюсующих добавок изучены вторичные ресурсы (металлургические ваграночные гранулированные шлаки, гранитные отсеvy, стеклобой).

Глина месторождения “Городное” относится к тугоплавким, представлена преимущественно каолинитом, содержатся также монтмориллонит и гидрослюда. Примесными минералами являются кварц и гетит. Огнеупорность глин составляет $1410^\circ C$, число пластичности — 20–39 (высокопластичные). Коэффициент чувствительности сырья к сушке — 2,04, интервал спекшегося состояния — $150–200^\circ C$. Глина относится к полукислому дисперсному сырью с высоким содержанием красящих оксидов.

Легкоплавкая глина месторождения “Кабакки” представлена каолинитом и монтмориллонитом. В качестве примесей присутствуют кварц, известняк, доломит, гидрогетит. Сырье вскипает от воздействия HCl . Глина среднепластичная, характеризуется средними содержаниями крупнозернистых включений и красящих оксидов, полукислая, неспекающаяся.

Глина месторождения “Гершоны” также относится к легкоплавким (огнеупорность — $1150^\circ C$). По минералогическому составу является монтмориллонито-

гидрослюдистой с наличием каолинита. Примесные минералы представлены кварцитом, известняком, гетитом, значительным количеством доломита. Пробы сильно вскипают при действии HCl . Число пластичности составляет 18–23, глина характеризуется средним содержанием крупнозернистых включений и высоким содержанием красящих оксидов, полукислая, дисперсная.

Бентонит Острожанского месторождения представлен серыми, желтовато-серыми, иногда серо-коричневыми и черными плотными разностями. Основным глинистым минералом является монтмориллонит. В качестве примесей преобладает известняк, присутствуют также кварц, примеси полевых шпатов и ожелезненного песчаника. Сумма примесных минералов составляет 0,7–1,36% (здесь и далее массовое содержание). Число пластичности бентонита — 18–28, огнеупорность — $1360–1410^\circ C$, воздушная усадка — 11,5–15,9%, набухание — $0,47\text{ см}^2/\text{г}$. Бентонитовое число — от 13 до 28, адсорбция метиленового голубого — 71 мг/г .

Первичный каолин месторождения “Ситница” в природном виде представлен преимущественно каолинитом и кварцем. Примесные минералы — иллит, полевые шпаты, встречаются мусковит, биотит, гидроксиды железа. В природном виде малопластичен, сырье дисперсное и грубодисперсное, полукислое [2].

Гранитные отсеvy представлены среднезернистыми разностями розовато-серого цвета. Минералогический состав: плагиоклазы, микроклин, кварц, небольшие включения биотита и каолинита, единичные зерна амфибола. Отсевы — зерна размером более 0,5 мм — 70%, от 0,5 до 0,071 мм — 22–22,5%, менее 0,071 мм — остальное.

Металлургический гранулированный ваграночный шлак — отход литейного производства машиностроительных предприятий. По структуре это стеклокристаллический материал, основными кристаллическими фазами которого являются кварц и монтмориленит $CaMg[SiO_4]$, присутствуют псевдоволластонит $\alpha-Ca_2[Si_2O_9]$ и геленит $Ca_2Al[SiAlO_7]$.

Для снижения усадки плиток и их влажностного расширения изучено также влияние небольших добавок доломитов месторождения “Руба” (Витебская обл.). В качестве флюсующей добавки использовали бой стеклотары.

Результаты исследований приведены в табл. 1 – 3.

Анализ минералогического состава показывает, что в исследуемых составах выделяются два типа масс: первая — на основе каолинито-монтмориллонитовой (индекс КО) и вторая — на основе каолинито-монтмо-

риллонито-гидрослюдистой (индексы ГР, ГШ и ГГ) составляющих.

По своим характеристикам (см. табл. 2 и 3) полученные массы пригодны для изготовления облицовочных плиток [1, 3].

Таблица 1

Сырьевой материал	Массовое содержание, %										свободного кварца	гумусовых веществ	частиц размером менее 0,001 мм
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	прочих оксидов	п.п.п.			
Глина месторождения:													
“Городное”	67,00	16,00	0,50	7,20	0,71	0,40	0,86	4,49	—	9,86	25,7	0,63	52,7
“Гершоны”	53,73	15,69	0,59	5,60	8,20	4,00	0,56	2,10	—	9,53	27,4	0,42	37,2
“Кабаки”	69,99	13,27	0,70	4,86	4,96	1,05	0,60	2,12	—	5,45	38,2	0,56	31,6
Острожанский бентонит	68,80	14,92	0,61	5,21	0,98	1,12	1,36	0,16	0,86*	6,21	7,3	0,37	54,5
Природный каолин месторождения “Ситница”	69,96	19,04	0,48	0,88	0,70	0,30	0,24	2,48	0,60 (SO ₃)	5,32	44,7	0,23	17,2
Доломит месторождения “Руба”	—	1,29	—	0,40	30,53	21,86	0,15	—	—	45,77	—	0,12	0,2
Стеклобой	71,97	2,85	0,09	0,25	6,65	3,22	14,86	—	—	—	—	—	—
Ваграночный шлак	44,67	10,90	0,20	10,20	27,39	3,62	2,00	1,02	—	—	—	—	—
Гранитные отсеивы	65,70	15,08	0,45	5,36	4,20	1,60	3,52	2,77	—	1,32	15,3	0,05	0,1

* Сумма MnO, FeO, P₂O₅, SO₃.

Таблица 2

Компонент	Массовое содержание, %, в образцах из масс									
	ГР-1	ГР-2	КО-1	КО-2	КО-3	КО-4	ГШ-1	ГШ-2	ГШ-3	ГГ-1
Глина месторождения:										
“Городное”	55 – 70	50 – 75	—	—	—	—	—	—	—	5 – 20
“Кабаки”	—	—	60 – 75	50 – 75	55 – 70	45 – 70	—	—	—	—
“Гершоны”	—	—	—	—	—	—	60 – 75	45 – 70	45 – 70	55 – 70
Острожанский бентонит	5 – 20	—	5 – 20	—	5 – 20	—	5 – 20	—	—	—
Каолин месторождения “Ситница”	—	5 – 30	—	5 – 30	—	5 – 30	—	5 – 30	5 – 30	—
Гранитные отсеивы	20	15	15	15	10	10	15	25	10	25
Стеклобой	5	5	5	5	5	5	5	—	5	—
Ваграночный шлак	—	—	—	—	5	5	—	—	5	—
Доломит	—	—	—	—	5	5	—	—	5	—

Таблица 3

Показатель	Масса									
	ГР-1	ГР-2	КО-1	КО-2	КО-3	КО-4	ГШ-1	ГШ-2	ГШ-3	ГГ-1
Минералогический состав, %:										
каолинит	22 – 34	26 – 30	30 – 40	34 – 46	24 – 42	30 – 48	27 – 34	22 – 34	20 – 26	20 – 23
монтмориллонит	12 – 18	10 – 14	12 – 22	14 – 20	17 – 27	15 – 20	12 – 20	10 – 14	12 – 16	10 – 18
гидрослюда	12 – 18	15 – 18	—	—	—	—	12 – 18	16 – 18	10 – 16	12 – 16
свободный кварц	17 – 21	15 – 32	25 – 31	29 – 43	22 – 28	20 – 42	20 – 24	16 – 33	16 – 34	16 – 35
флюирующие составляющие	25	20	20	20	25	25	20	25	25	25
Содержание глинистой фракции (частиц размером менее 0,001 мм), %	29 – 48	27 – 44	22 – 34	16 – 28	20 – 33	15 – 27	25 – 38	17 – 31	17 – 32	23 – 36
Отношение глинистой фракции к свободному кварцу	1,7 – 1,8	1,6 – 2,2	0,7 – 1,1	0,5 – 0,8	0,9 – 1,2	0,7 – 0,8	1,3 – 1,6	0,9 – 1,1	0,9 – 1,1	1,0 – 1,4
Содержание некоторых оксидов и их соотношения:										
Al ₂ O ₃ : SiO ₂	0,21 – 0,22	0,17 – 0,20	0,18 – 0,22	0,19 – 0,21	0,18 – 0,20	0,15 – 0,18	0,21 – 0,22	0,20 – 0,26	0,22 – 0,23	0,26 – 0,27
RO + R ₂ O + R ₂ O ₃ , %	12,7 – 13,0	15,6 – 16,2	10,3 – 12,4	12,5 – 14,9	18,2 – 18,7	16,5 – 17,6	17,8 – 19,5	17,8 – 19,5	19,6 – 29,0	19,0 – 20,9
RO + R ₂ O, %	5,7 – 6,3	6,7 – 6,8	11,0 – 11,8	9,8 – 10,1	12,7 – 13,5	12,4 – 14,2	12,5 – 13,8	13,0 – 14,9	15,3 – 20,3	12,9 – 14,9
RO : R ₂ O	1,2 – 1,4	1,4	0,9 – 1,3	1,2 – 1,5	2,6 – 2,7	2,1 – 2,3	2,6	1,3 – 1,5	3,0 – 3,2	2,7 – 2,9

Пресс-порошки в основном готовили по традиционной технологии. Следует отметить повышенные значения оптимальной влажности шликера у масс, содержащих более 10% бентонита (52 – 55%), по сравнению с остальными (45 – 51%). Влажность пресс-порошков составляла 7 – 9%. Давление прессования: первичное — 5 – 6 МПа, вторичное — 15 МПа.

Отпрессованные плитки высушивали и обжигали с выдержкой при максимальной температуре 15 мин. После сушки и обжига плитки не имели дефектов поверхности и характеризовались оранжево-охристым цветом различной интенсивности. Окраска плиток, в состав которых вводили каолин, была более светлых тонов. Это способствовало повышению белизны глазурного покрытия.

Для глазурования применяли заводские циркониевые глазури, которые наплавливали в интервале температур 920 – 940°C при продолжительности обжига 25 – 35 мин.

Характеристики полученных плиток приведены в табл. 4.

Отпрессованные плитки обладали прочностью при изгибе более 0,6 МПа, что отвечает требованиям, предъявляемым к плиткам, обжигаемым в роликовых конвейерных печах. Данный показатель повышается до 0,7 – 0,8 МПа при введении бентонита в количестве 10 – 15%. Максимальные значения прочности имели плитки из масс ГР-1, ГР-2, КО-1, КО-2, ГШ-1. Они отличались более высоким содержанием глинистой составляющей (частиц размером менее 0,001 мм) — в пределах 29 – 48% и отношением глинистой составляющей к свободному кварцу, равным 1,1 – 1,8.

Воздушная усадка в пределах 0,3 – 0,5% наблюдалась только у плиток из масс ГР-1, ГР-2, КО-1, КО-2 и ГШ-1 при содержании бентонита более 5%. У всех остальных плиток усадка отсутствовала.

Таким образом, дообжиговые свойства исследуемых масс определяются характером и степенью гидратации их минеральных составляющих, которая обусловлена энергией связи между гидратными оболочками и поверхностью кристаллической структуры материала.

С помощью дифференциально-термического анализа установлено наличие ряда термических эффектов (рис. 1). Первый эндозффект с максимумом при 110 – 120°C и потерей массы 2,3 – 2,8% обусловлен потерей сорбированной воды глинистыми минералами и межслоевой воды монтмориллонитом. Эндозффект с максимумами при 530 – 550°C и потерей массы 1,2 – 1,6% наблюдается на всех термограммах. Он связан с разложением каолинита на метакаолинит и воду либо с потерей гидроксильной воды монтмориллонитом и частичной его аморфизацией. Наличие в составах масс доломита и карбонатных примесей обуславливает их разложение в интервале температур 730 – 880°C и отражается на термограммах в виде эндозффектов при указанных температурах с потерей массы 0,5 – 0,8%. Эндозффект с максимумом при 770 – 790°C может быть связан также с выделением конституционной воды монтмориллонитом и свидетельствовать о преобладании в массах нонtronитов (алюминиевых монтмориллонитов) [4]. На кривых ДТА наблюдается также типичный для глинистых систем экзозффект при 940 – 980°C, вызванный кристаллизацией новых фаз, преимущественно анортита.

Физико-химические свойства образцов плиток после обжига оценивали по значениям усадки, водопоглощения, открытой пористости, кажущейся плотности, влажностного расширения, прочности при изгибе и др.

Исследования показали, что водопоглощение плиток из исследуемых масс (рис. 2) изменяется в широком диапазоне при температуре обжига 1000 – 1050°C.

Таблица 4

Показатель	Плитки из массы									
	ГР-1	ГР-2	КО-1	КО-2	КО-3	КО-4	ГШ-1	ГШ-2	ГШ-3	ГГ-1
Водопоглощение, %, плиток, обожженных при температуре:										
950°C	13,2 – 13,8	10,3 – 11,2	12,3 – 13,8	15,5 – 16,4	15,4 – 16,6	18,6 – 19,3	14,7 – 15,2	18,8 – 19,5	16,9 – 17,7	16,2 – 17,5
1000°C	12,1 – 12,8	9,2 – 10,2	11,5 – 12,8	15,0 – 15,8	14,9 – 15,9	18,0 – 18,6	13,8 – 14,2	18,6 – 19,4	16,6 – 17,7	16,1 – 16,7
1050°C	11,1 – 11,8	8,1 – 8,8	8,4 – 11,4	13,5 – 14,4	14,3 – 15,6	16,6 – 17,2	13,1 – 13,6	16,8 – 18,0	15,9 – 16,7	15,5 – 16,4
Характеристики плиток, обожженных при оптимальной температуре (1000°C):										
кажущаяся плотность, 10 ³ кг/м ³	1,82 – 1,84	1,86 – 1,97	1,96 – 1,98	1,72 – 1,76	1,72 – 1,75	1,73 – 1,76	1,70 – 1,73	1,72 – 1,76	1,78 – 1,81	1,82 – 1,86
открытая пористость, %	23,5 – 24,2	20,9 – 25,0	19,5 – 21,0	23,6 – 25,2	25,9 – 28,6	21,6 – 22,9	32,1 – 33,4	29,3 – 30,6	23,4 – 30,2	28,2 – 30,6
общая усадка, %	1,4 – 2,4	1,0 – 2,3	1,5 – 2,4	1,2 – 1,7	0,2 – 0,3	0,1 – 0,3	1,1 – 2,2	0,1 – 0,2	0,1 – 0,2	0 – 0,2
предел прочности при изгибе, МПа:										
отпрессованных плиток	0,7 – 0,8	0,5 – 0,6	0,7 – 0,8	0,5	0,7 – 0,8	0,5 – 0,6	0,6 – 0,7	0,5	0,5 – 0,6	0,5
сухих образцов	1,5 – 1,6	1,4 – 1,6	1,3 – 1,5	1,0 – 1,1	1,3 – 1,5	1,0 – 1,2	1,4 – 1,6	1,0 – 1,2	0,9 – 1,1	1,2 – 1,4
обожженных глазурованных плиток	19 – 22	22 – 24	19 – 23	15 – 17	20 – 22	17 – 19	19 – 21	17 – 20	17 – 19	20 – 23
влажностное расширение, %	0,06	0,07	0,05	0,06	0,04	0,05	0,04	0,04	0,03	0,04
ТКЛР, 10 ⁻⁷ К ⁻¹	73,2 – 75,4	75,4 – 77,2	73,8 – 76,6	75,2 – 78,1	78,2 – 79,6	76,7 – 78,4	81,2 – 83,2	77,3 – 78,5	74,6 – 76,8	77,1 – 78,3

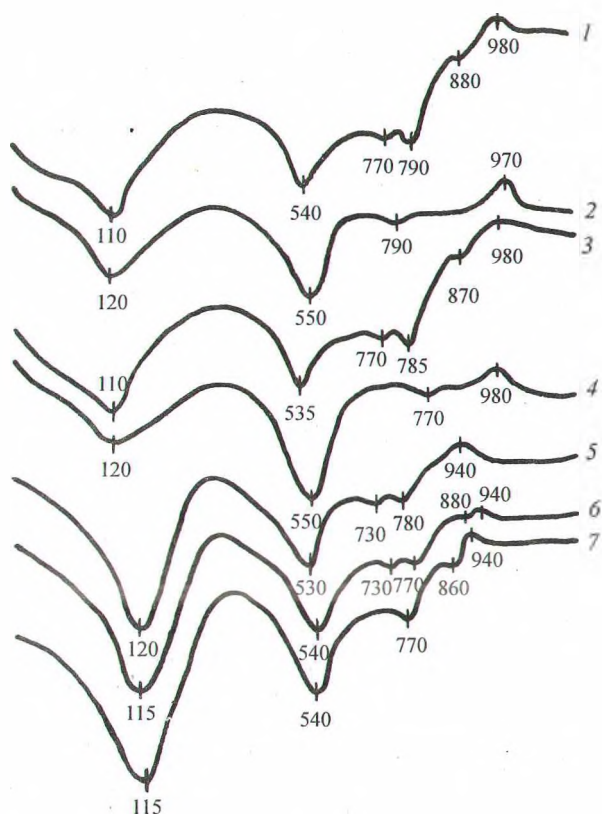


Рис. 1. Термограммы масс
1 — ГР-1; 2 — ГР-2; 3 — КО-1; 4 — КО-2; 5 — КО-3; 6 — ГШ-3; 7 — ГГ-1

Установлено, что водопоглощение образцов изменяется в зависимости от состава вводимых плавней незначительно и несколько усиливается при комплексном использовании стеклобоя, гранитных отсеков и доломита. Наименьшее влияние на водопоглощение оказывает добавка гранитных отсеков. Определяющую роль играют глинистая составляющая и содержание свободного кварца. Так, для масс на основе каолинито-монтмориллонитовой составляющей водопоглощение плиток в пределах 12–16% при температуре обжига 1050°C обеспечивается при следующем оптимальном соотношении компонентов (%): 26–44 каолинита, 14–28 монтмориллонита, 17–26 свободного кварца, 20–25 флюсующей добавки.

Для масс, содержащих кроме каолинита и монтмориллонита гидрослюдистую составляющую, оптимальное значение водопоглощения достигается при содержании (%): 27–34 каолинита, 10–14 монтмориллонита, 10–18 гидрослюды, 17–25 свободного кварца, 20–25 флюсующей добавки. Исследования систем на основе полиминеральных глин с введением добавок подтвердили эффект интенсификации спекания, обусловленный добавками монтмориллонита, на что указывали и другие исследователи [3, 5, 6].

В данном случае монтмориллонит играет роль активатора спекания, обеспечивающего снижение свободной энергии системы за счет усиления локализаций, обусловленных изменением количественного соотношения основных породообразующих минералов

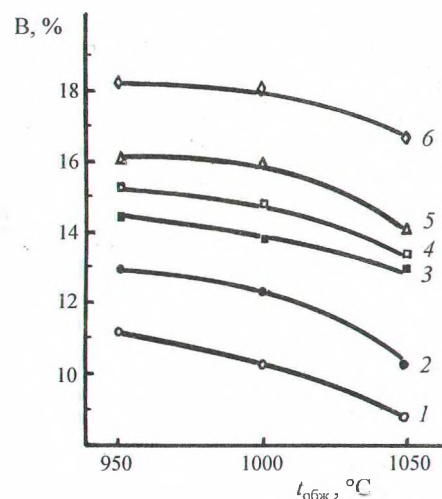


Рис. 2. Зависимость водопоглощения B масс от температуры t обжига
1 — ГР-1; 2 — КО-1; 3 — КО-4; 4 — КО-3; 5 — ГШ-1; 6 — ГГ-1

и их дисперсности. Это ведет к увеличению кристаллизации новообразований в системе и, как следствие, к изменению усадки, плотности, механических свойств и открытой пористости.

В то же время анализ усадочных характеристик масс показал, что величина общей усадки определяется не только количеством монтмориллонитовой составляющей, но и содержанием свободного кварца. Так, в массах ГР-1 и КО-4 при близких содержаниях монтмориллонита (12–18 и 15–20% соответственно) усадка значительно различается и составляет 1,1–2,4 и 0,02%. Содержание свободного кварца в массе КО-4 значительно превышает количество его в массе ГР-1 (до 2 раз). То же наблюдается и в массах других составов и для других свойств, что обусловлено комплексным влиянием минералогического состава масс на их свойства.

Наибольшей прочностью при изгибе обладают плитки из масс, содержащих 10–15% бентонита, — 1,65–2,10 МПа при температуре обжига 1050°C. Добавка каолина в состав масс несколько снижает прочность, особенно при его содержании более 15% (до 1,63–1,93 МПа).

Влажностное расширение плиток на основе изученных масс при температуре обжига 1050°C находится в пределах 0,03–0,06% и определяется, с одной стороны, количеством анортитоподобной и муллитовой фаз, а с другой — наличием и степенью неупорядоченности аморфной части структуры. По данным РФА (рис. 3), новообразования в массах представлены главным образом анортитом. Кристаллические фазы формируются в результате взаимодействия флюсующих составляющих, карбонатных включений глин с продуктами дегидратации глинистых минералов. Образование анортита начинается с температуры около 950°C. При этом существенно повышается прочность образцов, упрочняется каркасно-матричная структура. Максимальное количество анортита фиксируется при температуре 1000°C и несколько снижается к 1050°C.

Количество кварца уменьшается во всем исследуемом интервале температур (950–1050°C). Для масс, содержащих добавки шлака, характерно наличие монтичеллита, количество которого возрастает при температурах 950–1000°C, а затем также несколько снижается.

Для масс, содержащих более 4,5% Fe_2O_3 , характерно присутствие гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), содержание которого максимально при 950°C и постепенно уменьшается при дальнейшем повышении температуры. У всех масс отмечается наличие муллитоподобной фазы, которая образуется в небольших количествах при температуре 1000–1050°C. Интенсивность рефлексов кристобалита незначительна и наблюдается только у масс, содержащих более 30% кварца и менее 10% гидрослюда.

Микроструктуру обожженных плиток изучали с помощью электронного микроскопа. Сравнение микроструктуры плиток из различных масс показало их однотипность. Частицы, образующие материал, близки по размерам, форме и характеру сочленения. Они имеют преимущественно изометричную форму, часто характеризуются четкой кристаллографической огранкой. Эти частицы являются зернами глинистых минералов, которые в различной степени оплавлены и спечены между собой. Размер зерен и их конгломератов колеблется от 1 до 10 мкм. Зерна с четкими гранями, отдаленно напоминающими призматическую огранку, очевидно, можно отнести к анортитовой фазе. Остроугольные, неправильной формы, угловатые зерна принадлежат, вероятно, кварцу. Как мелкие, так и крупные зерна прилегают друг к другу неплотно, вследствие чего наблюдается большое количество различных по форме и размерам пор. Преобладающий их размер — 1 мкм, минимальный — 0,1 мкм, максимальный — 20 мкм.

Таким образом, проведенные исследования подтвердили возможность использования полиминеральных глин для получения облицовочных плиток. При

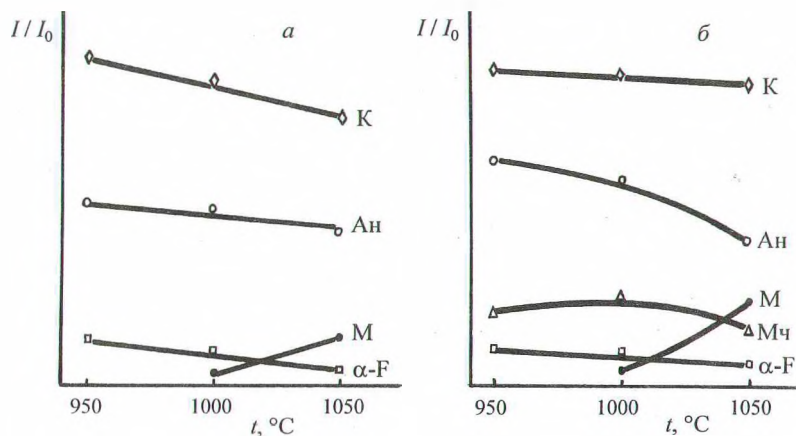


Рис. 3. Зависимость интенсивности выделения кристаллических фаз I/I_0 от температуры t обжига

a — масса КО-1; b — масса КО-3; М — муллит; Ан — анортит; $\alpha\text{-F}$ — гематит; К — кварц; Мч — монтичеллит

этом необходимо учитывать как количество оксидов типа RO , R_2O и их соотношения, наличие комплексного плавня, так и рациональное соотношение глинистых минералов в составе масс. Предпочтительным является применение каолинито-гидрослюдисто-монтмориллонитовых глин с содержанием свободного кварца не более 25%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлов В. Ф. Низкотемпературные массы для производства керамических изделий: Обзор. информ. / ВНИИЭСМ, 1981. — Вып. 1. — 44 с.
2. Комплексное исследование белорусских каолинов как сырья для керамической промышленности / И. А. Левицкий, Е. М. Дятлова, Г. Я. Миненкова, П. З. Хомич // Стекло и керамика. — 1995. — № 11–12. — С. 17–21.
3. Павлов В. Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. — М.: Стройиздат, 1977. — 240 с.
4. Термический анализ минералов и горных пород / В. П. Иванова, Б. К. Касатов, Т. М. Красавина, Е. Л. Розина. — Л.: Недра, 1974. — 399 с.
5. Черняк Л. П., Гонтмахер В. Е. Минералогический состав и спекание глинистых систем // Стекло и керамика. — 1980. — № 5. — С. 22–23.
6. Даченко Б. М., Мороз Б. И., Круглицкий Н. Н. Свойства керамики в системе каолинит — гидрослюда — монтмориллонит // Стекло и керамика. — 1981. — № 9. — С. 19–21.

Приглашаем Вас посетить стенд редакции журнала “Стекло и керамика” на выставке “ЭКСПОСТЕКЛО-97” (Москва, ВВЦ, 22 – 26 января)

Здесь Вы можете оформить подписку на I полугодие 1997 г., приобрести недостающие номера журналов, оформить договор на размещение рекламы по льготным выставочным ценам, получить другую интересующую Вас информацию.

Телефон редакции 495-39-76