

Мошняков М.Г., аспирант
Самарский государственный технический университет

РОССИЙСКИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГЛИН И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ ИСПОЛЗОВАНИЯ ДЛЯ ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЯ СЫРЬЕВЫХ БАЗ В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКОГО ГРАНИТА

mihdeath@mail.ru

Статья посвящена исследованию возможности использования отечественной сырьевой базы в производстве керамического гранита. Приводятся некоторые обязательные критерии, предъявляемые к поставщикам сырья. Указываются рецептуры масс для приготовления керамического гранита с заменой импортного сырья на отечественное. Включен краткий обзор сырьевых баз, материалы которых использованы в рецептурах. В статье показаны рецептуры пробных масс, химический состав шихты и обожженного продукта. Указаны наиболее важные физико-механические параметры образцов экспериментальных масс – усадка, водопоглощение, коэффициент термического линейного расширения, прочность на изгиб, стойкость к истиранию лицевой поверхности. Сделано заключение о возможности использования представленных рецептур.

Ключевые слова: сырье, глины, керамический гранит, импортозамещение, водопоглощение, потери при прокаливании.

Введение. В мировом масштабе, керамика имеет важное экономическое значение, касаясь практически каждого аспекта нашей повседневной жизни, от лекарств до косметики, от бумаги на чашки и блюда. Очень трудно переоценить значение керамики. [1]

Для производства керамических изделий применяют пластичные и отошающие материалы. Пластичные материалы - это огнеупорные, тугоплавкие глины и каолины. Отошающие - кварцевый песок, полевои шпат, пегматит, доломит и др. [2]

Под глиной обозначают дисперсную осадочную породу, состоящую из пластинчатых материалов, по химическому составу обычно являющихся гидроалюмосиликатами, в большей части своей в виде пелитовой фракции (от 1,0 до 0,01 мм) и сопутствующих примесей минералов. По классической формулировке глины образовались в результате разложения и выветривания полевошпатовых и иных горных пород, которые при затворении водой образуют пластичное тесто, поддающееся формовке и приобретающее определенную прочность после сушки и обжига. [3] Для изделий из тонкой керамики по классификации А.И. Августина глинозема должно быть не менее 35 %, а сумма красящих оксидов ($Fe_2O_3 + TiO_2$) не более 1,0–2,5 %. Керамический гранит по классификации относится к изделиям из тонкой строительной керамики. [4] Как раз поэтому одним из важнейших этапов производства качественного керамического гранита является использование высококачественного сырья. Большинство российских предприятий ориентированы на производство керамогранита из сырья, поставляемого из-за рубежа, главным образом из глин, добываемых на терри-

тории Украины в Дружковском рудоуправлении. Это глины ДН-2 (Новорайское месторождение) и Веско-гранитик (Андреевское месторождение). Данные месторождения уникальны тем, что есть ряд уникальных товарных позиций, которые производятся исключительно на их территории. [5] При разработке рецепта с замещением импортного сырья на отечественное необходимо учитывать, что потери при прокаливании у большинства российских глин выше из-за большего содержания примесей.

В настоящее время разработки рецептов альтернативной массы для производства керамогранита активно ведутся исследователями РФ. В частности, в 2015 году, Верченко Александром Викторовичем была успешно проведена защита диссертации на звание кандидата технических наук на тему «Ресурсо- и энергосберегающая технология керамического гранита с использованием цеолитового туфа и габбро-диабазы». Разработанная Верченко технология позволяет производить керамический гранит с использованием отечественного глинистого сырья, цеолитового туфа и габбро-диабазы. [6]

Глины содержат в себе различные минеральные примеси. В виде кварца, карбонатов кальция и магния, пиритов, сульфатов, хлоридов и др.

Железистые соединения встречаются в глинах в виде гематита, лимонита, сульфида, пирита. Чем больше соединений железа в сырье, тем ниже температура его плавления. Оксид железа придает обожженному черепку окраску от светло-розовой до красной. В сильно окислительной среде обжига получается синевато-зеленый цвет. При увеличении содержания железа в

глине в результате обжига изделия приобретают окраску темную, вплоть до черной.

Особенно большой вред приносят карбонаты, сульфаты и хлориды. Они препятствуют снижению вязкости, способствуют загустеванию шликера, образуют выгорки при обжиге изделия. В глинах частично можно удалить водорастворимые соли кальция, магния, а так же хлориды путем вылеживания, выветривания, нагревания.

Органические примеси содержатся в глине в виде растворимых остатков или углистых и битуминозных примесей. В процессе обжига они выгорают. В производстве керамического гранита крайне неблагоприятные воздействия оказывают остатки органики в глинах, так же сказывающейся на таком показателе, как потеря при прокаливании глин. В глинистых породах различают три вида связанной воды. Химически связанная вода, которая входит в состав кристаллической решетки глинистого материала, удаляется при высоких температурах. Физико-химически связанная вода, или адсорбционная, обволакивающая частички глины тонким слоем, находится под влиянием сильного электрического заряда глинистой частицы. Свободная, или механически связанная вода, заполняет пространство между частицами, поры, капилляры. [7]

Потерей при прокаливании (П.П.П.) называют убыль в весе при нагревании/обжиге изде-

лия/образца в связи потерями воды, CO_2 , карбонатов, адсорбированных газов, хлоридов и др. Величину П.П.П. используют для вычисления содержания химически связанной воды и для пересчета содержания элементов минеральной части на прокаленную навеску. Является важным показателем для плотноспеченных изделий из керамики с низкой пористостью, в т.ч. – в производстве керамического гранита. [8]

Глина Новорайского месторождения (Глины ДН-2 и ДН-3): Месторождение находится в Донецкой области. Запасы сырья этого месторождения составляют 55 тыс. т. Месторождение новорайской глины приурочено к полтавскому ярусу палеогена и представлено четырьмя различными по цвету слоями: светло-серый, пестроцветной песчанистый, серый пластичный, серый сильно песчанистый. По минералогическому составу глина является каолинито-гидрослюдистой, встречается в ней кварц, полевой шпат, рутил. Количество частиц размером менее 0,001 мм составляет от 27,6 до 66 %, огнеупорность колеблется от 1470 до 1750 °С. Содержание глинозема в отборной глине до 35 %, Fe_2O_3 от 1,3 до 3,0 % [8]. Добыча в настоящее время производится согласно ТУ 08.1-00191796-001:2014

Таблица 1

Химический состав глин ДН-2 и ДН-3

Наименование	Al_2O_3 не менее, %	Fe_2O_3 не более, %	MgO не более, %	CaO не более, %	K_2O не менее, %	Na_2O не более, %	SiO_2 не норм., %	TiO_2 не более., %
ДН-2	29	1,2	0,68	0,59	2,03	0,63	55,84	1,18
ДН-3	29	1,6	0,66	0,57	1,98	0,62	57	1,2

*- не нормируется

Таблица 2

Минералогический состав глин ДН

Наименование	Свободный кремнезем	Мусковит	Насрит	Рутил	Сидерит
ДН-2	20-28	35-45	30-40	0,6-0,7	-
ДН-3	35-38	38-42	24-29	0,7-0,8	0,02

Глина Андреевского месторождения (Веско-гранитик): глина Андреевского месторождения Донецкой области фирмы «Веско» добываются под названиями «Прима-Веско», «Керамик-Веско», «Гранитик Веско». Глины пригодны для производства керамических изделий, в том числе изделий из тонкой керамики. Глины Андреевского месторождения «Веско» являются осадочными породами третичного периода мощностью пластов от 2 до 4 метров, с глубиной вскрыши до 40 метров. [9] Из данного сырья разработаны шихты, подразделяющиеся в зави-

симости от химического состава на 8 марок. Особенностью приготовления шихт является добыча глин селективным способом. Обработка сырья производится пятью карьерами с применением высокопроизводительного горного оборудования. На базе добывающего предприятия существует стакерный комплекс, где производится измельчение поступающей глины в специально оборудованных бункерах. Что позволяет шихтовать и усреднять глину с различными показателями для формирования сорта по заказу потребителя.

Таблица 3

Химический состав глин ДН-2 и ДН-3

Наименование	Al ₂ O ₃ не менее, %	Fe ₂ O ₃ +TiO ₂ не более, %	MgO не более, %	CaO не более, %	K ₂ O не менее, %	Na ₂ O не более, %	SiO ₂ не норм., %	П.П.П., %
Гранитик «Веско»	28	2,35	0,60	0,50	2,10	0,40	63	8,5
Керамик «Веско»	23	2,5	0,40	0,50	1,70	0,20	70	7,2

Таблица 4

Минералогический состав глин Веско

Наименование	Свободный кремнезем	Мусковит	Насрит	Рутил	Сидерит
Веско Гранитик	32-39	38-44	20-25	0,6-0,7	0,2
Веско Керамик	50	29-37	14-18	0,7-0,8	0,14

Глина Латненского месторождения (ЛТ-1, ЛТ-2): Месторождение глин в Воронежской области, вблизи города Воронеж и является уникальным объектом в центральном Черноземье [10]. Разрабатывается предприятием ОАО «Воронежское рудоуправление» открытым способом, объём среднегодовой добычи составляет 0,4 млн. т., общие запасы глин – 50,8 млн. т. По качеству глины неоднородны: имеются тонкодисперсные, песчанистые, углистые. Главный минерал – каолинит; второстепенные – гидрослюда и монтмориллонит, присутствует не-

значительное количество полевого шпата, рутила, пирита; тонкодисперсны (0,001мм 50-70%), цвет светло- и темно-серый до черного (углистого). Основные глины подразделяются на марки: ЛТ0 – ЛТ3; полукислые на марки: ЛТ1ПК, ЛТ2ПК и ЛТ3ПК. Углистые глины имеют одну марку ЛТУ. Содержание Al₂O₃ колеблется от 30 до 41 %, Fe₂O₃, не более 2,5 % [11]. Химический состав глин ЛТ-1 и ЛТ-2 согласно ТУ 1512-047-73399783-2008 и ТУ 1512-004-10612023-15 (в замен 14-8-152-75) представлен в таблицах 5 и 6. [12].

Таблица 5

Химический состав и П.П.П. глин Латненского месторождения по ТУ 1512-047-73399783-2008 (взамен 14-8-152-75)

Наименование	Al ₂ O ₃ не менее, %	Fe ₂ O ₃ не более, %	П.П.П., %
ЛТ-1	37	1,5	18
ЛТ-2	33	2,0	20

Таблица 6

Химический состав и П.П.П. глин Латненского месторождения по ТУ 1512-004-10612023-15

Наименование	Al ₂ O ₃ не менее, %	Fe ₂ O ₃ не более, %	TiO ₂ не более, %	П.П.П., %
ЛТ-1	35-37	1-1,5	2,3	12-15
ЛТ-2	33-36	1-1,5	2,3	10-13

Как видно из таблиц изменение ТУ Латненских глин, произошедшее в 2015 году, снизило максимально допустимое значение содержания оксидов железа и ввели нормирование содержания оксида титана. Согласно новому ТУ были понижены нормы П.П.П., что говорит о качественном изменении в области способа добычи глины и ее шихтования. Ранее добыча производилась с использованием грубой техники, не позволяющей вести добычу глины в пределах одного слоя залегания, что не позволяло добывать глину без присутствия в ней значительного количества примесей, вносимых из межпластового пространства. В настоящее же время на предприятии добыча ведется менее габаритной техникой, позволяющей вести добычу в пределах одного пласта глины, размеры которого ва-

рьируются от 0,5 м до 3,5 м. Это может позволить добиться стабильных по показателям качества поставок сырья на производство. Это является одним из основных аспектов при рассмотрении импортозамещения сырья для производства керамического гранита.

Повышение стабильности поставок глин Латненского месторождения сделало данное месторождение наиболее приоритетным для использования его в качестве сырьевой базы на замену импортным.

Глины Нижне-Увельского месторождения (НУ-2, НУК, НУПК): Челябинское рудоуправление – единственное предприятие в Уральском регионе, ведущее добычу светлых сортов глин, которые очень широко используются в керамической промышленности, в частности, для изго-

товления керамогранита. Каолинитовые глины, добываемые Челябинским рудоуправлением, отличается средняя пластичность при относительно высокой огнеупорности.

Согласно геолого-минералогических характеристик составлены таблицы 7 и 8, в которых представлены химический анализ на прокаленное вещество и минералогический состав:

Таблица 7

Химический состав и ППП глин Нижне-Увельского месторождения

Наименование	Al ₂ O ₃ , %	Fe ₂ O ₃ , %	MgO, %	CaO, %	K ₂ O + Na ₂ O, %	SiO ₂ , %	TiO ₂ , %	П.П.П., %
НУПК	23-28	3,5-5,0	0,8-1,26 ср.0,66	0,1-1,6 ср. 0,27	0,6-1,2 ср.0,89	55-60	0,8-2,1 ср. 1,2	8,5-9,5
НУК	16-23	3,5-5,0	0,8-1,26 ср.0,66	0,1-3,6 ср. 0,27	0,6-1,2 ср.0,89	60-65	0,8-2,1 ср. 1,2	7,8-8,5
НУ-2	28-32	Не более 4,5	0,8-1,26 ср. 0,66	0,1-1,6 ср. 0,27	0,6-1,2 ср.0,89	55-60	0,8-2,1 ср. 1,2	Не более 14

Таблица 8

Минералогический состав глин Нижне-Увельского месторождения

Наименование	Каолинит	Монтмориллонит	Гидролюда	Свободный кремнезем	Прочие
НУПК	5-60	8-10	До 5	25-30	До 5
НУК	55-60	5-8	1-2	30-40	До 5
НУ-2	55-65	8-10	До 5	10-15	До 5

Экспериментальная часть. Нами были разработаны пробные рецепты массы для производства керамического гранита с использованием российских глин. Рецепты экспериментальных масс представлены в таблице 9.

Состав экспериментальных масс рассчитывался таким образом, чтобы разрабатываемые массы были схожи по химическому составу в действующим рецептурой. Химический состав шихт рассчитывался как произведение содержания каждого вещества в каждом из компонентов массы и приводится в таблице 10.

Как видно из таблицы 10, П.П.П. для каждого рецепта экспериментальных масс превышает П.П.П. производственного рецепта массы, созданного на основе украинских глин. Содержание красящих оксидов железа и титана во

всех разработанных массах выше, в следствие из повышенного содержания в используемом сырье.

Расчетные значения химического состава обожженных изделий из экспериментальных масс представлены в таблице 11.

Для каждой из разработанных масс в лабораторных условиях был произведен экспериментальный пресс-порошок и отпрессованы образцы. В последующем образцы обожгли в производственной туннельной роликовой печи в режиме обжига керамического гранита.

В таблице 12 приводятся некоторые, наиболее значимые показатели, полученные при различных исследованиях экспериментальных масс.

Таблица 9

Экспериментальные рецепты масс

Наименование	Масса №1	Масса №2	Масса №3	Масса №4	Масса №5	Масса №6	Масса №7	Масса №8	Масса №9
ППМ									54
ППФ 030-21	58	48	46	46	46	47	47	48	
ККС Премикс		6	8	8	6	6	6	6	3
Песок ВС 050-1	8	7	7	7	8	10	9	7	5
Глина ЛТ-2	26	31	31	31	32	37	35	31	
Глина ЛТ-1									19
Глина НУ-2	16	8		8	8		3	8	
Глина НУК			8						
Глина ДН-2									4
Глина ДН-3									15

Таблица 10

Химический состав шихты экспериментальных масс

Наименование	Масса №1	Масса №2	Масса №3	Масса №4	Масса №5	Масса №6	Масса №7	Масса №8	Масса №9	Производственная масса
П.П.П.	5,38	5,76	5,9	5,9	5,83	5,86	5,85	5,76	4,72	4,04
SiO ₂	61,27	60,59	60,74	60,74	60,87	60,92	60,82	60,59	64,87	66,72
Al ₂ O ₃	22,85	23,59	23,58	23,58	23,46	23,6	23,59	23,59	22,34	21,85
Fe ₂ O ₃	1,42	1,15	1,15	1,15	1,16	0,87	0,98	1,15	0,75	0,51
TiO ₂	0,63	0,6	0,6	0,6	0,61	0,57	0,58	0,6	0,47	0,21
CaO	0,37	0,39	0,39	0,39	0,4	0,42	0,41	0,39	0,44	0,32
Na ₂ O	3,93	3,79	3,63	3,63	3,63	3,71	3,71	3,79	3,43	3,38
K ₂ O	3,99	3,89	3,79	3,79	3,74	3,83	3,83	3,89	2,7	2,87
MgO	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,15	0,32	0,26

Таблица 11

Химический состав готовых изделий из экспериментальных масс

Наименование	Масса №1	Масса №2	Масса №3	Масса №4	Масса №5	Масса №6	Масса №7	Масса №8	Масса №9	Производственная масса
SiO ₂	64,75	64,29	64,55	64,55	64,64	64,71	64,6	64,75	68,09	69,53
Al ₂ O ₃	24,15	25,03	25,06	25,06	24,91	25,07	25,06	24,15	23,44	22,77
Fe ₂ O ₃	1,5	1,22	1,22	1,22	1,23	0,92	1,04	1,5	0,79	0,53
TiO ₂	0,67	0,64	0,64	0,64	0,65	0,61	0,62	0,67	0,49	0,22
CaO	0,39	0,41	0,41	0,41	0,42	0,45	0,44	0,39	0,46	0,33
Na ₂ O	4,15	4,02	3,86	3,86	3,85	3,94	3,94	4,15	3,6	3,52
K ₂ O	4,22	4,13	4,03	4,03	3,97	4,07	4,07	4,22	2,84	2,99
MgO	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16	0,17	0,17	0,15	0,33	0,27

Таблица 12

Полученные результаты

Наименование	Масса №1	Масса №2	Масса №3	Масса №4	Масса №5	Масса №6	Масса №7	Масса №8	Масса №9	Производственная масса
Усадка, %	8,6	8,1	8	8,4	7,4	8,4	7,6	8,1	7,4	7,5
Предел прочности при изгибе, МПа	≥45	≥45	≥45	≥45	≥45	≥45	≥45	≥45	51	≥45
Стойкость к глубокому истиранию, мм ³	<145	<145	<145	<145	<145	<145	<145	<145	115	<145
КТЛР по Винкельману-Шотту	8,43	8,49	8,41	8,41	8,39	8,47	8,46	8,49	7,84	7,76
Тон	49,5	46	48	45	45-46	46	47	46	49	50

Проанализировав полученные результаты следующие рецепты массы были признаны непригодными и не рентабельными:

1) массы №2,4,5,6,7 не подходят для производства керамического гранита вследствие превышения допустимого норматива по водопоглощению.

2) массы № 1,2,3,4,6,8 не подходят для производства керамического гранита по значению усадки. Без изменения прессового оборудования использование данных масс не представляется возможным.

Пригодной для производства керамогранита является только экспериментальная масса №9, по характеристикам она практически не отличается от производственной массы.

На основе экспериментального рецепта массы №9 была произведена пробная партия плиток керамического гранита.

При обжиге пробной партии плитки имел место дефект «черная сердцевина». Причиной дефекта вероятнее всего является неполное окисление сердцевины черепка при обжиге. Наличие этого дефекта коррелирует с показателем П.П.П., который для российских глин выше.

Помимо этого в состав массы №9, в замен иллитовой глины, была введена Латненская глина содержащая около 62% каолинита (по данным рентгенофазового анализа). Иллитосодержащие глины обладают большим количеством внутрискристаллической воды, проявляющей каталитические свойства в процессе обжига. [13]

Выводы. Представленная рецептура может быть использована для производства керамического гранита. Однако для производства глазурованных изделий с использованием массы разработанной рецептуры требуется:

- 1)доработка технологического процесса обжига включающее увеличение длины ,
- 2)корректировка рецептуры массы с заменой глины на содержащие меньше примесей, а значит с более низкими потерями при прокаливании.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Reeves G.M., Cripps I., Sims, J.C. Clay materials used in constructions. London: The Geological Society, 2006.-525p.
2. Барабанщиков Ю.Г. Строительные материалы и изделия. М.: издательский центр "Академия",2008. С. 368.
3. Ермаков М.П. Технология декоративно-прикладного искусства. Основы дизайна. Художественное литье. Учебное пособие, 2012. С. 1310.
4. Августиник А.И. Керамика. Издание 2-е, перераб. и доп. Л.: Стройиздат (Ленингр. отделение), 1975. С. 592.
5. сайт United Mineral Group http://www.ru.umgukraine.com/gliny_produkcia
6. Верченко А.В. на тему "Ресурсо- и энергосберегающая технология керамического гранита с использованием цеолитового туфа и габбро-диабазы", Ростов-на-Дону-2015г.
7. Швайка Д.И. Справочник мастера по производству стеновой керамики. Киев: Будивельник,1990. С. 184.
8. Толковый словарь по почвоведению. Под ред. Роде А.А., М.: Наука, 1975. С. 287.
9. Кривоносова Н.Т., Чеберко А.И. Совершенствование производства санитарно-строительных изделий: издание второе, переработанное и дополненное. Запорожье: Дикое Поле, 2008. С. 347.
10. Бартенев В.К., Зинюков Ю.М., Горюшкин В.В. Латненское месторождение огнеупорных глин - уникальный природно-техногенный объект в центральном Черноземье: геология и полезные ископаемые, мониторинг, геотуризм. Воронежское отделение РосГео, Воронежский госуниверситет, ОАО «Воронежское рудоуправление», URL: <http://www.geomem.ru/>
11. Мороз И. И. Технология фарфора – фаянсовых изделий. М., «Стройиздат», 1984. С. 334.
12. Горюшкин В.В., Михин В.П. О перспективах создания на базе латненского месторождения огнеупорных глин сырьевой базы для цементного производства. Вестник ВГУ. Серия: Геология. 2007. № 1. С. 120–128.
13. Мошняков М.Г. Исследование рецепта массы для производства керамического гранита с заменой 50 % импортного сырья на отечественное. Сборник докладов, часть 1. Юбилейная Международная научно-практическая конференция, посвященная 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова Научно-технологические инновации (XXI научные чтения). Белгород, 9-10 октября 2014. С. 320.

Moshnyakov M.G.

RUSSIAN CLAY DEPOSITS AND THEIR POTENTIAL FOR IMPORT SUBSTITUTION OF CONSUMPTION OF RAW MATERIAL BASES IN THE PRODUCTION OF PORCELAIN TILES

The article investigates the possibility of using domestic raw material base in the manufacture of ceramic granite. Some criteria to be met by suppliers of raw materials. Include the recipe for making mass porcelain stoneware with the replacement of imported raw materials to domestic. Including a brief overview of the sources of raw materials, materials that are used in the formulations. The article shows the formulation of the test masses , the chemical composition of the charge and fired product. The shown are the most important physical and mechanical properties of the samples of experimental mass - shrinkage, water absorption, thermal coefficient of linear expansion, flexural strength, abrasion resistance face. The conclusion about the possibility of using the formulations are presented.

Key words: raw materials, clay, porcelain, import substitution, water absorption, loss on firing.

Мошняков Михаил Георгиевич, аспирант кафедры материаловедение, порошковая металлургия и наноматериалы.

Самарский государственный технический университет.

Адрес: Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус

E-mail: Mihdeath@mail.ru