

УДК 691.434.3

Студ. В. Н. Ничипор

Науч. рук. асс., к.т.н. А. И. Позняк

(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАОЛИНИТ-ПИРОФИЛЛИТОВЫХ ПОРОД ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ САНИТАРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Пирофиллит это уникальный по своим физико-химическим свойствам минерал, который имеет высокую температуру плавления (1740°С), химически стоек, обладает низким коэффициентом термического расширения и высокой теплоемкостью, имеет хорошие диэлектрические свойства. В этой связи минерал имеет техническое назначение в керамической и огнеупорной промышленности, в радиоэлектронике, в изготовлении высококачественных изоляторов, в качестве наполнителей бумаги, пластмасс, резины, инсектицидов.

Пирофиллитовая минерализация в Беларуси связана с песчано-глинистыми отложениями (каолиновая толща) бобриковского горизонта визейского яруса нижнего карбона. В площадном отношении пирофиллитсодержащие отложения каолиновой толщи распространены вдоль южного борта Припятского прогиба по границе с Украинским кристаллическим щитом и образуют обширную субширотную зону пирофиллит-каолинитовой минерализации от сел Боровое – Данилевичи Лельчицкого района на западе и далее на восток до г. Наровля Гомельской области. Наиболее перспективным является Лельчицкий участок, расположенный на юго-западе Гомельской области в Лельчицком районе. Пирофиллит-каолинитовые породы имеют пластовую или пластово-линзовидную форму залегания и образуют в пределах продуктивной толщи от одного до восьми пластов среди песчано-алевритовых отложений. Глубины залегания составляют от 80 до 350 и более метров. Мощность отдельных пластов составляет 0,3-5,2 м, суммарная мощность пластов по скважинам изменяется от 1,4 до 10,7 м, в среднем составляет 8,7 м. Подсчет ресурсов составил около 4 млрд. на руду и 1 млрд. тонн на чистый пирофиллит.

Целью работы является разработка составов масс для получения санитарных керамических изделий с использованием каолинит-пирофиллитовых пород. Актуальность проведения исследований обусловлена необходимостью вовлечения в производство местных сырьевых ресурсов взамен импортируемых. К наиболее перспективным материалам в производстве санитарной керамики относится каолинит-пирофиллитовые породы.

В качестве исходных компонентов при синтезе образцов изделий выбраны следующие компоненты: огнеупорная глина марки Гранитик-Веско (Украина), глина марки Штефан-Шмидт (Германия), каолин просяновский марки КС-1(Украина), кварцевый песок марки ВС-050-1 Гомельского ГОКа, полевои шпат вишневогорский марки ПШС-0,02-21 (Россия), пиррофиллит-каолинитовая порода (Гомельская область, Лельчицкий район), химический состав которых приведен в таблице.

Таблица. Усредненный химический состав сырьевых компонентов

Компонент	Содержание оксидов, %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	TiO ₂	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ППП
Глина Штефан-Шмидт	58,27	28,62	–	–	0,15	1,57	0,21	2,13	0,02	9,03
Глина Гранитик-Веско	68,71	23,73	1,05	–	0,06	–	1,27	1,77	0,43	2,98
Каолин	49,3	38,5	1,07	–	0,16	0,2	0,07	0,5	–	10,2
Полевой шпат	60,15	21,82	0,28	–	0,68	–	0,48	7,85	7,71	1,03
Кварцевый песок	99,1	–	0,06	–	–	–	–	–	–	0,84
Пиррофиллит-каолинитовая порода	73,8	23,62	–	1,02	–	1,56	–	–	–	–

Исследуемые пиррофиллит-каолинитовые пробы представлены Al₂O₃ 26,14–32,26 % и SiO₂ 63,11–72,79 %; в небольших количествах присутствуют оксиды TiO₂ 1,07–1,92 %; содержание оксидов железа в пересчете на FeO составляет 1,99–2,80 % и K₂O в количестве, не превышающем 0,76 %. Рентгеноструктурным анализом фиксируются рефлексы 9,11–9,12Å; 3,06Å, что также подтверждает наличие пиррофиллита петрографическими исследованиями.

Значения водопоглощения образцов санитарных керамических изделий, обожженных при температуре 1200°C, составляют 4,8–7,7 %, закономерно снижаясь с повышением температуры до 1220°C – 1,5–4,5 %. Показатели открытой пористости образцов находятся в следующих пределах: для изделий, обожженных при 1200°C их значения составляют 14,8–20,8%, при температуре обжига 1220°C значения снижаются до 5,0–11,1%. Значения водопоглощения незначительно возрастают с увеличением содержания породы, введенной взамен каолина. Это связано с присутствием кварца в составе породы. Как известно, спекание санитарных керамических изделий осуществляется по жидкофазному механизму. Термодинамическим условием эффек-

тивного жидкофазного спекания является стремление многокомпонентной системы к минимуму свободной поверхностной энергии. В присутствии жидкой фазы при определенных условиях облегчается развитие сил сцепления между отдельными частицами порошка и формируется малопористая структура. При жидкофазном спекании в порошковом теле возникает своего рода капиллярная система (размеры частиц порошка соизмеримы с поперечными размерами поровых каналов), состоящая из твердой, жидкой и газообразной фаз.

Появление жидкой фазы при нагревании связано с расплавлением более легкоплавких компонентов спекаемого материала (преимущественно полевого шпата), а также с «контактным» плавлением, когда жидкая фаза возникает при температуре, более низкой, чем температура плавления указанных составляющих порошкового тела. При этом механизм спекания с участием жидкой фазы зависит от характера диаграммы состояния соответствующей системы компонентов. На основе химического состава сырьевых композиций спекание образцов протекает в системе $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--}(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$. Содержание оксидов щелочных металлов практически не изменяется в составах масс, в связи с этим количество и скорость образования жидкой фазы определяется содержанием оксидов кремния и алюминия. При введении породы суммарное содержание кварца увеличивается, что снижает спекаемость массы и, соответственно, приводит к повышению водопоглощения синтезированных образцов. С повышением температуры обжига значения водопоглощения существенно снижаются, что обусловлено увеличением количества расплава в структуре черепка.

При повышении температуры до $1200\text{--}1220^\circ\text{C}$ количество жидкой фазы заметно увеличивается в результате ее взаимодействия с ранее образовавшимися метакаолинитом, первичным муллитом и аморфным кремнеземом. В результате чего в материале наблюдается непрерывное увеличение содержания муллита. Это обусловлено, с одной стороны, увеличением числа и размеров кристаллов первичного муллита, а с другой, пересыщением жидкой фазы, приводящим к частичной кристаллизации из нее вторичного муллита. Кроме того, в том же температурном интервале продолжается растворение зерен кварца. К моменту завершения обжига материал состоит из жидкой фазы (образующей при охлаждении стекловидную фазу), муллита, остатков нерастворившихся зерен кварца и пор. При введении породы химический состав черепка изменяется в сторону увеличения содержания SiO_2 и снижения Al_2O_3 . Это приводит к уменьшению количества муллита, поскольку стехиометрически для образования муллита благоприятным является повышение содержания оксида алюминия.