

В. П. Ильина, Г. А. Лебедева, Г. П. Озерова, И. С. Инина

ТАЛЬКО-ХЛОРИТОВЫЕ СЛАНЦЫ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОЙ ПЛИТКИ

На территории Карелии известны два месторождения и более десяти проявлений талько-хлоритовых пород. В настоящее время применение талько-хлоритов связано, главным образом, с получением крупно-блочного камня для изготовления каминов и предметов бытового назначения. При добыче блоков камень частично раскалывается на мелкие куски. Кроме того, часть пород сильно рассланцована и непригодна для получения блоков.

С целью использования мелкофракционных талько-хлоритов для улучшения свойств керамических изделий проведено их исследование в качестве отощающей добавки к глине в массах керамических плиток.

Предпосылкой для постановки работы явились данные о положительном влиянии талька на свойства керамических масс. Установлено, что добавка тальковых концентратов (а. с. № 457680, 1975), тальковых сланцев (а. с. № 924010, 1982) и отходов тальковых карьеров (а. с. № 1211241, 1986) в плиточные массы совместно с кварцевым песком и различными отходами производства (красным шламом, отходами глиноземного производства, плиточным боем, стеклобоем) способствовала повышению механической прочности, термостойкости, увеличению интервала обжига и снижению усадки. Добавка талько-хлоритовых сланцев в кирпичные массы значительно повышает морозостойкость и снижает усадку кирпича по сравнению с исходной глиной (Соколов, 1995).

В связи с изменчивостью состава талько-хлоритовых сланцев исследованы две пробы, отобранные из вскрышных пород Костомукшского месторождения (проба 1) и на месторождении Турган-Койван-Алуста (проба 2). Химический состав проб приведен в табл. 1.

Минеральный состав сырья определен с помощью оптической микроскопии, рентгенофазового, дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (ДТГ) анализов.

По данным ДТА (рис. 1) в температурном интервале до 1000 °С происходит дегидратация (эндоэффекты при 605, 680 °С – проба 1; 610 °С – проба 2) и перекристаллизация хлоритов (экзоэффекты при 840 °С – проба 1, 870 °С – проба 2), разложение доломитов (эндоэффекты при 815–830 °С – проба 1, 800–840 °С – проба 2), дегидратация талька (эндоэффекты при 980 °С – проба 1, 950 °С – проба 2).

По количеству H_2O , выделяющейся при дегидратации талька, определенной методом ДТГ, рассчитано содержание талька в сырье. Исследованные пробы сланцев различаются по минералогическому и, соответственно, по химическому составу (табл. 1). Проба 1 состоит из талька (54%), хлорита и амфибола с примесью доломита (2%). В пробе 2 основными минералами являются тальк (32%), хлорит и доломит с небольшим количеством магнетита (5%). Основным отличием талько-хлорита пробы 1 от пробы 2 является меньшее

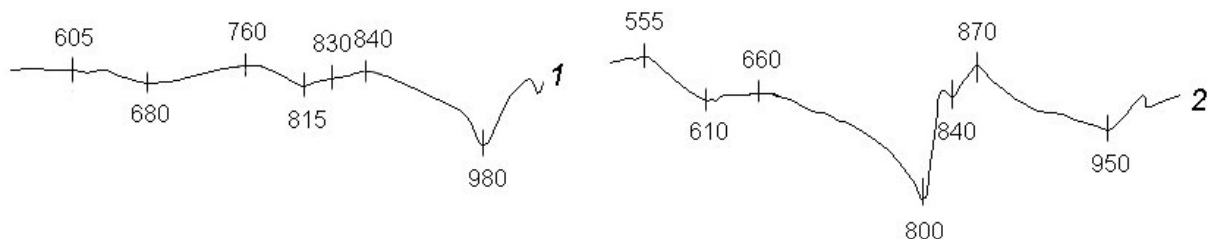


Рис. 1. Термограммы талько-хлоритовых сланцев:

1 – проба 1, 2 – проба 2

Таблица 1
Химический состав сырьевых материалов

Сырье	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	ппп
Пр. № 1	54,0	0,24	4,32	0,45	6,25	0,041	28,42	0,36	0,02	–	0,05	6,16
Пр. № 2	36,40	0,22	4,59	6,82	3,76	0,20	26,57	5,63	0,02	–	0,02	15,41
Глина	62,70	0,85	15,45	3,24	2,70	0,03	2,50	0,97	0,21	5,19	1,11	4,46

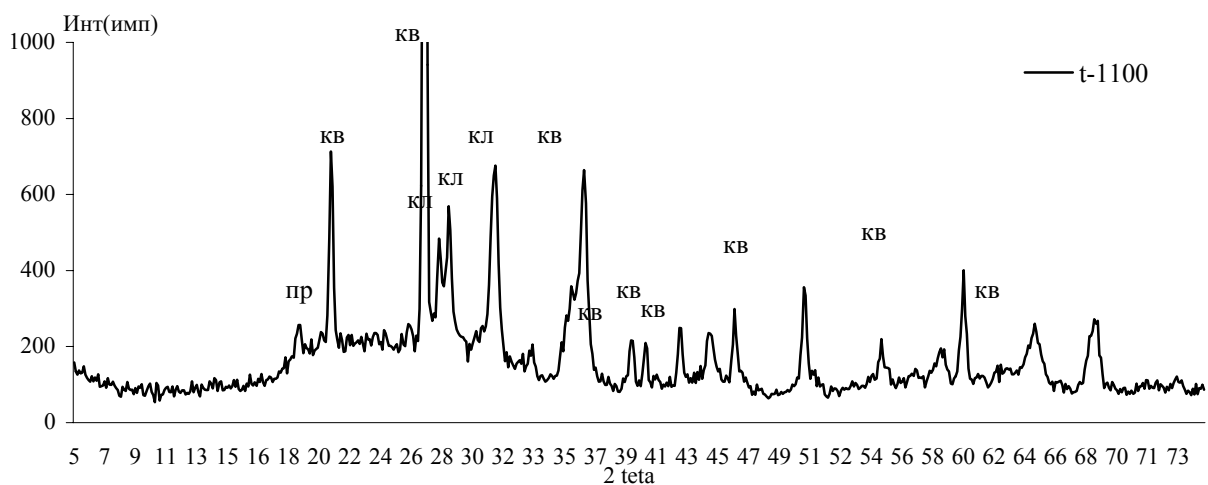
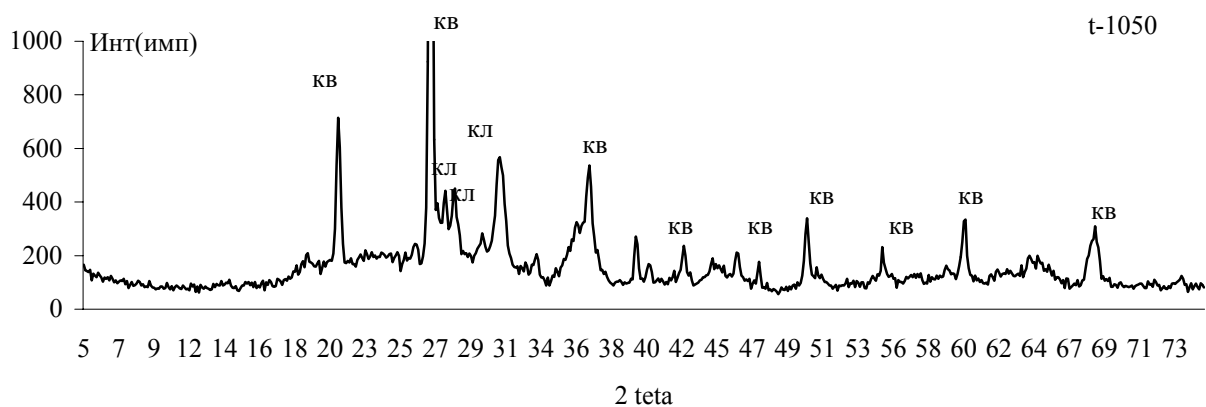
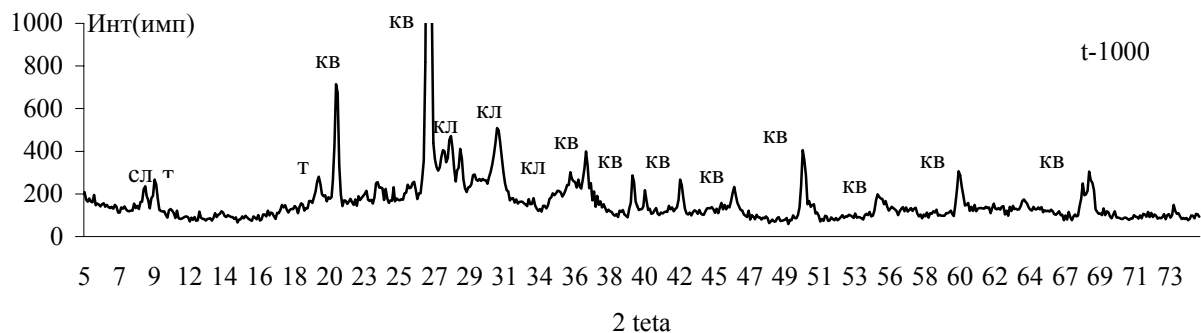
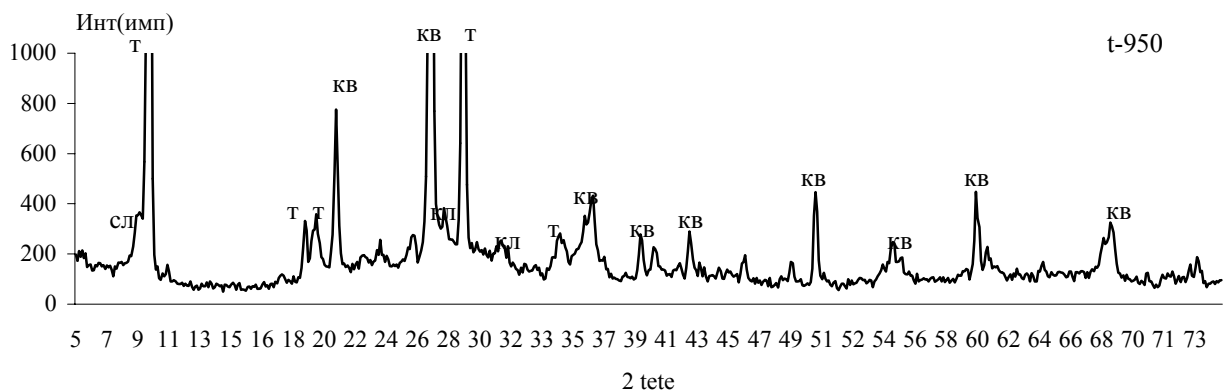


Рис. 2. Рентгенограммы керамики, содержащей 40% талько-хлорита (пр. 1) при различных температурах обжига:
 т – тальк, кв – кварц, сл – гидрослюда, кл – клиноэнстатит, пр. – протоэнстатит

содержание карбонатных минералов при более высоком содержании силикатов.

В качестве глинистого сырья использована глина Чекаловского месторождения, состоящая из кварца, гидрослюда, хлорита, полевого шпата, которая применяется на Никольском заводе (Ленинградская обл.) для производства керамической плитки (табл. 1).

Исследование опытных масс осуществлялось по общепринятой технологии. Подготовка шихты включала: сушку, измельчение, просеивание, взвешивание и перемешивание компонентов в лабораторной шаровой мельнице до остатка на сите 0,063 мм – 1,5%. После суточного вылеживания рабочая влажность масс составляла 18–20%. Для определения спекаемости и прочности из масс формовались плитки размером 50 × 50 × 8 мм.

Плитки подвергались предварительной сушке при 105 °С, а затем обжигались в лабораторной силитовой печи КО-14 при 900–1100 °С с интервалом 50 °С. Средняя скорость подъема температуры составляла 2–3 град./мин., выдержка образцов в печи при достижении необходимой температуры – 40 мин. Образцы охлаждались вместе с печью.

Физико-механические свойства плиток определялись в соответствии с ГОСТ 6141-91 «Плитки керамические облицовочные для внутренней облицовки стен».

Исследованы свойства двухкомпонентных плиточных масс, содержащих от 20 до 60% талько-хлорита и глину.

Рентгенофазовый анализ (рис. 2) показывает, что в керамических массах при 950 °С начинается перекристаллизация талька с образованием клиноэнстатита, при 1000 °С резко снижается интенсивность линий талька и повышается интенсивность линий клиноэнстатита. При 1000–1050 °С распадаются гидрослюды, содержащиеся в глинистом сырье. Некоторый рост интегральной интенсивности галло на рентгенограммах указывает на тенденцию увеличения количества стеклофазы при обжиге плиток от 950 до 1100 °С. Об этом свидетельствуют также данные по зависимости объемного веса от температуры обжига (рис. 3). При 1050–1100 °С фазовый состав плиток представлен, в основном, кварцем, клиноэнстатитом, стеклофазой. На рис. 4 представлены дифрактограммы стеклообразных составляющих (галло) керамики составов 1 и 2 (при 1100 °С) и рассчитаны их структурные характеристики (табл. 2), свидетельствующие о различном химическом составе стеклофаз. Увеличение интегральной интенсивности галло в составе 1 по сравнению с составом 2, очевидно, обусловлено как различиями химического состава, так и повышением количества стеклофазы. Это является следствием большей кислотности талько-хлорита пробы 1 (табл. 1) с более высоким содержанием силикатных минералов.

Влияние температуры обжига на свойства керамических масс исследовано на составах, содержащих 30–40% талько-хлорита.

Установлено, что при 1100 °С повышается общая усадка, что свидетельствует об улучшении спекаемости масс. Это обуславливает снижение водопоглощения и увеличение механической прочности. Таким образом, оптимальной температурой обжига плиток является 1100 °С.

Таблица 2
Структурные характеристики стеклофазы (1100 °С)

Структурные характеристики	Состав 1	Состав 2
Интегральная интенсивность (имп · град./с)	136,70 ± 0,72	77,71 ± 0,51
Центр тяжести дублета (град.)	26,02 ± 0,11	23,54 ± 0,09
Межплоскостное расстояние (Å)	3,423 ± 0,014	3,77 ± 0,01
Максимум профиля без фона	При 2Θ = 25,85° 10 ± 1 (и/с)	При 2Θ = 23,20° 8 ± 1 (и/с)
Интегральная ширина дублета (град.)	13,19 ± 1,01	9,80 ± 0,82

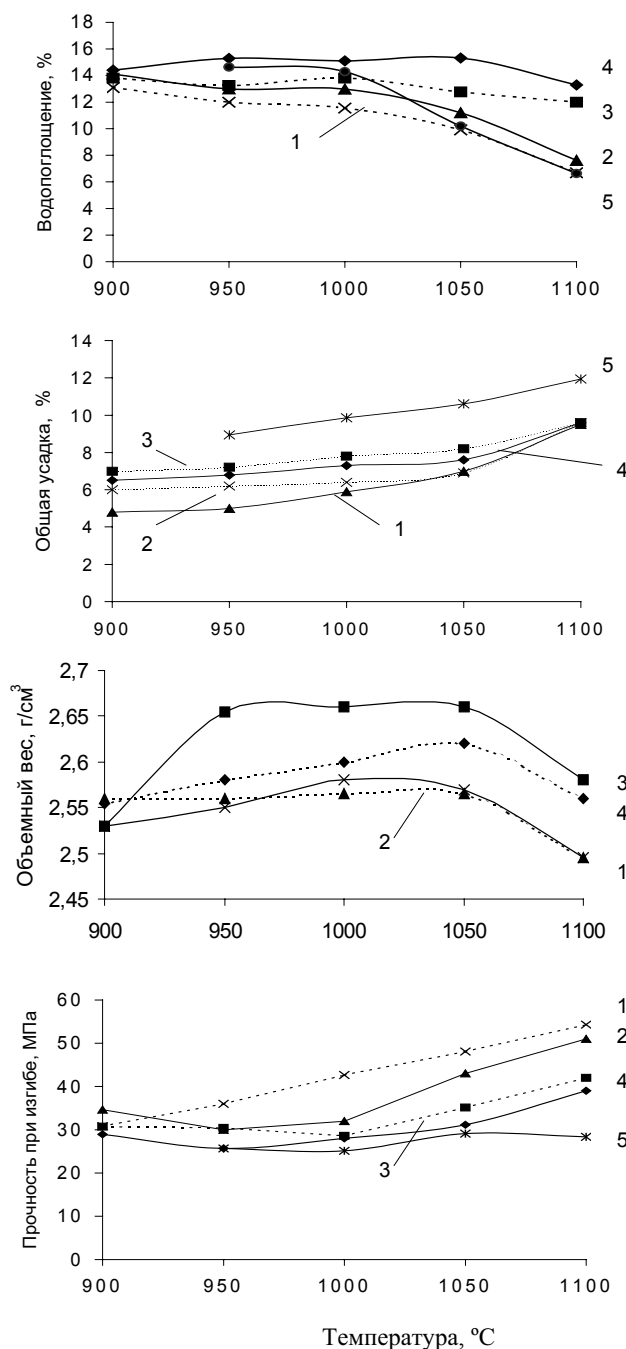


Рис. 3. Зависимость свойств плиток от температуры обжига, содержание талько-хлорита:

1 – проба 1 – 30%; 2 – проба 1 – 40%; 3 – проба 2 – 30%; 4 – проба 2 – 40%; 5 – производственная масса

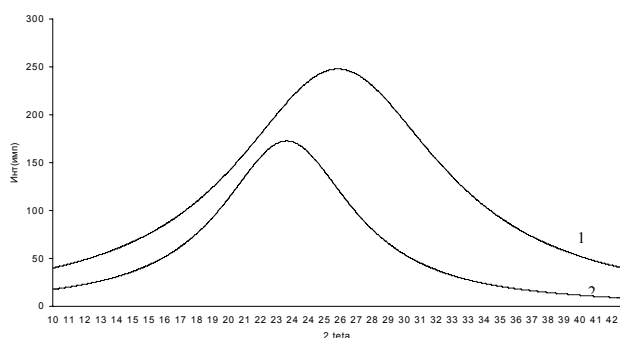


Рис. 4. Дифрактограммы стеклофазы керамики составов 1, 2 (температура обжига – 1100 °С)

При оптимальной температуре обжига повышение содержания талько-хлорита как первой, так и второй проб от 20 до 40% приводит к увеличению механической прочности и снижению усадки плиток. При дальнейшем повышении содержания талько-хлорита до 60% наблюдается снижение прочности и значительное повышение водопоглощения. Это связано с ухудшением спекаемости масс вследствие увеличения доли отошающих компонентов. На этом основании следует считать, что оптимальное количество талько-хлорита в керамической массе составляет 30–40%.

При оптимальных составах и температуре плитки с использованием пробы 1 имеют большую прочность и меньшее водопоглощение по сравнению с плитками, содержащими талько-хлорит пробы 2. Очевидно, это является следствием лучшей спекаемости за счет большего количества стеклофазы. Различий в общей усадке плиток при использовании проб 1 и 2 не наблюдается (рис. 3).

Проведено сравнение свойств плиток с талько-хлоритами и плиток из массы Никольского завода (рис. 3) следующего состава (масс. %): глина Чекаловского месторождения – 63, кварцевый песок – 17, каолин – 16, известь – 6.

Плитки с талько-хлоритом имеют более высокую прочность (в 2 раза с пробой № 1, на 40% с пробой № 2) и меньшую усадку, на 25% для обеих проб. Водопоглощение заводской плитки и плитки с талько-хлоритом пробы № 1 практически равны, с пробой № 2 – выше, но находится в пределах требования ГОСТ 6141-91 (до 16%).

Таким образом, применение талько-хлоритов в качестве отошающей добавки в керамической массе способствует повышению прочности и снижению усадки плиток по сравнению с традиционным составом, при минимальном количестве компонентов в шихте. При этом различия вещественного состава исследованных проб оказывают существенное влияние на показатели физико-механических свойств керамики.

ЛИТЕРАТУРА

А. с. 457680 СССР. МКИ. С04В 27/04. Керамическая масса / И. Ф. Проскура, Н. П. Вакарчук // Открытия. Изобретения. 1975. № 3. С. 54.
А. с. 924010 СССР. МКИ. С04В 33/00; С04В 35/16. Шихта для изготовления химически стойких изделий / Т. В. Басалкевич, Л. П. Черняк // Открытия. Изобретения. 1982. № 16. С. 106.

А. с. 1211241. СССР. МКИ. С04В 33/00. Керамическая масса для изготовления облицовочных плиток / Ф. М. Оруджев, М. А. Исмаилов, Э. В. Авалова, Т. М. Мамедов, М. Э. Эфендиев, Ф. М. Лисов // Открытия. Изобретения. 1986. № 6. С. 116.
Соколов В. И. Талько-хлоритовые сланцы Карелии и пути их комплексного использования. Петрозаводск, 1995. 128 с.