DOI:10.34031/2618-7183-2020-3-4-31-38

*Меньшикова В.К. *, кандидат технических наук, доцент,
Демина Л.Н., кандидат технических наук, доцент,
Сибирский федеральный университет, Россия*
*Ответственный автор E-mail: vi1222@mail.ru

НЕПЛАСТИЧНЫЕ СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

Аннотация: исследования некоторых ученых показывают, что самым дорогостоящим элементом при изготовлении строительной керамики являются глинистые материалы, в частности каолины. Они позволяют получить изделия с высокой прочностью, но при этом значительно повышают тугоплавкость массы. В связи с чем добавляют значительное количество плавня или увеличивают температуру обжига. Безусловно это приводит к увеличению стоимости изделий. В России запасы этих сырьевых материалов недостаточны и целесообразно искать новые нетрадиционные виды сырьевых ресурсов. Возникает необходимость корректировать компонентный состав керамических масс и использовать непластичное сырье. Примером могут служить природные волластониты или их аналоги в виде диопсида, являющиеся малоиспользуемым видом минерального сырья. В Сибирском регионе имеются несколько месторождений непластичных разновидностей сырья для производства обожженных строительных изделий. Самыми известными являются месторождения Слюдянского и Саянского районов. Авторами представлены, результаты анализа диопсидовых пород, где исследованы химический, минеральный составы и поведение образцов при нагреве. Определено отсутствие в диопсидах оксидов щелочных и щелочноземельных металлов. Содержание оксида железа в количестве 0,1% говорит о чистоте сырья. Больше половины состава занимает кремнезем, что составляет 53% и 58% в породах Бурутуйского и Саянского месторождений соответственно. Основу минерального состава образцов составляет диопсид, с присутствием кварца, кальцита, слюды и карбоната магния. Данный ассортимент минералов является традиционным во многих шихтах керамических материалов. Поэтому возможность использования диопсидовых пород в производстве строительных керамических материалов достаточно высоко.

Ключевые слова: диопсидовая порода, химический состав, комплексный термический анализ, рентгенофазовый анализ

Введение

Традиционно в производстве строительных керамических изделий участвуют пластичные глины и каолины [1-2], которые определяют высокие прочностные характеристики [3]. Тугоплавкость керамической массы с применением данного вида сырья существенно повышается. Следовательно, в шихту требуется добавление плавня или необходим обжиг при более высоких температурах до 1200°C. Такие энергоемкие технологические операции приводят к удорожанию изделия.

Новый способ замены привычного сырья на нетрадиционные виды потенциально может снизить расход энергозатрат [4] обычного метода изготовления керамических изделий, повысить их физико-механические характеристики.

В керамические строительные массы успешно вовлекаются непластичные виды сырьевых ресурсов. К ним принадлежат различные природные или искусственные продукты [5-6], снижающие пластичность глинистых составляющих и координирующие физико-механические свойства конечного продукта. Такие виды сырья могут вводиться в составы как в качестве добавки, так и в роли основного компонента. Например, в производстве керамической плитки используют кварцевый песок, маршалит, мел, мрамор, тальк, кварц-полевошпатовое сырье и т.д. Сегодня важное значение приобретает использование новых нетрадиционных для российской промышленности, видов минеральных ресурсов. Одним из таких сырьевых материалов является природный волластонит, обладающий крупнокристаллическим игольчато-волокнистым строением и широко используемый с 40-х годов за рубежом [7-10]. Положительные характеристики волластонита повторяет диопсид, который недостаточно активно привлекается в композициях керамических масс.

Методы и материалы

Диопсид – вид минерального непластичного сырья [11], который является малоизвестным для российской промышленности. Сегодня его изучение и возможности применения продолжаются. Учеными успешно изучено вовлечение диопсидовых пород в различном процентном соотношении в керамические массы

при разработке современной строительной керамики, в частности тонкой керамики и керамических плиток, высокочастотной керамики, фарфоровых [12-18], фаянсовых, майоликовых масс и др.

Диопсид отличается высокими физико-механическими характеристиками, в том числе прочностными и диэлектрическими, оказывает сопротивление воздействию кислот, солей, газов, щелочей. Его добавка в керамические массы снижает температуру обжига до 1000°C.

Минерал диопсида $\text{CaMg} [\text{Si}_2\text{O}_6]$ относится к группе пироксенов – цепочечных силикатов. Данный минерал является порообразующим и обладает формой призматичных кристаллов. По качественным показателям схож с волластонитовыми видами (табл. 1).

Таблица 1

Физические свойства диопсида

Table 1

Physical properties of diopside

Свойство	Значение
Блеск	стеклянный, матовый
Прозрачность	прозрачный, непрозрачный
Излом	неровный, раковистый
Спайность	средняя
Плотность, кг/м ³	3220-3300
Удельный вес, г/см ³	3,25-3,55
Твердость по шкале Мооса	5,5-7
Значения преломления	$n_\alpha = 1,663-1,699$
	$n_\beta = 1,671-1,705$
	$n_\gamma = 1,693-1,728$
Температура плавления, °C	1390

Цвет породы варьируется от зеленого до серого в светлых оттенках, встречаются бесцветные варианты. В зависимости от количественного содержания щелочных и щелочноземельных элементов диопсидовые породы классифицируются по цвету (табл. 2). Порода представлена коротко- и длинностолбчатыми кристаллами, радиально-лучистыми агрегатами и зернистыми массами. Наибольший размер кристаллов диопсида достигает 1 м [19].

Таблица 2

Цветные разновидности диопсидовых пород

Table 2

Color varieties of diopside rocks

Разновидность	Цвет	Оксид
виолан	пурпурно-фиолетовый	MnO
шефферит	красновато-коричневый	Mn ²⁺
хромдиопсид	ярко-зелёный	Cr ₂ O ₃ до 2%
лавровит	травяно-зелёный	V ₂ O ₅ до 2,5%
салит	жёлто-зелёный	Fe ²⁺
	золотисто-жёлтый	Fe ³⁺
джефферсонит	тёмно-зелёный	MnO до 10%
	чёрно-бурый	ZnO 4-10%

Распространение диопсидовых руд наблюдается как за рубежом (Индия, США, Австралия, Италия, Пакистан), так и в России (Алтай, Прибайкалье [20], Саяны, Свердловская и Мурманская области).

В работе были изучены и приведены сравнительные данные диопсидовых пород Слюдянского кристаллического комплекса и диопсидсодержащей породы Саянского месторождения.

Бурутуйское месторождение диопсидовых пород расположено в Южном Прибайкалье Иркутской области в 8 км к югу от 17-го км шоссе Култук-Монды на водоразделе рек Бурутуй и Большая Быстрая. На объекте проведены разведочные горные работы, с 1991 года начаты добыча руды. На сегодняшний день месторождение является основным по выпуску кварц-диопсидовых пород, относимых к слюдянской серии архейского возраста и отличается наименьшим отсутствием примесных оксидов, что обуславливает белизну бурутуйского диопсида в породе, что заметно отличает его от обычных зеленых железистых диопсидов.

Месторождение Саянской диопсидсодержащей породы расположено на территории Хакасии в 70 км от г. Абакана. Контактново-реакционные породы, содержащие диопсид, вскрыты одни шурфом. В основном они представлены белыми форстеритсодержащими мраморами и сероватыми диопсидовыми и гроссуляр-диопсидовыми скарнами. Диопсид встречается в виде мелких зерен от 0,5 мм до 1 мм и часто крупных камневидных овальных или линзовидных обособлений размеров от 10 см до 16 см.

Количественный и химический анализ диопсидовых пород проведен на приборе SRS-303. В качестве метода выбран рентгеноспектральный флуоресцентный аналитический метод.

Минеральный состав образцов сырья определялся с помощью качественного рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М. Использовались рентгеновские трубки БСВ-24 с CuK_α излучением ($2\theta = 10-90$ град). Скорость съемки 2-4 град/мин, напряжение анод-катод 30-40 кВ, анодный ток 15-25 мА. Рентгеновские дифрактограммы прочитывались путем изучения справочных таблиц Я.Л. Гиллера [21].

Дифференциально-термический и термогравиметрический методы анализа диопсидового концентрата выполнялись на ДСК – калориметре STA 449C Jupiter. ДТА и ДТГ диопсидовых пород исследовались на установке ДСК – калориметре Du Pont – 1090. Нагрев образцов проводился до температуры 1100°C со скоростью 10°C/мин.

Результаты и обсуждения

Исследование химического состава (рис. 1) проб диопсидовых пород показало, что оксиды щелочных и щелочноземельных металлов натрия, калия, магния, кальция, а также оксиды Fe и Ti присутствуют в небольшом количестве. За счет отсутствия оксида железа образцы характеризуются как безжелезистые и абсолютно чистые.

Рис. 1. Химический состав исследуемых пород
Fig. 1. Chemical composition of the studied rocks

CaO и MgO являются хорошими плавнями при температуре 1000°C. В образцах их наличие минимально, оно составляет 23% и 13% для Саянского и 26% и 23% для Бурутуйского диопсидов. Повышенное и основное содержание кремнезема подтверждает литературные данные о непластичности сырья.

Рентгенофазовый анализ (рис. 2-3) показал, что исследуемое сырье Бурутуйского и Саянского месторождений [22-23] преимущественно содержат диопсид. Также наблюдаются линии интенсивности кварца и кальцита. В диопсидовой породе Иркутской области обнаружена слюда, а в породе Саян – карбонат магния. Примеси, содержащиеся в породах, являются естественными плавнями. В связи с чем при изготовлении изделий строительной керамики появляется вероятность снижения температуры спекания.

Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма диопсидовой породы Бурутуйского месторождения
Fig. 2. X-ray diffraction pattern of diopside rock of Burutuysk field

Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма диопсидовой породы Саянского месторождения
Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the diopside rock of the Sayan field

На кривой ДТА (рис. 4) образца Бурутуйского месторождения наблюдаются слабые термические эффекты. Они подтверждают выводы химического анализа и рентгеноструктурного исследования о присутствии в породе небольших величинах примесей, а значит о чистоте сырья. Пик при температуре 93,3°С говорит о удалении адсорбированной воды.

Рис. 4. Термограмма диопсидовой породы Бурутуйского месторождения
Fig. 4. Thermogram of diopside rock of Burutuysk field

Термограмма диопсида Саянского месторождения (рис. 5) показывает три эндоэффекта. Один из них относится к потере адсорбционной воды (96,7°C). При температурах 641,4°C и 810,7°C происходит распад карбонатов магния и кальция с образованием оксидов кальция и углерода соответственно. Они помогают сформировать жидкую фазу и при взаимосвязи с другими оксидами образуют новые минералы.

Рис. 5. Термограмма диопсидовой породы Саянского месторождения
Fig. 5. Thermogram of the diopside rock of the Sayan field

Выводы

Итак, минимальное содержание в породах различных примесей дает возможность их применения при изготовлении строительной керамики как основной или дополнительный элемент в керамической массе. Отсутствие оксидов железа позволяет получать керамические пигменты.

Таблица 3

Результаты исследований диопсидовых пород

Table 3

Results of research on diopside rocks

Показатель	Диопсидовая порода Буру- туйского месторождения	Диопсидовая порода Саянско- го месторождения
Содержание SiO ₂ , %	53,4	57,8
Содержание железистых примесей, %	0,1	0,09
Содержание минералов	диопсид, кальцит, слюда, кварц	диопсид, кальцит, кварц, кар- бонат магния

Таким образом, изучение диопсидовых пород Бурутуйского и Саянского месторождений (табл. 3), их химико-минералогический состав, поведение при нагреве свидетельствует о возможности их использования в композициях составов керамических масс, что предопределяет высокие прочностные характеристики, малую усадку изделий строительной керамики.

Литература

1. Августинник А.И. Керамика. Ленинград. Стройиздат, 1975. 591 с.
2. Солодкий Н.Ф., Шамриков А.С., Погребенков В.М. Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности. Справочное пособие / Под ред. проф. Г.Н. Масленниковой. Томск: Изд-во ТПУ, 2009. 332 с.
3. Меньшикова В.К., Демина Л.Н. Потребительские свойства керамической плитки // Проблемы развития рынка товаров и услуг: перспективы и возможности субъектов РФ: Материалы V Всерос. науч.-практ. конф. с международным участием. Сибирский федеральный университет. Торгово-экономический институт. 2019. С. 493 – 494.
4. Захаров А.И. и др. Совершенствование энергоэффективности производства керамической плитки: сравнительный анализ отечественного и зарубежного опыта // Строительные материалы. 2013. № 8. С. 41 – 43.
5. Fahrenberd U., Horkort D. Synthetisches Wollastonit // J. Am. Ceram. 1966. № 4. P. 4.
6. Kurczyk H.G. Diopsid and Wollastonit – synthetische Rohstoffe fur die Keramik. 11. Anwendung von synthetischen Erdalkalisilicaten in keramischen Massen // Ber. Deutsche Keram. Ges. 1978. Vol. 55. № 5. P. 262 – 265.
7. Ladoo R.B. Wollastonite – A New Industrial Mineral // Engineering and Mining J. November 1950.
8. Rieger Konrad C. Wollastonite // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1991–70. № 5. P. 888.
9. Wollastonite. USA dominantes both production and consumption // Ind. Min. 1975. № 94. P. 15 – 17, 19, 21 – 23, 29.
10. Sainamthip P., Reed I.S. Fast Fired Wall File Bodies Containing Wollastonite // American Ceramic Society Bulletin. 1987. Vol. 66. № 12. P. 1726 – 1730.
11. Верещагин В.И. и др. Безжелезистые диопсидовые породы – новый вид минерального сырья // Докл. А.Н. СССР. 1988. № 6. С. 1434 – 1437.
12. Верещагин В.И., Могилевская Н.В. Перспективы развития промышленности тонкой и строительной керамики // Региональные производители: их место на современном рынке товаров и услуг: Материалы 3 Межрегион. науч.-практ. конф. Красноярск, 2007. С. 7 – 9.
13. Верещагин В.И., Могилевская Н.В., Горбачев Д.В. Фарфор низкотемпературного обжига с добавками диопсида и маршалита // Стекло и керамика. 2012. № 12. С. 12 – 16.
14. Верещагин В.И., Меньшикова В.К. Облицовочная строительная керамика на основе диопсида // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета RU-ToGUA. 2011. № 3. С. 145 – 152.
15. Позняк А.И., Левицкий И.А., Баранцева С.Е. Получение плиток для внутренней облицовки стен на основе местного сырья // Стекло и керамика. 2012. № 3. С. 3 – 7.
16. Vereshchagin V.I., Buruchenko A.E., Menshikova V.K., Mogilevskaya N.V. Ceramic materials based on diopside // Glass and Ceramics. 2011. Tom 67. № 11-12. С. 343 – 346.

17. Джусупова М.А., Жанузакова У.Ш. Разработка составов керамической плитки из местного сырья // Вестник КГУСТА. 2011. № 3. С. 42 – 47.
18. Васильев С.П., Дугов Г.М., Резницкий Л.З. Южное Прибайкалье – крупная сырьевая база волластонитовых и диопсидовых пород // Перспективы использования диопсидового и волластонитового сырья Южного Прибайкалья. Иркутск. 1987. С. 12 – 21.
19. Буканов В.В. Цветные камни: Энциклопедия. Санкт-Петербург. 2008. 416 с.
20. Гиллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. Москва. Недра, 1966. 180 с.
21. Шильцина А.Д., Верещагин В.И. Спекание, фазообразование и свойства керамических плиток с применением диопсидового и глинистого сырья Хакасии // Стекло и керамика. 2000. № 3. С. 13 – 16.
22. Строительная керамика на основе композиций глинистого и диопсидового сырья: автореф. дис. ... на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. Томск, 2012. 21 с.
23. Верещагин В.И., Бурученко А.Е., Меньшикова В.К. Безусадочный облицовочный керамический материал на основе диопсидового сырья // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 1-1.

References

1. Avgustinnik A.I. Keramika. Leningrad. Strojizdat, 1975. 591 p. (rus.)
2. Solodkij N.F., SHamrikov A.S., Pogrebenkov V.M. Mineral'no-syr'evaya baza Urala dlya keramicheskoy, ognepurnoy i stekol'noj promyshlennosti. Spravochnoe posobie. Pod red. prof. G.N. Maslennikovoj. Tomsk: Izd-vo TPU, 2009. 332 p. (rus.)
3. Men'shikova V.K., Demina L.N. Potrebitel'skie svoystva keramicheskoy plitki. Problemy razvitiya rynka tovarov i uslug: perspektivy i vozmozhnosti sub"ektiv RF: Materialy V Vseros. nauch.-prakt. konf. s mezhdunarodnym uchastiem. Sibirskij federal'nyj universitet. Torgovo-ekonomicheskij institut. 2019. P. 493 – 494. (rus.)
4. Zaharov A.I. i dr. Sovershenstvovanie energoeffektivnosti proizvodstva keramicheskoy plitki: sravnitel'nyj analiz otechestvennogo i zarubezhnogo opyta. Stroitel'nye materialy. 2013. 8. P. 41 – 43. (rus.)
5. Fahrenberd U., Horkort D. Synthetisches Wollastonit. J. Am. Ceram. 1966. 4. P. 4.
6. Kurczyk H.G. Diopsid and Wollastonit – synthetische Rohstoffe fur die Keramik. 11. Anwendung von synthetischen Erdalkalisilicaten in keramischen Massen. Ber. Deutsche Keram. Ges. 1978. 55 (5). P. 262 – 265.
7. Ladoo R.B. Wollastonite – A New Industrial Mineral. Engineering and Mining J. November 1950.
8. Rieger Konrad C. Wollastonite. Amer. Ceram. Soc. Bull-1991–70. 5. P. 888.
9. Wollastonite. USA dominantes both production and consumption. Ind.Min. 1975. 94. P. 15 – 17, 19, 21 – 23, 29.
10. Sainamthip P., Reed I.S. Fast Fired Wall Tile Bodies Containing Wollastonite. American Ceramic Society Bulletin. 1987. 66 (12). P. 1726 – 1730.
11. Vereshchagin V.I. i dr. Bezzhelezistye diopsidovye породы – novyj vid mineral'nogosyr'ya. Dokl. A.N. SSSR. 1988. 6. P. 1434 – 1437. (rus.)
12. Vereshchagin V.I., Mogilevskaya N.V. Perspektivy razvitiya promyshlennosti tonkoj i stroitel'noj keramiki. Regional'nye proizvoditeli: ih mesto na sovremennom rynke tovarov i uslug: Materialy 3 Mezhhregion. nauch.-prakt. konf. Krasnoyarsk, 2007. P. 7 – 9. (rus.)
13. Vereshchagin V.I., Mogilevskaya N.V., Gorbachev D.V. Farfor nizkoterperaturnogo obzhiga s dobavkami diopsida i marshalit. Steklo i keramika. 2012. 12. P. 12 – 16. (rus.)
14. Vereshchagin V.I., Men'shikova V.K. Oblicovochная stroitel'naya keramika na osnove diopsida. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta RU-ToGUA. 2011. 3. P. 145 – 152. (rus.)
15. Poznyak A.I., Levickij I.A., Baranceva S.E. Poluchenie plitok dlya vnutrennej oblicovki sten na osnove mestnogo syr'ya. Steklo i keramika. 2012. 3. P. 3 – 7. (rus.)
16. Vereshchagin V.I., Buruchenko A.E., Menshikova V.K., Mogilevskaya N.V. Ceramic materials based on diopside. Glass and Ceramics. 2011. 67 (11-12). P. 343 – 346.
17. Dzhusupova M.A., Zhanuzakova U.SH. Razrabotka sostavov keramicheskoy plitki iz mestnogo syr'ya. Vestnik KGUSTA. 2011. 3. P. 42 – 47. (rus.)
18. Vasil'ev S.P., Dugov G.M., Reznickij L.Z. YUzhnoe Pribajkal'e – krupnaya syr'evaya baza volla-stonitovyh i diopsidovyh porod. Perspektivy ispol'zovaniya diopsidovogo i volla-stonitovogo syr'ya YUzhnogo Pribajkal'ya. Irkutsk. 1987. P. 12 – 21. (rus.)
19. Bukanov V.V. Cvetnye kamni: Enciklopediya. Sankt-Peterburg. 2008. 416 p. (rus.)
20. Giller YA.L. Tablicy mezhploskostnyh rasstoyanij. Moskva. Nedra, 1966. 180 p. (rus.)
21. SHil'cina A.D., Vereshchagin V.I. Spekanie, fazoobrazovanie i svoystva keramicheskikh plitok s primeneniem diopsidovogo i glinistogo syr'ya Hakasii. Steklo i keramika. 2000. № 3. P. 13 – 16. (rus.)

22. Stroitel'naya keramika na osnove kompozicij glinistogo i diopsidovogo syr'ya: avtoref. dis. ... na soisk. uchen. step. kand. tekhn. nauk. Tomsk, 2012. 21 p. (rus.)

23. Vereshchagin V.I., Buruchenko A.E., Men'shikova V.K. Bezusadochnyj oblicovochnyj keramicheskij material na osnove diopsidovogo syr'ya. Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya. 2015. 1-1. (rus.)

*Menshikova V.K. *, Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Demina L.N., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Siberian Federal University, Russia*

*Corresponding author E-mail: vi1222@mail.ru

NON-PLASTIC RAW MATERIALS FOR THE PRODUCTION OF CONSTRUCTION CERAMICS

Abstract: research by some scientists shows that the most expensive element in the manufacture of construction ceramics are clay materials, in particular kaolins. They allow getting products with high strength, but at the same time increase significantly the mass refractoriness. In this connection, a significant amount of melt is added or the firing temperature is increased. Of course, this leads to an increase in the cost of products. In Russia, the reserves of these raw materials are insufficient and it is advisable to look for new non-traditional types of raw materials. There is a need to adjust the component composition of ceramic masses and use non-plastic raw materials. An example is natural wollastonites or their analogues in the form of diopside, which are a little-used type of mineral raw material. In the Siberian region, there are several deposits of non-plastic varieties of raw materials for the production of fired construction products. The most famous are the deposits of the Slyudyansky and Sayan districts. The authors present the results of analysis of diopside rocks, where the chemical, mineral compositions and behavior of samples under heating are studied. The absence of alkali and alkaline earth metal oxides in diopsides was determined. The content of iron oxide in the amount of 0.1% indicates the purity of the raw material. More than half of the composition is occupied by silica, which is 53% and 58% in the rocks of the Burutuysky and Sayan deposits, respectively. The basis of the mineral composition of the samples is diopside, with the presence of quartz, calcite, mica and magnesium carbonate. This range of minerals is traditional in many charges of ceramic materials. Therefore, the possibility of using diopside rocks in the production of building ceramic materials is quite high.

Keywords: diopside rock, chemical composition, complex thermal analysis, x-ray phase analysis

Для цитирования: Меньшикова В.К., Демина Л.Н. Непластичные сырьевые материалы для производства строительной керамики // Строительные материалы и изделия. 2020. Том 3. № 4. С. 31 – 38. DOI:10.34031/2618-7183-2020-3-4-31-38

For citation: Menshikova V.K., Demina L.N. Non-plastic raw materials for the production of construction ceramics. Construction Materials and Products. 2020. 3 (4). P. 31 – 38. DOI:10.34031/2618-7183-2020-3-4-31-39

Поступила в редакцию 28 мая 2020 г.

Принята в доработанном виде 18 июля 2020 г.

Одобрена для публикации 2 августа 2020 г.

Received: May 28, 2020.

Revised: July 18, 2020.

Accepted: August 2, 2020.