

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ № 4 2015
СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК

УДК 666.615

С. Е. БАРАНЦЕВА, А. И. ПОЗНЯК

**РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ КЕРАМОГРАНИТА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТЕЧЕСТВЕННОГО СЫРЬЯ И ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА**

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь,
e-mail: svetbar@tut.by, poznyak_a@inbox.ru*

Приведены результаты исследований по подбору и оценке эффективности использования в сырьевых композициях керамогранита отечественного природного минерального сырья и отходов промышленности. Выявлены оптимальные ресурсосберегающие составы, обеспечивающие получение в производственных условиях изделий с высокими показателями физико-химических свойств (водопоглощение 0,12–0,25 %, механическая прочность при изгибе 59,5–60,1 МПа, морозостойкость – более 150 циклов).

Ключевые слова: керамогранит, гранитоидные отсевы, базальт, механическая прочность, морозостойкость.

S. E. BARANTSEVA, A. I. POZNYAK

**DEVELOPMENT OF CERAMOGRAHITE COMPOSITIONS USING NATIONAL RAW MATERIALS
AND INDUSTRIAL WASTES**

Belarussian State Technological University, Minsk, Belarus, e-mail: svetbar@tut.by, poznyak_a@inbox.ru

The results of studies on the selection and evaluation of the use efficiency of natural mineral raw materials and industrial wastes in compositions for porcelain tiles are described. The optimal resource saving compositions for production of porcelain tiles under industrial manufacturing conditions with good physical and chemical properties (water absorption of 0.12–0.25%, the mechanical strength in bending of 59.5–60.1 MPa, frost resistance – more than 150 cycles) have been found.

Keywords: porcelaintile, granitic screenings, basalt, mechanical strength, frost resistance.

Введение. Непрерывно возрастающий объем промышленного и гражданского строительства, важным элементом которого являются керамические плитки для настила полов, обуславливает необходимость производства эффективных, надежных в эксплуатации, экономически выгодных изделий. Это подтверждается современными тенденциями ресурсосбережения и импортозамещения и может быть достигнуто путем использования в керамических массах отечественного минерального сырья, горных пород и отходов промышленности.

Керамогранит – это современный искусственный материал, выпускаемый в форме плит. Он может быть классифицирован как спеченный продукт с фарфороподобной структурой, обладающий оригинальными свойствами, отличающими его от традиционной керамики. Благодаря высокой износостойкости, малому водопоглощению и, как следствие, высокой морозостойкости он может использоваться в любых помещениях. Особая устойчивость к воздействию ультрафиолетовых лучей позволяет применять его для мощения улиц и облицовки зданий. Кроме того, керамогранит химически устойчив и в отличие от природного камня не имеет радиационного фона. Применение специальных минеральных добавок позволяет объемно окрашивать керамогранит в цвета и оттенки широкой палитры [1]. Современная технология керамического гранита позволила создать материал не только имитирующий природный камень, но и превосходящий его по ряду физико-химических свойств, техническим и эстетическим характеристикам. Определяющим свойством керамогранита является морозостойкость, напрямую зависящая от пористости черепка и водопоглощения, которое не должно превышать 0,5 %. Для обеспечения высоких показателей механической прочности при изгибе (не менее 30 МПа) необходимо использовать

сырьевую композицию, которая обеспечит рациональный минеральный состав черепка, формирование развитой кристаллической структуры, насыщенной стекловидной фазой. Повышение плотности прессовки и активизация процесса спекания достигаются за счет создания требуемого давления прессования.

Глина является обязательным компонентом сырьевой композиции, при этом используется огнеупорная глина или ее комбинация с небольшим количеством легко- или тугоплавкой. Природные компоненты определенного минерального состава (перлит, волластонит, андезит, базальт, магнезит, маршалит, цеолиты и др.) повышают активность частиц при спекании и способствуют увеличению твердости и прочности материала, а в качестве отощителя в большинстве случаев применяется кварцевый песок, который обеспечивает стабильность показателей усадки.

При проведении исследований изучена возможность использования в сырьевых композициях керамогранита отечественных осадочных и магматических пород, а также отходов промышленности, которые должны оказать положительное влияние на структуру и фазовый состав материала при сохранении комплекса высоких показателей физико-химических свойств.

Поскольку в настоящее время в Республике Беларусь для выпуска керамогранита применяются импортируемые из России и Украины сырьевые материалы (полевые шпаты, огнеупорные глины и каолины), необходимо вовлечение отечественного природного сырья и повышение доли его использования в керамических массах. Это позволит снизить себестоимость готовой продукции и внести определенный вклад в решение проблемы расширения минерально-сырьевой базы керамической промышленности республики и обеспечения ресурсосбережения.

Базовым являлся производственный состав керамогранита ОАО «Березастройматериалы» (г. Береза, Беларусь), включающий импортируемые огнеупорные глины марок ДНПК и Веско-Керамик (Украина), полевой шпат (Россия) и песок кварцевый (Республика Беларусь). В качестве добавок в сырьевые композиции керамических плиток типа «грес» были введены: глина тугоплавкая месторождения «Туровское», гранитоидные отсеvy Микашевичского месторождения, базальт Малоритского района Брестской области и отходы катализатора крекинга углеводородов нефти Мозырского нефтеперерабатывающего завода.

Материалы и методология исследований. Организационная схема проведения эксперимента представлена на рис. 1.



Рис.1. Организационная схема проведения исследований

Глина «Туровское» (Брестская обл., Столинский р-н) – относится к группе каолинито-гидро-слюдистых глин, тугоплавкая, среднепластичная, полукислая, среднедисперсная, среднетемпературного спекания. Интервал оптимальной температуры обжига, при которой происходит максимальное спекание образцов из глины без признаков пережога, составляет 1150–1200 °С.

Гранитоидные отсевы Микашевичского месторождения (Гомельская обл.) – отходы камнедробления при производстве дорожного щебня, широко используются в керамических массах при производстве кирпича и плиток для внутренней облицовки стен. Благодаря химическому и минеральному составу, а именно содержанию оксидов кремния, алюминия, кальция, щелочных металлов и их соотношениям, гранитоидные породы могут использоваться взамен полевошпатного сырья. При введении в керамическую массу они играют роль отошающего компонента, а при повышении температуры в процессе обжига – частично флюсующего.

Базальты вендского (неопротерозойского) возраста – известны в юго-западной части Беларуси в пределах Брестской области [2, 3]. Минеральный состав породы представлен основными кристаллическими фазами – плагиоклазом, клинопироксеном; вспомогательными – хлорофеем, рудными минералами, вулканическим стеклом и акцессорным минералом – анальцимом. В настоящее время в мировой практике базальты широко используются не только в качестве строительного камня, но и для производства теплоизоляционных материалов (минеральные волокна), петроситаллов, каменного литья и др. [4–6]. На основании проведенных сравнительных экспериментально-теоретических исследований пробы украинского базальта и пробы отечественного оливинового субщелочного базальта из скважины 1831д Брестской области установлена идентичность их химического и минерального составов, температуры начала плавления и реологических свойств расплавов [7]. Это предполагает возможность использования базальтов Украины в производстве керамогранита до разработки собственных месторождений.

Отработанный катализатор крекинга углеводородов нефти ОАО «Мозырский НПЗ» – представляет собой композиционный материал, состоящий из матрицы (аморфного кремнезема или специально синтезированных силикатов) и цеолита (каркасные алюмосиликаты) [8]. Тонкодисперсный порошок белого цвета содержит до 60 %* оксида алюминия и до 40 % оксида кремния и может служить альтернативой используемых импортных глиноземсодержащих сырьевых материалов. Ежегодно на предприятии образуется до 2 000 т этого отхода.

Химический состав сырьевых материалов, используемых в композициях керамических масс для получения керамогранита, приведен в табл. 1.

Таблица 1. Оксидный химический состав сырьевых материалов

Сырьевой компонент	Содержание оксидов, %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	La ₂ O ₃
Глина ДНПК	69,65	25,30	–	1,55	0,59	0,71	0,41	1,63	0,15	–
Полевой шпат	60,78	22,05	–	0,28	0,69	0,48	7,79	7,93	–	–
Глина Веско-Керамик	70,67	24,72	–	1,05	0,05	1,27	0,43	1,77	0,06	–
Песок	99,35	0,60	–	0,05	–	–	–	–	–	–
Глина «Туровское»	73,36	18,80	–	5,84	1,10	–	–	0,90	–	–
Базальт	49,19	14,45	2,92	17,55	8,57	4,04	0,41	0,62	0,25	–
Гранитоидные отсевы	58,55	17,52	0,71	7,64	5,91	2,70	3,62	3,36	–	–
Отработанный катализатор крекинга нефти	45,5	51,5	–	–	–	–	1,0	–	–	2,0

При изготовлении образцов керамической плитки исходные сырьевые материалы измельчали, подвергали сушке до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре (105 ± 5) °С. Сырьевые материалы дозировали и подвергали совместному мокрому помолу в шаровой мельнице марки SPEEDY-1 (Италия). Влажность полученной суспензии составляла не более 38 %. Для получения пресс-порошка шликер подвергали термическому обезвоживанию при температуре (180 ± 10) °С. Образцы для лабораторных исследований формовали методом двухстадийно-

* Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание.

го полусухого прессования на гидравлическом прессе при удельном давлении 7,5–40 МПа. Изготовленный полуфабрикат плиток проходил стадии сушки при температуре 120–150 °С до остаточной влажности 1–3 % и обжига при температуре (1200 ± 2) °С, что максимально приближено к технологии, существующей на предприятии ОАО «Березастройматериалы».

Результаты и их обсуждение. Разработку составов масс проводили для замены импортируемых полевого шпата Вишневогорского месторождения и огнеупорной глины Керамик-Веско.

В табл. 2 представлен вид и количество добавок базальта, гранитоидных отсеков, глины «Туровское», отработанного катализатора крекинга нефти, которые вводили как индивидуально, так и в комплексе, согласно организационной схеме проведения исследований. На рис. 2 и 3 приведена зависимость водопоглощения образцов из керамогранита от содержания базальта и гранитоидных отсеков, вводимых взамен полевого шпата; на рис. 4 – от содержания глины «Туровское», вводимой взамен огнеупорной импортируемой глины.

Таблица 2. Вид и количество альтернативных добавок в экспериментальные сырьевые композиции керамогранита

Номер состава	Вид и содержание добавок, %			
	базальт	гранитоидные отсеки	глина «Туровское»	отработанный катализатор
Введение добавок взамен полевого шпата				
1	2,5	–	–	–
2	5,0	–	–	–
3	7,5	–	–	–
4	8,25	–	–	–
5	9,0	–	–	–
6	10,0	–	–	–
7	11,25	–	–	–
8	12,5	–	–	–
9	15	–	–	–
10	–	2,5	–	–
11	–	5,0	–	–
12	–	7,5	–	–
Введение добавок взамен глины огнеупорной				
13	–	–	2,5	–
14	–	–	5	–
15	–	–	7,5	–
16	–	–	10	–
17	–	–	–	15,7
Комплексное введение добавок взамен огнеупорной глины				
18	10	–	–	20
19	–	–	11	12
20	7,5	–	12	12
21	–	–	10	10
22	–	10	15	6
23	–	10	10	6
24	10	–	–	10

На основании результатов проведенных исследований по изучению влияния введения базальта на водопоглощение экспериментальных образцов керамогранита и установлению его оптимального количества (рис. 2) можно сделать вывод, что наилучшими показателями физико-химических свойств обладают образцы керамогранита, содержащие 7,5 % базальта (состав 3), которым заменялся импортируемый полевой шпат. Введение его в количестве более 10 % вызывает резкое увеличение усадки, связанное с ростом количества стекловидной маловязкой легкоплавкой фазы. При введении 15 % базальта наблюдается склонность образцов к вспучиванию за счет повышения содержания FeO в составе керамогранита и соответственно к увеличению водопоглощения [9]. Следует отметить, что содержание оксидов железа в получаемом материале влияет на интенсивность окраски образцов, поэтому с учетом этого фактора следует ограничиться введением базальта в сырьевую композицию в количестве, не превышающем 7,5 %.

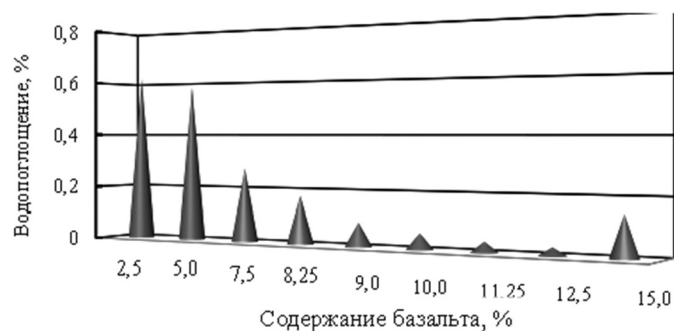


Рис. 2. Зависимость водопоглощения образцов от содержания базальта

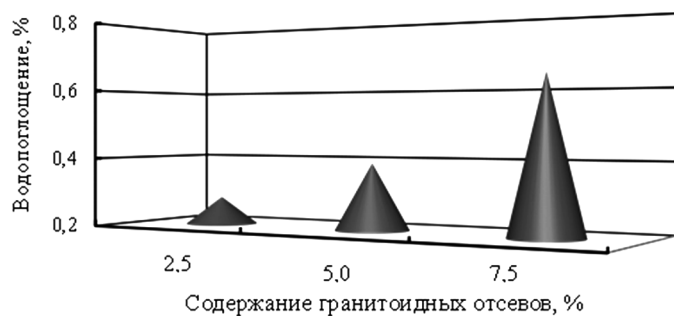


Рис. 3. Зависимость водопоглощения образцов от содержания гранитоидных отсеков

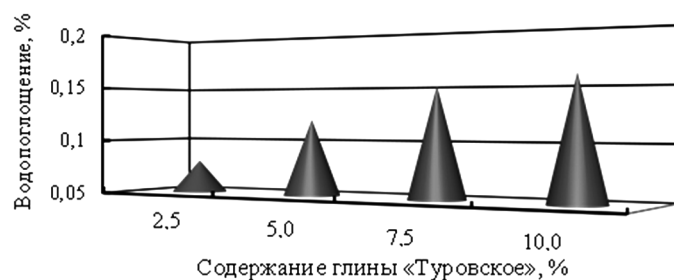


Рис. 4. Зависимость водопоглощения образцов от содержания глины «Туровское»

Как следует из рис. 3, по мере увеличения содержания гранитоидных отсеков в керамических массах отмечено некоторое повышение значений водопоглощения, что, по-видимому, является следствием более высокой температуры плавления данного компонента по сравнению с базальтом. Выявлено, что с целью уменьшения количества дорогостоящего полевого шпата в сырьевых композициях керамогранита базового состава возможна его замена гранитоидными отсеками в количестве, не превышающем 5 %. Дальнейший рост их содержания в составах композиций приводит к получению образцов со значениями водопоглощения, не удовлетворяющими требованиям стандарта.

При проведении системного исследования возможной количественной замены дорогостоящей огнеупорной импортной глины отечественной тугоплавкой глиной «Туровское» (рис. 4) установлена целесообразность ее введения в количестве от 2,5 до 10,0 %. Исследованные составы оценены как перспективные, поскольку по значению водопоглощения синтезированные образцы соответствуют требованиям нормативно-технической документации (не более 0,5 %). Рост показателей водопоглощения образцов при увеличении количества вводимой глины тугоплавкой месторождения «Туровское» обусловлен более узким интервалом ее спекшегося состояния (50–70 °С) по сравнению с таковой огнеупорной глины (150–200 °С).

Анализ данных, приведенных на рис. 2–4, позволил сделать вывод о различном механизме действия вводимых добавок, о чем свидетельствует изменение показателей водопоглощения об-

разцов. Так, увеличение количества базальта, вводимого взамен полевого шпата, приводит к плавному снижению показателей водопоглощения образцов керамогранита. Увеличение содержания в составе композиций гранитоидных отсеков и глины «Туровское», напротив, приводит к повышению его показателей. Это, вероятно, связано с тем, что базальт в изученном количественном диапазоне проявляет ярко выраженное флюсующее действие, обусловленное присутствием анальцима и вулканического стекла, активизирующих спекание компонентов массы.

На рис. 5 приведена зависимость водопоглощения образцов керамогранита от содержания отходов катализатора крекинга нефти в комбинации с различными добавками (табл. 2). Из рис. 5 следует, что при замене дорогостоящей тугоплавкой импортной глины «Керамик-Веско» отходом катализатора, получаемого при крекинге углеводородов нефти, на примере исследуемых экспериментальных керамических масс этой серии появляется возможность его альтернативного использования вместо импортных глиноземсодержащих сырьевых материалов.

Структура образцов керамогранита составов 17–24 (табл. 2), однородная, плотная, практически беспористая. Механическая прочность при изгибе составляет 50–60 МПа, при водопоглощении не более 0,3 %, что свидетельствует о хорошем качестве спекания и, безусловно, положительной роли оксида алюминия не только в качественном составе керамогранита (формирование муллита и анортита), но и в увеличении количества муллита.

В результате изучения экспериментальных образцов наиболее перспективных составов керамогранита в условиях производства при обжиге в промышленной роликовой конвейерной печи (температура –1197 °С, продолжительность – 45 мин) выбраны оптимальные составы 3 и 24, которые характеризовались плотной, однородной, равномерной малопористой структурой (рис. 6) и наилучшими показателями физико-химических свойств (табл. 3).

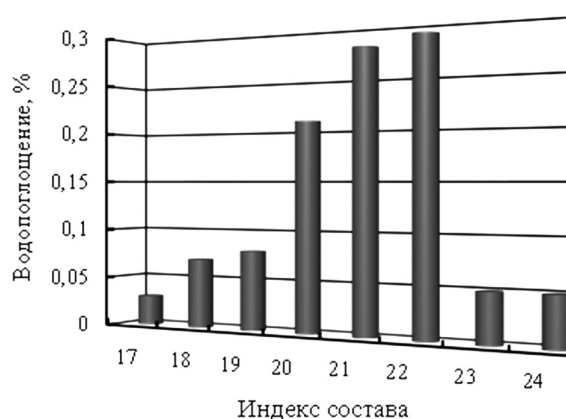


Рис. 5. Водопоглощение образцов керамогранита, содержащих отходы катализатора крекинга нефти в комбинации с различными добавками

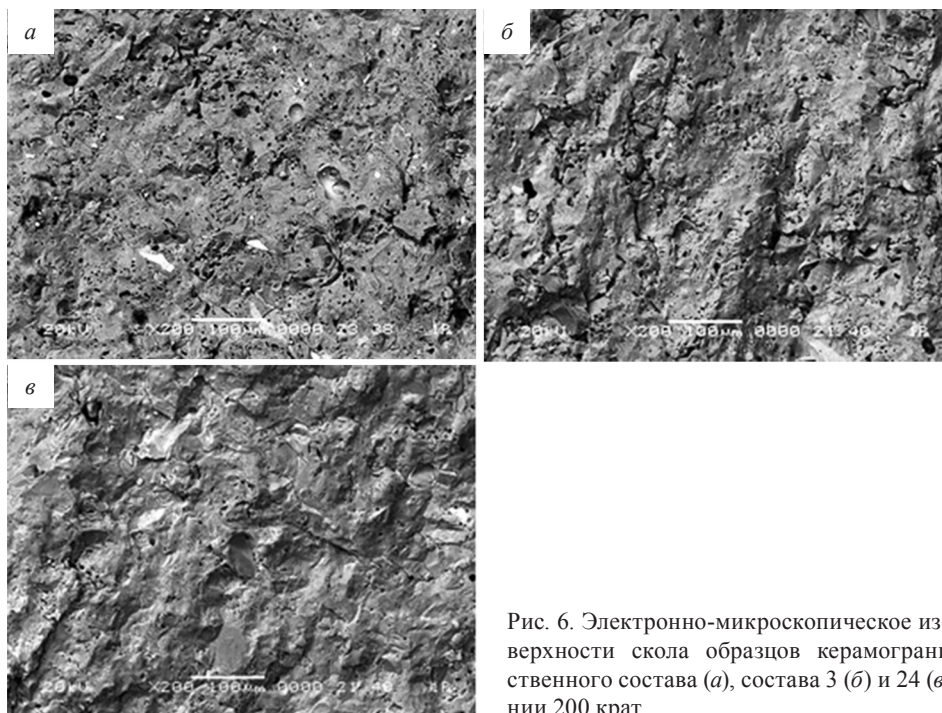


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение поверхности скола образцов керамогранита производственного состава (а), состава 3 (б) и 24 (в) при увеличении 200 крат

Таблица 3. Свойства образцов керамогранита оптимальных составов

Номер состава	Прочность при изгибе, МПа	Водопоглощение, %	Усадка, %	Морозостойкость, циклы
3	59,5	0,12	6,55	Более 150
24	60,1	0,25	7,14	Более 150

Заключение. Таким образом, в соответствии с направлением и задачами настоящего исследования разработаны составы ресурсосберегающих керамических масс, основы структурно-управляемого синтеза керамогранита для плиток типа «грес» с требуемыми физико-химическими свойствами и повышена доля отечественного сырья и отходов промышленности в составах сырьевых композиций керамогранита.

Список использованной литературы

1. Возможность получения керамогранита с использованием кварц-полевошпатового сырья Украины / М. И. Рыщенко [и др.] // Стекло и керамика. – № 1. – 2008. – № С. 24–27.
2. Кузьменкова, О. Ф. Сравнение неопротерозойской Волинско-Брестской магматической провинции с крупными провинциями континентальных платобазальтов мира, природа низко- и высокотитанистого базитового магматизма / О. Ф. Кузьменкова, А. А. Носова, Л. В. Шумлянский // Литосфера. – 2010. – № 2 (33) – С. 3–16.
3. Кузьменкова, О. Ф. Минералогия и петрогенезис вендских базальтов и долеритов Беларуси / О. Ф. Кузьменкова, А. А. Носова, Н. В. Веретенников // Литосфера. – 2008. – № 1 (28). – С. 76–96.
4. Перспективы использования вендских базальтов Беларуси для керамических плиток внутренней облицовки стен / С. Е. Баранцева [и др.] // Строительная наука и техника. – 2011. – № 6. – С. 49–51.
5. Экспериментальная и техническая петрология / Е. Н. Граменицкий [и др.]. – М.: Научный мир, 2000. – 416 с.
6. Павлушкин, Н. М. Основы технологии ситаллов / Н. М. Павлушкин. – М.: Стройиздат, 1970. – С. 246–256.
7. Позняк, А. И. Базальтовые и гранитоидные породы как компоненты керамических масс для плиток внутренней облицовки стен / А. И. Позняк, И. А. Левицкий, С. Е. Баранцева // Стекло и керамика. – 2012. – № 8. – С. 17–22.
8. Козловская, И. Ю. Кислотное выщелачивание редкоземельных элементов из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти / И. Ю. Козловская, В. Н. Марцуль // Труды БГТУ. – 2011. – № 3. – С. 75–78.
9. Павлов, В. Ф. Использование легкоплавких глин в производстве плиток для полов на поточно-конвейерных линиях / В. Ф. Павлов, В. В. Калиновский, О. М. Бердик // Стекло и керамика. – 1975. – № 9. – С. 23–25.

Поступила в редакцию 02.06.2015