

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 666.321–033.6/.7(476)(043.3)

**Сергиевич
Ольга Александровна**

**КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАОЛИНОВ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ И КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
С ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук
по специальности 05.17.11 – технология силикатных
и тугоплавких неметаллических материалов

Минск 2017

Научная работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» на кафедре технологии стекла и керамики.

Научные руководители: **Дятлова Евгения Михайловна**, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»;

Малиновский Григорий Николаевич, доктор технических наук.

Официальные оппоненты: **Кузьменков Михаил Иванович**, доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии вяжущих материалов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»;

Матрунчик Юлия Владимировна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории полимерсодержащих дисперсных систем государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси».

Оппонирующая организация: Белорусский национальный технический университет.

Защита состоится 14 марта 2017 г. в 11⁰⁰ на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.02 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет», 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, аудитория 240, корпус 4, e-mail: keramika@belstu.by, тел. (8–017) 226–00–39.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан 23 января 2017 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций
доктор технических наук

А. Э. Левданский

ВВЕДЕНИЕ

Проблемы обеспечения промышленности строительных материалов собственным каолиновым сырьем и освоения перспективных технологий по переработке природных каолинов белорусских месторождений весьма актуальны. В настоящее время особая роль отводится использованию отечественного минерального сырья для получения керамических материалов различного назначения, что существенно влияет на себестоимость изделий, а также позволяет решать вопросы ресурсосбережения и импортозамещения.

Благодаря уникальному химико-минеральному составу, обеспечивающему требуемые эксплуатационные свойства и высокое качество продукции, каолиновое сырье является незаменимым компонентом для получения строительных и огнеупорных керамических изделий. На территории Беларуси выявлено два крупных месторождения каолинов («Ситница» Брестской обл. и «Дедовка» Гомельской обл.), два менее мощных («Люденевичи» и «Березина» Брестской обл.) и несколько проявлений («Скрипицкое», «Глушковичи», «Селище» Брестской обл.).

Проведение комплекса исследований каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка» позволит внести вклад в решение проблемы расширения сырьевой базы Республики Беларусь для керамической отрасли, а также получить новые научные сведения о структурных и кристаллохимических особенностях, физико-химических, технологических, термомеханических и деформационных свойствах природных и обогащенных каолинов данных месторождений. Использование каолинов Республики Беларусь взамен зарубежных аналогов при получении керамических изделий с требуемым комплексом физико-химических свойств для строительных объектов и тепло-технических установок позволит реализовать импортозамещающее производство экологически безопасной керамической продукции.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа содержит научно обоснованные результаты теоретических и экспериментальных исследований в области комплексного изучения структурных особенностей и свойств каолинов белорусских месторождений, повышения кондиционности с установлением оптимального метода их обогащения, а также возможности использования в производстве керамических огнеупорных материалов и изделий строительного назначения.

Связь работы с научными программами (проектами), темами

Тема диссертационной работы соответствует приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных исследований РБ на 2011–2015 гг., научному направлению кафедры технологии стекла и керамики БГТУ. Работа выполнялась в рамках следующих НИР: «Комплексное исследование каолинов Республики Беларусь,

обоснование методов обогащения, разработка составов и технологии получения на их основе керамических строительных и огнеупорных материалов и изделий» (ГБ 11–164), номер государственной регистрации 20111579, срок выполнения – 03.01.2011–31.12.2013; «Разработка ресурсосберегающей технологии получения алюмосиликатных огнеупоров на основе природных и обогащенных каолинов Республики Беларусь для теплотехнических установок в производстве строительных материалов» (ГБ 14–170), номер государственной регистрации 20141328, срок выполнения – 02.01.2014–31.12.2015.

Цель и задачи исследования

Целью работы является выявление структурных и кристаллохимических особенностей, физико-химических и технологических свойств природных каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка» Республики Беларусь; установление возможности их обогащения различными методами с определением структуры и свойств обогащенных продуктов; использование природных и обогащенных белорусских каолинов для получения огнеупорных материалов и керамических плиток для полов; опытно-промышленная апробация рекомендуемых составов керамических масс с разработкой технологических параметров получения указанных видов изделий с требуемыми эксплуатационными характеристиками.

Цель работы обусловила постановку и решение следующих задач:

– комплексное исследование первичных каолинов «Ситница» и «Дедовка» для установления химического, минерального, гранулометрического состава и структуры во взаимосвязи с их физико-химическими, технологическими, термомеханическими и деформационными характеристиками;

– исследование влияния различных способов и параметров процесса обогащения природных каолинов на их химический, минеральный состав и свойства, выбор рационального метода и оптимальных параметров обогащения, обеспечивающих достаточную степень повышения кондиционности сырья и расширение области их использования;

– выявление особенностей фазообразования и формирования структуры при синтезе алюмосиликатных шамотных и полукислых огнеупоров с использованием природного и обогащенного каолина месторождения «Ситница» и керамических плиток для полов с применением природных каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка», обеспечивающих эксплуатационные характеристики разработанных материалов согласно требованиям государственных стандартов;

– разработка технологических параметров получения керамических плиток для полов и огнеупорных изделий с использованием каолинов месторождений Республики Беларусь, а также изготовление их опытно-промышленных партий в производственных условиях.

Объектом исследования являются природные и обогащенные каолины месторождений «Ситница» и «Дедовка», а также керамические массы с их использованием,

применяемые для изготовления алюмосиликатных шамотных и полукислых огнеупоров и керамических плиток для полов.

Предмет исследования – химико-минеральный состав, структурные особенности и технологические характеристики ранее не применяемых в качестве сырьевых материалов каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка» в природном и обогащенном состоянии; физико-химические свойства и фазовый состав синтезированных керамических огнеупорных материалов и керамических плиток для полов с использованием отечественных каолинов; технологические параметры их получения.

Научная новизна

Научная новизна заключается в получении новых научных сведений о первичных каолинах «Ситница» и «Дедовка», установлении особенностей их структуры, физико-химических, технологических, термомеханических и деформационных характеристик, а также взаимосвязи химико-минерального и гранулометрического составов природных первичных каолинов, определяющей фракционный состав основных и примесных минеральных фаз, присутствие соединений железа в тонкодисперсных фракциях глинообразующих минералов, что подтверждает возможное изоморфное замещение ионов алюминия ионами железа в октаэдрическом слое каолинита.

Установленная взаимосвязь «структура – фазовый состав – химический состав – гранулометрия» для природных каолинов Республики Беларусь позволила обеспечить в процессе их обогащения максимальный выход глинообразующих минералов и определить концентрационные, технологические параметры получения керамических материалов с применением обогащенного и природного каолинового сырья – алюмосиликатных шамотных и полукислых огнеупоров и керамических плиток для полов с физико-химическими и эксплуатационными свойствами, соответствующими требованиям ГОСТ 28874–2004, ГОСТ 390–96, ГОСТ 6787–2001 и СТБ EN 14411–2009.

Положения, выносимые на защиту

1. Установленная взаимосвязь химико-минерального и гранулометрического состава природных первичных каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка», определяющая фракционный состав основных и примесных минеральных фаз и присутствие соединений железа в тонкодисперсных фракциях глинообразующих минералов, подтверждающая возможное изоморфное замещение ионов алюминия ионами железа в октаэдрическом слое каолинита.

2. Структурные характеристики каолинов Республики Беларусь, свидетельствующие о несовершенстве их кристаллических структур, расчетные химические формулы каолинитового минерала, устанавливающие возможное присутствие примесных катионов магния, железа (III), титана в его структуре и избыток кремния, связанный с незначительной примесью кремнезема.

3. Особенности процессов обогащения белорусских каолинов различными способами, позволившими при использовании гидравлической ситовой обработки обеспечить максимальный выход обогащенного каолинового продукта, представленного практически полностью глинообразующими каолиновыми минералами, для месторождения «Ситница» до 32,5 мас. % и «Дедовка» – 40 мас. %.

4. Выявленные закономерности изменения термомеханических, деформационных и физико-химических характеристик каолинов белорусских месторождений в природном и обогащенном состоянии в процессе термообработки, зависящие от их химического и минерального состава, гранулометрии и подтверждающие целесообразность их использования для получения керамических огнеупорных материалов и изделий строительного назначения.

5. Разработанные составы с использованием в качестве компонента сырьевой композиции природного и обогащенного каолина «Ситница» и результаты опытно-промышленной апробации алюмосиликатных шамотных огнеупоров групп FC 30, FC 35 и низкоглиноземистых полуокислых группы LF 10; составы масс керамических плиток для полов, включающие природные каолины месторождений «Ситница» и «Дедовка».

Личный вклад соискателя ученой степени

Диссертационная работа представляет собой самостоятельный труд соискателя. Личный вклад соискателя заключается: в непосредственном участии в постановке целей и решении задач исследования; в критическом анализе теоретических и экспериментальных данных литературы и патентных источников; в проведении комплексного исследования каолинового сырья и синтеза материалов на его основе, изучении их свойств, структуры и фазового состава; в графической, табличной и математической обработке экспериментальных данных с их научной интерпретацией; в осуществлении промышленной апробации разработанных составов сырьевых композиций с использованием природных и обогащенных каолинов белорусских месторождений и технологических параметров для изготовления алюмосиликатных огнеупорных изделий и керамических плиток для полов; в составлении технологического регламента на производство огнеупорного припаса на основе каолина «Ситница».

Соавторами опубликованных работ соискателя являются сотрудники кафедры технологии стекла и керамики БГТУ, Государственного предприятия «Институт НИИСМ» и ОАО «Керамин», вклад которых состоял в частичном выполнении экспериментальных исследований, обсуждении и обобщении научных выводов, апробации полученных результатов.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов

Результаты диссертационной работы представлены и обсуждены на следующих научно-технических конференциях: 64-й региональной научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием (Ярославль, 2011 г.); IX Международной научно-технической кон-

ференции «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии» (Гродно, 2011 г.); Международной научно-технической конференции «Технология – 2012» (Северодонецк, 2012 г.); Международной научно-технической конференции молодых ученых «Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности» (Могилев, 2012 г.); III Всероссийской интернет-конференции «Грани науки – 2014» (Казань, 2014 г.); 13-й Международной научно-технической конференции «Наука – образованию, производству, экономике» (Минск, 2015 г.); 79-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов «Химическая технология и техника» (Минск, 2015 г.); Международной научно-технической конференции молодых ученых «Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности» (Могилев, 2015 г.); I Евразийском горно-геологическом форуме «Актуальные проблемы геологии, геохимии и геофизики» (Минск, 2016 г.); 6-й Международной научно-технической конференции «Переработка минерального сырья. Инновационные технологии и оборудование» (Минск, 2016 г.).

Опубликование результатов диссертации

По результатам исследований опубликовано 22 научные работы, в том числе 9 статей в журналах, материалы 5 конференций, тезисы 4 докладов, получено 3 патента на изобретения Республики Беларусь. Объем публикаций в рецензируемых журналах составляет 4,51 авторского листа, общий объем публикаций составляет 5,71 авторского листа.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из перечня условных обозначений, введения, общей характеристики работы, семи глав, заключения, библиографического списка и приложений. Полный объем диссертации составляет 187 страниц. Работа содержит 119 страниц машинописного текста, 39 рисунков, 39 таблиц, 11 приложений. Список источников литературы включает 154 наименования, из которых авторских работ – 22.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В **первой главе** представлен аналитический обзор литературы в области происхождения, отличительных характеристик и использования традиционного каолинового сырья различными отраслями промышленности; рассмотрены геологические данные по условиям формирования и залегания наиболее значимых месторождений природных первичных каолинов Республики Беларусь – «Ситница» и «Дедовка» с перспективой их использования в керамической отрасли; изучены современные методы обогащения применительно к каолинам белорусских месторождений.

Известно, что каолинит является самым распространенным глинообразующим минералом, состоящим из шестиугольных пластин с размерами 0,1–0,3 мкм, обра-

зующих при наложении друг на друга пакет из тетраэдрического и октаэдрического слоев открытого типа, что определяет высокую огнеупорность, химическую стойкость, белизну каолинов и, соответственно, их широкое применение в строительной, медицинской, бумажной и других отраслях промышленности. Выявлено, что в Республике Беларусь годовое потребление каолинов составляет около 50 тыс. т, при этом ежегодно в республику импортируется около 16,5 тыс. т шамотных огнеупорных материалов, до 50 % из которых могут быть изготовлены на основе местного каолинового сырья. На территории Беларуси выявлены два наиболее значимых месторождения природных каолинов: «Ситница» с суммарными запасами 2,53 млн т и «Дедовка» – 7,02 млн т. Однако сведения об особенностях строения, структуре и свойствах каолинов данных месторождений с целью их использования керамической отраслью крайне ограничены.

Анализ литературы показал, что для повышения качественных характеристик каолинов возможно использование гидравлического, химического, биологического обогащения, а также комбинации нескольких методов, что является актуальным и для каолинов белорусских месторождений. На основании аналитического обзора литературы сформулирована цель диссертационной работы и определены основные задачи исследования.

Во **второй главе** приведена характеристика используемых в работе сырьевых материалов с описанием методики проведения экспериментальных исследований. Определение физико-химических свойств осуществлялось по стандартным методикам. Температурный коэффициент линейного расширения образцов измерялся на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия). Рентгенофазовый анализ сырья и синтезированных материалов определялся на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker (Германия).

Изучение микроструктуры проводилось с помощью оптического микроскопа со встроенной аналогово-цифровой фотокамерой Leica DFC 280 (Германия), сканирующим электронным микроскопом JSM-5610 LV, оснащенный системой локального химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония). Инфракрасные спектры поглощения снимались на спектрофотометре Specord-IR-75 (Германия). Гранулометрический состав проб определялся на лазерном микроанализаторе частиц Analizette 22 фирмы FRITCH (Германия).

Регистрация тепловых эффектов в сырье и керамических массах при нагревании осуществлялась на приборе DSC 404 F1 Pegasus фирмы Netzsch (Германия) и с помощью устройства совмещенного термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии TGA/DSC1 фирмы METTLER TOLEDO (Швейцария). Относительное изменение размеров образцов изучалось с помощью высокотемпературных dilatометрических кривых, полученных при помощи оптического нагревающего микроскопа марки MISURA ODHTHSM 1600–80 (Германия).

В **третьей главе** приведены результаты комплексного исследования природ-

ных каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка» Республики Беларусь, качественный фазовый состав которых согласно рентгенофазовому анализу представлен каолинитом, кварцем, полевыми шпатами (в основном микроклином) и гидрослюдами с незначительными различиями интенсивности характеристических максимумов присутствующих минеральных фаз. Из рисунка 1 следует, что в каолине «Ситница» максимальное количество свободного кварца приходится на фракцию 1–0,1 мм, а микроклина – более 1 мм с дальнейшим снижением его содержания; в каолине «Дедовка» присутствует кварц крупноразмерный с наибольшим содержанием во фракции более 1 мм, наибольшая интенсивность дифракционного максимума микроклина характерна для фракции 0,063–0,1 мм.

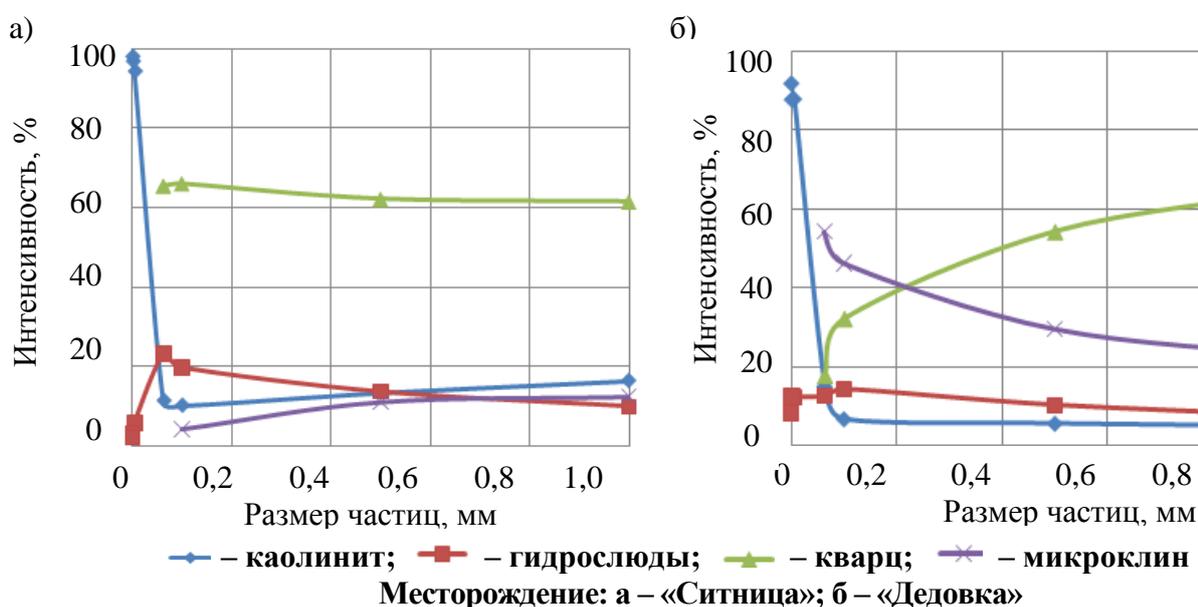


Рисунок 1. – Зависимость интенсивности дифракционных максимумов кристаллических фаз от размера частиц каолина

В частицах с размерами менее 0,005 мм в каолинах «Ситница» и «Дедовка» примесные минералы отсутствуют и фазовый состав представлен каолинитом и гидрослюдами с их максимальным содержанием во фракции 0,063–0,1 мм. Анализ данных фракционного химического состава каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка», представленных в таблице 1, свидетельствует о том, что максимальное количество Al_2O_3 присутствует во фракции менее 0,063 мм с содержанием каолинита свыше 90 %*. В каолине «Ситница» количество Al_2O_3 по мере снижения размеров частиц до 0,5 мм сначала уменьшается в связи с удалением крупноразмерного микроклина, а далее в пробах обоих каолинов количество Al_2O_3 увеличивается и достигает 33–34 % во фракциях меньше 0,063 мм, которые в основном представлены каолинитовыми минералами.

* Здесь и далее по тексту, если не оговорено особо, приведено массовое содержание.

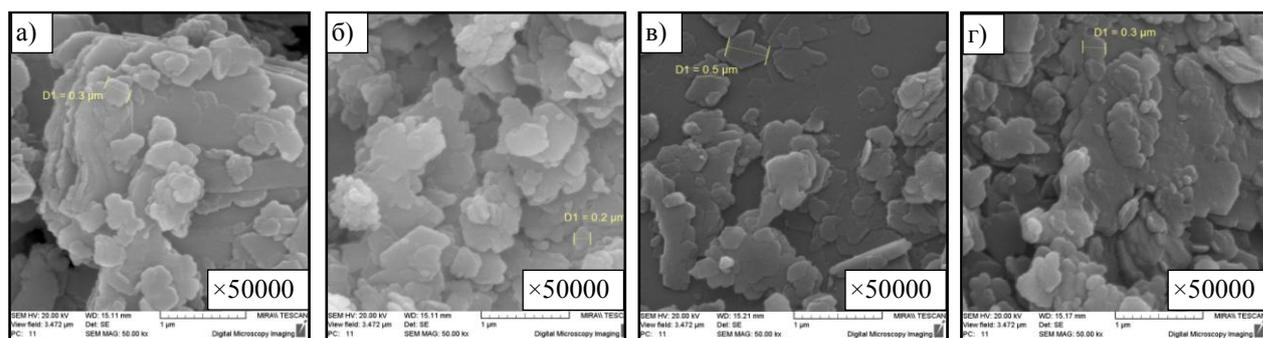
Таблица 1. – Пофракционный оксидный химический состав каолинового сырья

Месторождение каолинов	Размер частиц, мм	Содержание оксидов, %										
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	ппп
Ситница	Более 1	78,4	12,0	0,58	0,21	0,04	0,06	0,12	0,10	0,32	6,02	2,15
	1–0,5	84,9	7,94	0,57	0,19	–	0,06	0,15	0,11	0,22	4,60	1,26
	0,5–0,1	81,5	9,66	1,26	0,50	0,04	0,06	0,35	0,12	0,19	4,58	1,74
	0,1–0,063	71,2	15,2	2,69	0,93	0,06	0,06	0,68	0,25	0,15	5,28	3,50
	Менее 0,063	46,1	34,6	2,53	0,94	–	0,23	0,42	0,81	0,47	2,00	11,90
	Средняя проба	61,7	25,1	1,56	0,68	–	0,19	0,45	0,71	0,12	3,85	5,64
Дедовка	Более 1	86,3	7,17	0,24	0,08	–	0,05	–	–	0,10	5,48	0,58
	1–0,5	83,6	8,65	0,19	0,07	–	0,04	–	–	0,12	6,55	0,78
	0,5–0,1	76,9	12,6	0,20	0,16	–	0,03	–	–	0,13	8,82	1,16
	0,1–0,063	72,2	15,6	0,25	0,18	–	0,04	–	–	0,15	9,47	2,11
	Менее 0,063	50,7	33,4	1,05	0,63	0,11	0,21	0,11	–	0,01	3,24	10,54
	Средняя проба	70,3	19,0	0,46	0,26	0,06	0,09	0,06	0,02	0,10	6,02	3,63

Примесные минералы кварца и полевых шпатов удаляются с крупными частицами породы, что подтверждается результатами определения количества Al₂O₃ и Fe₂O₃ в различных фракциях для природных каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка». Содержание Fe₂O₃ увеличивается при переходе к мелким фракциям (менее 0,063 мм) в обоих каолинах, что может быть обусловлено его присутствием в тонкодисперсных глинистых минералах при возможном изоморфном замещении ионов алюминия ионами железа в октаэдрическом слое каолинита.

Рассчитанный минеральный состав природных каолинов «Ситница» и «Дедовка» по методике Ю. Г. Дудерова показал, что их полевошпатовая часть помимо микроклина представлена альбитом в количестве 1 и 0,8 % соответственно, присутствуют также кварц и рутил (0,3 и 0,7 %). В качестве глинообразующих минералов содержатся каолинит, гидрослюды (иллит, гидромусковит) и монтмориллонит (0,01 и 0,02 %).

На рисунке 2 приведены электронно-микроскопические снимки природных и обогащенных каолинов месторождений Республики Беларусь, где частицы каолинита представлены в виде крупных сростков, состоящих из наложенных друг на друга искаженных пластинчатых частиц различной толщины, близких к шестигранной форме.



Каолин «Ситница»: а – природный; б – обогащенный; «Дедовка»: в – природный; г – обогащенный
Рисунок 2. – Электронно-микроскопические снимки каолинового сырья

Размеры частиц каолинита, различимых на приведенных снимках, составляют для природного каолина «Ситница» 0,16–3,41 мкм, для обогащенного – 0,14–2,11 мкм; для природного каолина «Дедовка» – 0,27–2,47 мкм, для обогащенного – 0,19–2,03 мкм.

В таблице 2 приведены рассчитанные по методу Б. Б. Звягина структурные химические формулы каолинита первичных обогащенных каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка». В сравнении с формулой каолинита $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ в исследованных каолинах определяется избыток Si, связанный с незначительной примесью кремнезема, а также недостаток Al и гидроксид-ионов (ОН), обусловленный наличием гидрослюд. Выявлено, что в тетраэдрическом и октаэдрическом слое могут присутствовать катионы Mg^{2+} , Fe^{3+} и Ti^{4+} . Ионы K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , вероятно, находятся только в межслоевом пространстве в виде обменных катионов, а в основном их содержание будет определяться тонкодисперсными примесными минералами материнской породы каолинов.

Таблица 2. – Структурные химические формулы обогащенных каолинов белорусских месторождений

Наименование месторождения	Эмпирическая химическая формула
Ситница	$K_{0,223}Na_{0,08}Ca_{0,022}(Mg_{0,055}Fe_{0,166}Al_{3,563})[Ti_{0,062}Si_{4,027}O_{10,668}](OH)_{6,942}$
Дедовка	$K_{0,361}Na_{0,002}Ca_{0,02}(Mg_{0,014}Fe_{0,069}Al_{3,439})[Ti_{0,041}Si_{4,429}O_{10,986}](OH)_{6,148}$

Анализ ИК-спектров природных каолинов в высокочастотной области позволил установить наличие ОН-групп в межслоевом пространстве, внутри и на поверхности октаэдрического слоя, а также адсорбированных молекул воды. В низкочастотной области на ИК-спектрах сосредоточены полосы поглощения силикатных структур каолинов, а также интенсивные пики деформационных колебаний связей Si–O–Si, характерные для необогащенных каолинов. Выявлено возможное наличие в природных каолинах белорусских месторождений минерала каолинитовой группы – диккита. Определены значения показателя индекса кристалличности (по Хинкли) для природных и обогащенных каолинов «Ситница» (0,94 и 1,11) и «Дедовка» (0,98 и 1,04) в сравнении с известным просяновским каолином (1,31).

Установлено, что процесс обогащения каолинов обоих месторождений с целью максимального выхода каолинита необходимо проводить с выделением фракций менее 0,063 мм с учетом минерального, химического и гранулометрического составов, а также индивидуальных особенностей конкретного месторождения.

Четвертая глава посвящена изучению влияния вида и параметров обогащения на свойства каолинового сырья: гидравлическое кондиционирование ситовым способом и методом отмучивания, биологическая обработка каолиновой суспензии «Ситница» и химическое обогащение каолина «Дедовка». Установлено, что гидравлическое обогащение ситовым способом природных первичных каолинов месторождений

«Ситница» и «Дедовка» обеспечивает максимальный выход обогащенного каолина – соответственно до 32,5 и 40 %, а методом отмучивания – 18–22 и 12–15 %, однако его качественные характеристики не в полной мере соответствуют требованиям ГОСТ 21286–82.

Обогащение методом биологической обработки позволило определить благотворное влияние силикатных бактерий *Bacillus mucilaginosus* на технологические показатели природного каолина «Ситница», однако существенных изменений его свойств не происходит: остается большое количество кварцевых и полевошпатовых включений. Показано, что микроорганизмы и продукты их жизнедеятельности более активно воздействуют на глинистую составляющую каолина, что приводит к увеличению механической прочности получаемых из них материалов в 1,2–1,4 раза за счет диспергирования глинистых частиц, а также повышают показатель белизны в 1,1 раза за счет частичного перевода Fe_2O_3 в водорастворимое состояние. Таким образом, рекомендуется проводить биологическую обработку природного каолина «Ситница» после гидравлического ситового кондиционирования.

Химическая обработка каолиновых суспензий «Дедовка» соляной кислотой и гидросульфитом натрия путем восстановления катионов $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ с переводом последнего в растворимое состояние привела к повышению показателя белизны до 68,3 % по сравнению с исходным (59 %), при этом содержание оксида железа (III) снизилось в 1,5 раза. Однако использование способа химического обогащения не позволяет очистить первичный каолин «Дедовка» мокрого обогащения от железосодержащих примесей: указанные соединения находятся в связанном состоянии и входят в состав каолинита и гидрослюд, изоморфно замещая ионы Al^{3+} в октаэдрическом слое каолинита.

С целью оптимизации критериальных параметров процессов обогащения природных каолинов «Ситница» и «Дедовка» проведена математическая обработка экспериментальных данных методом расчета частных и обобщенных функций желательности. На основе полученных данных в качестве наиболее эффективного варианта обогащения подтвержден метод гидравлической ситовой обработки.

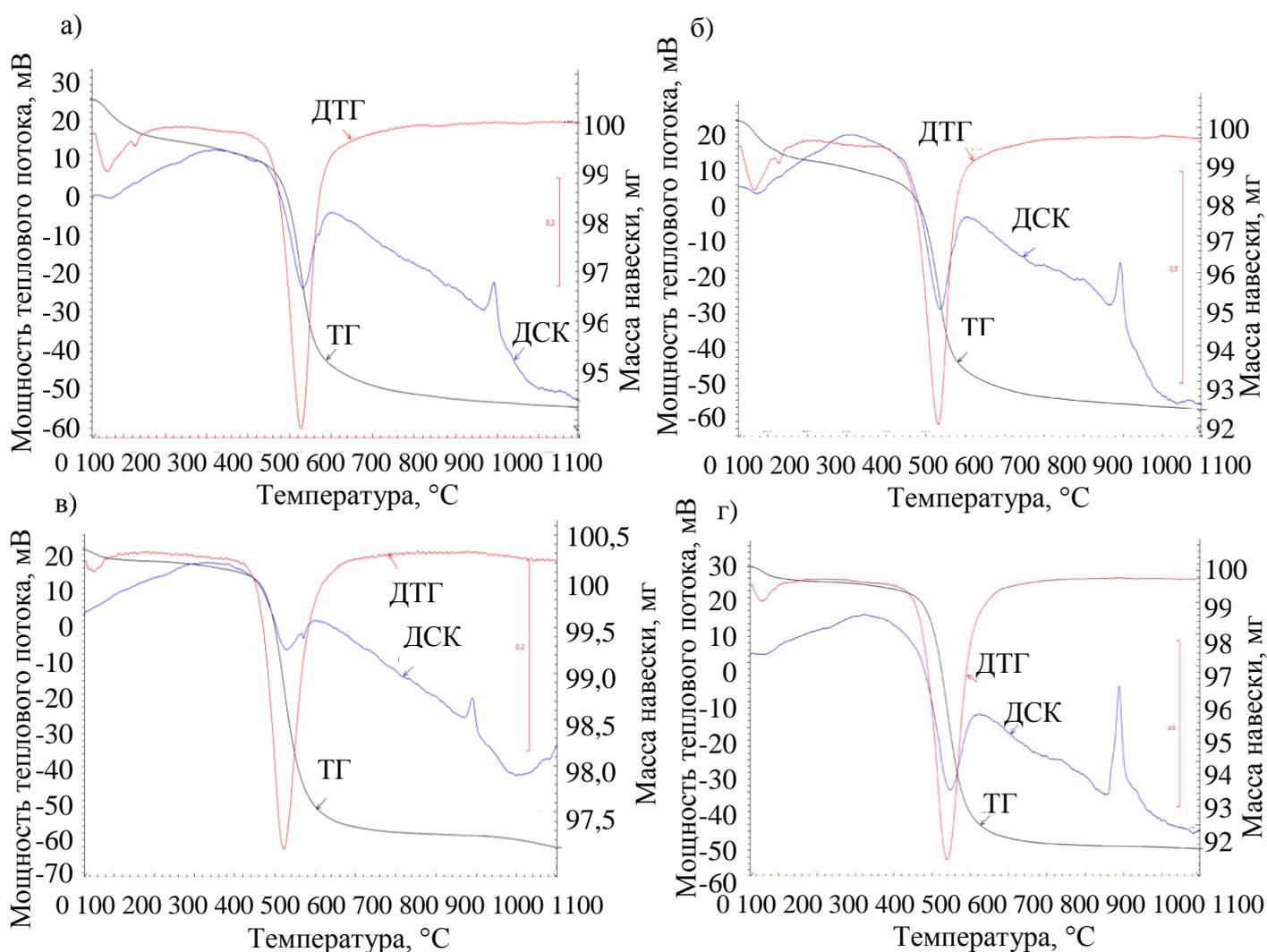
Физико-химические и технологические свойства природных и обогащенных гидравлическим ситовым способом каолинов приведены в таблице 3.

Анализ полученных данных позволил установить существенные отличия природных и обогащенных каолинов «Ситница» и «Дедовка» по запесоченности, показателю упругости, пластичности и адсорбции метиленового голубого, связанные с удалением кварцевых и полевошпатовых примесей в процессе их обогащения.

Установлено (рисунок 3), что все термические эффекты при нагревании каолинов Республики Беларусь в обогащенном виде выражены более интенсивно по сравнению с природными из-за отсутствия в них примесных минералов, поскольку их дериватограммы приближаются к кривым ДСК чистого каолинита.

Таблица 3. – Физико-химические и технологические свойства каолинов

Наименование показателя	Наименование месторождения			
	каолин «Ситница»		каолин «Дедовка»	
	природный	обогащенный	природный	обогащенный
Коэффициент чувствительности к сушке	0,13	0,29	0,10	0,16
Воздушная усадка, %	4,1	5,7	3,9	4,8
Запесоченность, %	65,2	1,8	60,4	2,7
Показатель упругости, кг/м ³	49	1320	60	1440
Порог структурообразования, кг/м ³	1175	1120	1355	1300
Число пластичности	6,9	18,5	2,9	12,6
Адсорбция метиленового голубого, мг/г	9,5	14,3	6,4	9,0
Концентрация водородных ионов (рН)	5,7	4,8	6,6	7,9
Огнеупорность, С	1620	1710	1750	1780
Водопоглощение (Т _{обж} = 1400 °С), %	4,17	2,44	4,83	1,52
ТКЛР образцов (Т _{обж} = 1400 °С), ·10 ⁻⁶ , К ⁻¹	6,74	6,21	6,51	5,95



Каолин «Ситница»: а) – природный; б) – обогащенный;

«Дедовка»: в) – природный; г) – обогащенный

Рисунок 3. – Дериватограммы каолинов белорусских месторождений

В интервале температур 20–1100 °С на кривой ДСК отмечены два наиболее значимых термоэффекта: образование метакаолинита (минимум эндоэффекта соответствует температурному интервалу 520–540 °С с небольшим смещением для каолина «Дедовка» на 5–38 °С) и процесс муллитизации (максимум экзоэффекта при 970–1010 °С). Для обогащенных белорусских каолинов следует отметить отсутствие раздвоения пика в виде ступеньки в температурном интервале 570–580 °С, связанного с полиморфным превращением кварца, по сравнению с природными каолинами «Ситница» и «Дедовка».

На дилатометрических кривых каолинов белорусских месторождений фиксируется значительная общая усадка при температурах удаления кристаллизационной воды и начала муллитизации каолинита. Спекание для каолина «Ситница» фиксируется при следующих температурах, °С: природный – 1361, обогащенный – 1225; для каолина «Дедовка», °С: природный – свыше 1400, обогащенный – 1257. Процесс размягчения за счет образования жидкой фазы соответствует температуре 1362 °С для обогащенного каолина «Ситница» с общей усадкой 15,70 % и 1343 °С – для обогащенного каолина «Дедовка» с усадкой 10,45 %.

В **пятой главе** установлена и экспериментально подтверждена целесообразность использования природного и обогащенного каолина «Ситница» в качестве компонента сырьевых композиций для получения алюмосиликатных огнеупорных материалов. Показано, что оптимальными показателями свойств обладают образцы, обожженные при температуре 1250 °С, и полученные из керамических масс с применением природного и обогащенного каолина «Ситница» в количестве 30 и 40 % соответственно, а также с использованием глины «Гранитик-Веско» и алюмосиликатного шамота фракции 0–2 мм непрерывного зернового состава.

Основные показатели свойств разработанных огнеупорных материалов приведены в таблице 4.

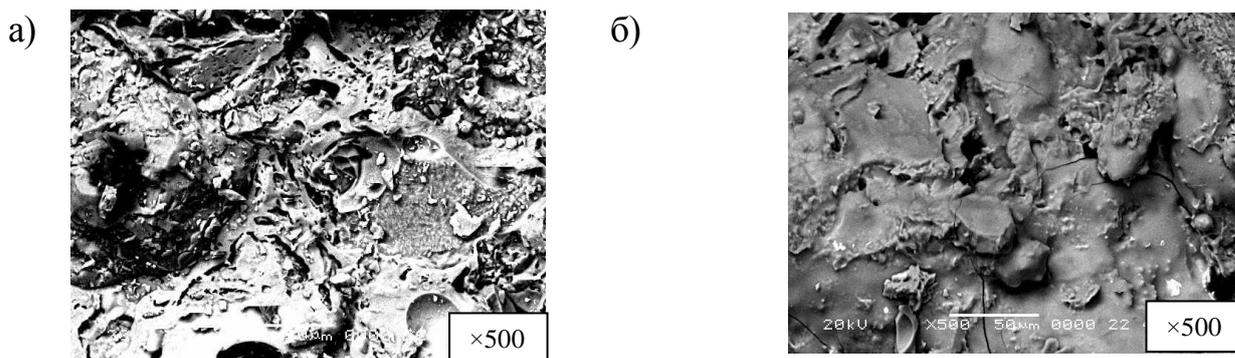
Наличие кристаллических фаз – муллита, кварца и кристобалита свидетельствует об аналогии качественного фазового состава исследуемых материалов с минеральным составом шамотных огнеупоров, причем в составе с использованием обогащенного каолина «Ситница» наблюдается увеличение интенсивности дифракционных максимумов муллита за счет большего содержания Al_2O_3 .

Ход высокотемпературных дилатометрических кривых огнеупорных материалов с использованием природного и обогащенного каолина «Ситница» имеет практически одинаковый характер с небольшим смещением кривой огнеупорного материала с обогащенным каолином в высокотемпературную область, что обусловлено большим содержанием в его составе Al_2O_3 . Анализ полученных данных свидетельствует, что структура поверхности огнеупорного материала (рисунок 4) поликристаллическая, мелкозернистая, текстура неоднородная.

Таблица 4. – Свойства разработанных огнеупорных материалов

Наименование показателей	С природным каолином	С обогащенным каолином	Требования ГОСТ 28874–2004		
			Низкоглиноземистые полукислые (10–28) / менее 85 группа LF 10	Шамотные (28–35) / – группа FC 30	Шамотные (28–45) / – группа FC 35
Массовая доля компонентов, выраженная соотношением Al_2O_3 / SiO_2 , %	31,79 / 0,59	36,0 / 56,10			
Огнеупорность, °С	Более 1580	Более 1580	Огнеупорные 1580–1770		
Пористость открытая, %	15,9	14,0	Уплотненные больше или равно (16–20)	Плотные больше (10–16)	
Механическая прочность при сжатии, МПа	42,2	74,6	Не регламентируется		
ТКЛР, $\cdot 10^{-6}, K^{-1}$	4,85	4,36	Не регламентируется		
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,65	0,79	Не регламентируется		
Область применения	Для различных тепловых агрегатов (общего назначения)		Для различных тепловых агрегатов (общего назначения)		Для определенных тепловых агрегатов и устройств

При использовании обогащенного каолина с максимальным количеством каолиновых фракций менее 0,063 мм она становится более однородной вследствие интенсификации процесса спекания керамических масс.



Составы с каолином «Ситница»: а – природным; б – обогащенным
Рисунок 4. – Электронно-микроскопическое изображение поверхности скола огнеупорных материалов, обожженных при температуре 1250 °С

В шестой главе установлена возможность использования природных каолинов «Ситница» и «Дедовка» при разработке составов керамических плиток для полов, которые включали огнеупорную глину марок «Керамик-Веско» и ДНПК, природный каолин Республики Беларусь, каолин Глуховецкий КС-1, полевой шпат и кварцевый песок. Установлены основные показатели керамических шликеров

(влажность – 37,0–39,3 %, текучесть – 7–12 с, остаток на сите № 0063 – 1,0–3,0 %) и свойства пресс-порошков (грансостав: фракция 1–0,5 мм – 26–33,7 %, менее 0,25 мм – 44–60,2 %).

Исследование основных эксплуатационных свойств керамических плиток для полов, синтезированных из серии разработанных составов масс с использованием природных каолинов белорусских месторождений при температурах обжига 1160 и 1200 °С, позволило установить их оптимальное количество 10–15 % при замене высококачественного огнеупорного глинистого сырья. Дальнейшее увеличение природных каолинов приводит к значительному повышению показателей водопоглощения керамических плиток. Положительные результаты дала полная замена украинского каолина-сырца Жежелевского месторождения на природные каолины «Ситница» и «Дедовка» в составах керамических масс, обеспечивающая получение плиток для полов со следующими показателями свойств при температуре обжига 1200 °С: с каолином «Ситница» – водопоглощение 0,25 %, механическая прочность при изгибе – 41,7 МПа; с каолином «Дедовка» – 0,49 % и 39,6 МПа соответственно, что отвечает требованиям государственных стандартов на керамические плитки для полов. Основными кристаллическими фазами являются кварц, микроклин, альбит, муллит и гематит.

В **седьмой главе** представлен технологический процесс изготовления алюмосиликатных шамотных и низкоглиноземистых полукислых огнеупоров с отработкой технологических параметров их получения на участке по выпуску шамотно-глинистых огнеупорных изделий на ОАО «Гомельстекло». С использованием природного каолина «Ситница» выпущена опытная партия алюмосиликатных полукислых огнеупоров группы LF 10, с обогащенным каолином «Ситница» – шамотных огнеупоров групп FC 30 и FC 35 в соответствии с требованиями ГОСТ 28874–2004 и ГОСТ 390–96.

Приведены результаты опытно-промышленной апробации рекомендованных составов масс на технологической линии КАТ–1860 ОАО «Керамин» с однократным обжигом. Эксплуатационные характеристики изготовленных керамических плиток для полов соответствуют требованиям ГОСТ 6787–2001 и СТБ EN 14411–2009, что подтверждает возможность и экономическую эффективность применения природных каолинов «Ситница» и «Дедовка» взамен украинского каолина Жежелевского месторождения в производстве данного вида продукции на предприятиях Республики Беларусь.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

В результате проведенных комплексных исследований каолинов Республики Беларусь определены критерии повышения их кондиционности, доказана возможность и целесообразность применения природных и обогащенных каолинов в производстве огнеупоров и керамических плиток для полов, что позволило сделать следующие выводы.

1. Комплексное исследование каолинов «Ситница» и «Дедовка», показало, что их вещественный состав представлен на 30–35 % минералами каолиновой группы с незначительным количеством гидрослюд и монтмориллонита и на 60–65 % – кварцем, рутилом, материнской полевошпатовой породой: микроклином и альбитом. По содержанию Al_2O_3 они относятся к группе полукислого сырья с высоким содержанием SiO_2 , по суммарному содержанию окрашивающих оксидов ($Fe_2O_3 + TiO_2$) первичный каолин «Дедовка» принадлежит к группе с их низким содержанием; каолин «Ситница» – к группе со средним содержанием красящих оксидов [1, 14, 17].

2. Получены новые научные сведения об особенностях химического и фазового составов белорусских каолинов во взаимосвязи с их гранулометрическим составом, подтверждающие, что максимальное содержание свободного кварца в природном каолине «Ситница» приходится на фракцию 1–0,1 мм, в каолине «Дедовка» – более 1 мм, а примесные полевошпатовые включения в каолине «Ситница» наиболее заметно представлены во фракции размером более 1 мм, в каолине «Дедовка» – 0,063–0,1 мм. Выявлено, что для обоих каолинов фракция менее 0,063 мм представлена глинообразующими минералами – частицами каолинита и гидрослюд с размерами 0,001–0,002 мм с их максимальным содержанием во фракции 0,1–0,063 мм в каолине «Ситница». Установлено, что количество Fe_2O_3 увеличивается при переходе к фракциям менее 0,063 мм в связи с его присутствием в тонкодисперсных глинистых минералах при возможном изоморфном замещении ионов алюминия ионами железа октаэдрического слоя каолинита [4, 6, 16].

3. Определены особенности структуры каолинов «Ситница» и «Дедовка», в которой каолинит представлен в виде крупных сростков, состоящих из наложенных друг на друга искаженных пластинчатых частиц различной толщины, близких к шестигранной форме. Рассчитанные структурные формулы первичных каолинов свидетельствуют, что в тетраэдрическом и октаэдрическом слое присутствуют катионы Mg^{2+} , Fe^{3+} и Ti^{4+} . С помощью ИК-спектроскопии установлены структурные особенности природных каолинов, заключающиеся в несовершенстве их кристаллической структуры с присутствием в первичных каолинах минерала диккита. Определены значения показателя индекса кристалличности (по Хинкли) для природного и обогащенного каолинов «Ситница» (0,94 и 1,11) и «Дедовка» (0,98 и 1,04). Анализ ИК-спектров природных

каолинов в высокочастотной области позволил установить наличие ОН-групп в межслоевом пространстве, внутри и на поверхности октаэдрического слоя, а также адсорбированных молекул воды, которые оказывают существенное влияние на технологические свойства каолинового сырья [3, 5, 12].

4. Установлены температурные границы физико-химических процессов, объемных изменений и деформационных характеристик каолинового сырья, которые у каолина «Дедовка» сдвинуты в более высокотемпературную область по сравнению с каолином «Ситница» за счет повышенного содержания кварцевых примесей, вызывающих возникновение термических напряжений при спекании в области более высоких температур [8, 19].

5. Определен фракционный минеральный состав природных каолинов «Ситница» и «Дедовка», позволяющий установить исходные критерии для выбора конкретного способа обогащения. Показано, что гидравлическое обогащение ситовым способом первичных каолинов «Ситница» и «Дедовка» обеспечивает максимальный выход обогащенного каолина – соответственно до 32,5 и 40 %; методом гидравлического отмучивания – 18–22 и 12–15 % за счет получения тонкодисперсного продукта с частицами, находящимися во взвешенном состоянии. Обогащение методом биологической обработки каолина «Ситница» обеспечивает увеличение механической прочности обожженных образцов в 1,2–1,4 раза и повышение белизны в 1,1 раза за счет диспергирования глинистых частиц и перевода соединений железа в растворимое состояние. Показано, что при использовании способа химического обогащения первичного каолина «Дедовка» мокрого обогащения показатель белизны увеличивается с 59 до 68,3 %, а содержание Fe_2O_3 , находящегося в связанном состоянии, уменьшается от 1,05 до 0,68 % за счет его частичного растворения. Комплекс процессов обогащения, сочетающих гидравлическую обработку с последующим биологическим или химическим обогащением позволит обеспечить сырьевую базу Республики Беларусь ценным и востребованным керамической промышленностью сырьевым материалом – обогащенным каолином [2, 10, 15].

6. Установлена возможность применения природного и обогащенного каолина «Ситница» для производства алюмосиликатных огнеупоров. Разработаны составы низкоглиноземистых полукислых огнеупорных материалов группы LF 10 и шамотных изделий группы FC 30 с использованием природного и обогащенного каолина «Ситница» в количестве 30 и 40 % – для шамотных алюмосиликатных огнеупоров группы FC 35, обжигаемых при температуре 1250 °С. Синтезированные материалы имеют следующие показатели физико-химических свойств: пористость открытая – 15,9 и 14,0 %, механическая прочность при сжатии – 42,3 и 74,6 МПа, огнеупорность – более 1580 °С в соответствии с ГОСТ 28874–2004 и ГОСТ 390–96. На основании результатов полупромышленных испытаний разработаны технологические параметры процесса производства огнеупоров с использованием природного и обогащенного каолина «Ситница» на ОАО «Гомельстекло» [9, 13, 18].

7. Использование природных каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка» при полной замене украинского каолина-сырца Жежелевского месторождения в составах керамических масс обеспечивает получение плитки керамической для полов при температуре обжига 1200 °С со следующими показателями, соответствующими требованиям ГОСТ 6787–2001 и СТБ EN 14411–2009: с каолином «Ситница» – водопоглощение 0,25 %, механическая прочность при изгибе 41,7 МПа; с каолином «Дедовка» – соответственно 0,49 % и 39,6 МПа, что подтверждено опытно-промышленной апробацией каолинов в условиях ОАО «Керамин» [7, 11].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Комплексное исследование отечественных природных и обогащенных гидравлическим ситовым способом каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка», а также разработка составов сырьевых композиций с их использованием для получения керамических огнеупорных материалов и плиток для полов позволят значительно расширить минерально-сырьевую базу керамической промышленности Республики Беларусь и внести весомый вклад в решение проблемы импортозамещения и ресурсосбережения.

1. Проведенные испытания разработанных составов полуокислых низкоглиноземистых и шамотных огнеупорных изделий в условиях ОАО «Гомельстекло» подтвердили возможность получения алюмосиликатных огнеупоров с показателями физико-механических свойств, соответствующих требованиям ГОСТ 28874–2004 и ГОСТ 390–96. Разработанные огнеупорные материалы могут использоваться для различных тепловых агрегатов и устройств общего назначения, при этом стоимость изделий с использованием каолинового сырья месторождения «Ситница» может быть снижена в 1,5 раза.

2. В условиях ОАО «Керамин» выпущена опытно-промышленная партия керамических глазурованных плиток для полов размером (300×300×7) мм из разработанных составов сырьевых композиций, соответствующих требованиям ГОСТ 6787–2001 и СТБ EN 14411–2009. При полной замене украинского каолина Жежелевского месторождения, годовой объем потребления которого составляет 5 тыс. т, необогащенным каолином белорусских месторождений «Ситница» и «Дедовка» экономический эффект составит около 100 тыс. долл. США.

3. Составы разработанных керамических материалов с использованием каолинов месторождений Республики Беларусь, а также технологические параметры изготовления огнеупорных материалов и изделий строительного назначения защищены патентами Республики Беларусь [20–22].

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи

1. Использование вскрышных пород гранита месторождения «Ситница» в производстве керамических стеновых материалов / Л. В. Рафеенкова, В. Ю. Мелешко, О. А. Климашевская (Сергиевич), Д. Ю. Жуков, Л. Н. Махленкова // Строит. наука и техника. – 2010. – № 1/2. – С. 11–14.

2. О возможности повышения кондиционности каолинового сырья Республики Беларусь различными методами обогащения / Г. Н. Малиновский, Е. М. Дятлова, С. Е. Баранцева, О. А. Сергиевич // Строит. наука и техника. – 2011. – № 4. – С. 7–13.

3. Сергиевич, О. А. Керамические материалы строительного назначения на основе каолинов Республики Беларусь / О. А. Сергиевич, К. Б. Подболотов, С. В. Почуйко // Строит. материалы, оборудование, технологии XXI в. – 2011. – № 5. – С. 28–29.

4. Особенности химико-минералогического состава и свойства каолинов белорусских месторождений / О. А. Сергиевич, Е. М. Дятлова, Г. Н. Малиновский, С. Е. Баранцева, Р. Ю. Попов // Стекло и керамика. – 2012. – № 3. – С. 25–31.

Particulars of the chemical mineralogical composition and properties of kaolins from Belorussian deposits / O. A. Sergievich, E. M. Dyatlova, G. N. Malinovskii, S. E. Barantseva, R. Y. Popov // Glass a. Ceramics. – 2012. – Vol. 69, № 3/4. – P. 94–98.

5. Алюмосиликатные огнеупорные материалы на основе каолинов Республики Беларусь / О. А. Сергиевич, Е. М. Дятлова, Р. Ю. Попов, Е. Л. Гук // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2012. – Т. 17, № 3. – С. 27–31.

6. Сергиевич, О. А. Особенности гранулометрического и минералогического составов каолинов месторождений Республики Беларусь / О. А. Сергиевич // Строит. материалы. – 2012. – № 8. – С. 17–19.

7. Исследование каолинов белорусских месторождений с целью использования в производстве керамических плиток различного назначения / О. А. Сергиевич, Е. М. Дятлова, Г. Н. Малиновский, С. Е. Баранцева, Р. Ю. Попов // Труды БГТУ. Химия и технология неорган. в-в. – 2013. – № 3: – С. 110–117.

A the study of the kaolin deposits of Belarus with a purpose of their use for the manufacture of ceramic tiles of various functions / O. A. Sergievich, E. M. Dyatlova, G. N. Malinovskii, S. E. Barantseva, R. Y. Popov // Proc. of Belarus. State Technological Univ. Ser. 3, Chemistry a. Technology of Inorganic Substances. – 2013. – № 3. – P. 105–111.

8. Thermal and deformative characteristics of kaolin raw deposits of the Republic of Belarus / O. A. Sergievich, E. M. Dyatlova, R. Y. Popov, A. S. Sobachevskiy // Engineering Structures a. Technologies. – 2015. – Vol. 7, № 2. – P. 93–98.

9. Перспективы использования каолинов белорусских месторождений «Ситница» и «Дедовка» для получения алюмосиликатных огнеупоров / Е. М. Дятлова,

Р. Ю. Попов, О. А. Сергиевич, А. С. Собачевский, А. В. Шидловский // Огнеупоры и техн. керамика. – 2016. – № 3. – С. 40–46.

Материалы конференций

10. Попов, Р. Ю. Физико-технические свойства и фазовый состав обогащенных каолинов Республики Беларусь / Р. Ю. Попов, О. А. Сергиевич, Е. Л. Гук // Технологія – 2012 : матеріали міжнар. наук.-техн. конф., Сєверодонецьк, 6–7 квіт. 2012 р. : у 2 ч. / Технол. ін-т Східноукр. нац. ун-ту ; редкол.: М. А. Глікін [і інш.]. – Сєверодонецьк, 2012. – Ч. 1. – С. 150–152.

11. Сергиевич, О. А. Каолины месторождений Республики Беларусь – комплексное сырье для производства керамической плитки / О. А. Сергиевич, Р. Ю. Попов, К. Б. Подболотов // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности : материалы междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, Могилев, 30–31 окт. 2012 г. / Беларус.-Рос. ун-т ; редкол.: И. С. Сазонов (гл. ред.) [и др.]. – Могилев, 2012. – С. 83.

12. Дятлова, Е. М. ИК-спектроскопические исследования природных и обогащенных каолинов Республики Беларусь / Е. М. Дятлова, Р. Ю. Попов, О. А. Сергиевич // Наука – образованию, производству, экономике : материалы 13-й Междунар. науч.-техн. конф. (68-й науч.-техн. конф. профес.-преподават. состава, науч. работников, докторантов и аспирантов БНТУ), Минск, 22 янв. 2015 г. : в 4 т. / Беларус. нац. техн. ун-т ; редкол.: Б. М. Хрусталева, Ф. А. Романюк, А. С. Калиниченко. – Минск, 2015. – Т. 4. – С. 453.

13. Куницкая, А. Н. Белорусские каолины как сырье для огнеупорной промышленности / А. Н. Куницкая, О. А. Сергиевич // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности : материалы междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, Могилев, 22–23 окт. 2015 г. / Беларус.-Рос. ун-т ; редкол.: И. С. Сазонов (гл. ред.) [и др.]. – Могилев, 2015. – С. 64.

14. Дятлова, Е. М. Отличительные особенности каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка» и перспективы их использования для производства керамических изделий различного назначения / Е. М. Дятлова, Р. Ю. Попов, О. А. Сергиевич // Актуальные проблемы геологии, геохимии и геофизики : материалы Междунар. науч.-практ. конф. (I Евраз. горно-гел. форум), Минск, 2–4 февр. 2016 г. / Науч.-произв. центр по геологии, Беларус. гос. технол. ун-т ; редкол.: В. Н. Астапенко [и др.]. – Минск, 2016. – С. 26–28.

15. Обогащение природных каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка» / Е. М. Дятлова, О. А. Сергиевич, Р. Ю. Попов, И. И. Жукова, А. С. Собачевский // Переработка минерального сырья. Инновационные технологии и оборудование : материалы 6-й Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 4–5 окт. 2016 г. / НАН Беларуси, НПО Центр ; отв. ред.: В. В. Воробьев. – Минск, 2016. – С. 26–31.

Тезисы докладов

16. Сергиевич, О. А. Структурные особенности и свойства каолина месторождения «Ситница» Республики Беларусь / О. А. Сергиевич, С. В. Почуйко // Тез. докл. 64-й регион. науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и магистрантов высш. учеб. заведений с междунар. участием, Ярославль, 20 апр. 2011 г. : в 2 ч. / Яросл. гос. техн. ун-т ; редкол.: И. Г. Абрамов [и др.]. – Ярославль, 2011. – Ч. 1. – С. 12.

17. Структурные особенности и свойства каолинового сырья Республики Беларусь / Е. М. Дятлова, С. Е. Баранцева, О. А. Сергиевич, Е. Л. Гук // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии : тез. докл. IX междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 20–21 окт. 2011 г. / НАН Беларуси [и др.] ; редкол.: А. И. Свириденко (гл. ред.) [и др.]. – Гродно, 2011. – С. 120–121.

18. Попов, Р. Ю. Перспективы организации производства огнеупоров в Республике Беларусь [Электронный ресурс] / Р. Ю. Попов, О. А. Сергиевич, А. Н. Куницкая // Грани науки 2014 : Сб. тез. 3-й Всерос. интернет-конф. / Казан. федер. ун-т ; отв. ред. А. В. Герасимов. – Казань, 2014. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

19. Термические свойства и фазовые превращения при нагревании природных и обогащенных каолинов месторождений РБ [Электронный ресурс] / О. А. Сергиевич, Е. М. Дятлова, Р. Ю. Попов, Д. О. Сушко // Химическая технология и техника : тез. докл. 79-й науч.-техн. конф. профес.-преподават. состава, науч. сотрудников и аспирантов с междунар. участием, Минск, 2–6 февр. 2015 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2015. – Режим доступа: <https://www.belstu.by/Portals/0/userfiles/37/4-НТiТ.pdf>. – Дата доступа: 21.12.2016.

Патенты Республики Беларусь

20. Керамическая масса для получения изделий, подвергающихся воздействию термоциклических нагрузок : пат. ВУ 15936 / Е. М. Дятлова, Е. С. Какошко, К. Б. Подболотов, О. А. Климашевская (Сергиевич). – Оpubл. 30.06.2012.

21. Состав шихты для получения термостойкого и износостойкого керамического материала : пат. ВУ 16169 / Е. М. Дятлова, В. А. Бирюк, Е. С. Какошко, О. А. Сергиевич. – Оpubл. 30.08.2012.

22. Шихта для изготовления термостойкого керамического материала : пат. ВУ 19259 / Е. М. Дятлова, О. А. Сергиевич, Р. Ю. Попов, Л. Г. Шишканова. – Оpubл. 30.04.2014.



РЭЗІЮМЭ

Сергіевіч Вольга Аляксандраўна

Комплекснае даследаванне каалінаў Рэспублікі Беларусь і керамічныя матэрыялы з іх выкарыстаннем

Ключавыя словы: каалін, структурныя асаблівасці, фазавы састаў, фізіка-хімічныя ўласцівасці, абагачэнне, алюмасілікатны вогнетрывалы матэрыял, керамічная плітка для падлогі, механічная трываласць, водапаглыннанне, імпартазамышчэнне.

Мэта працы: вызначэнне структурных асаблівасцяў, фізіка-хімічных і тэхналагічных уласцівасцяў прыродных каалінаў радовішчаў «Сітніца» і «Дзедаўка» Рэспублікі Беларусь, магчымасці іх абагачэння рознымі метадамі з вызначэннем структуры і ўласцівасцяў абагачаных каалінаў, выкарыстанне прыродных і абагачаных беларускіх каалінаў для атрымання вогнетрывалых матэрыялаў і керамічных плітак для падлогі, вопытна-прамысловая апрацацыя рэкамендуемых саставаў керамічных мас з распрацоўкай тэхналагічных параметраў атрымання названых відаў вырабаў з патрэбнымі эксплуатацыйнымі характарыстыкамі.

Метады даследавання і выкарыстаная апаратура: стандартныя метадыкі керамічнай вытворчасці; рэнтгенафазавы аналіз праводзіўся з дапамогай дыфрактометра D8 ADVANCE, сканіруючая электронная мікраскапія – на мікраскопе JSM-5610 LV, тэрмічны аналіз – на прыборы DSC 404 F1 Pegasus, грануламетрыя – на лазерным мікрааналізатары Analizette 22.

Атрыманыя вынікі і іх навізна. Устаноўлена ўзаемасувязь хіміка-мінеральнага і грануламетрычнага саставаў каалінаў «Сітніца» і «Дзедаўка», якая вызначае фракцыйны састаў асноўных і прымесных мінеральных фаз, а таксама наяўнасць злучэнняў жалеза ў тонкадысперсных фракцыях глінаўтваральных мінералаў. Структурныя характарыстыкі каалінаў беларускіх радовішчаў вызначаюцца недасканаласцю іх крышталічных структур. Разліковыя хімічныя формулы каалінітавага мінерала паказваюць на магчымую прысутнасць прымесных катыёнаў магнію, жалеза (III), тытану ў яго структуры і лішак крэмнію, абумоўлены нязначнай колькасцю крэмнязёму. Паказана, што абагачэнне дазваляе забяспечыць максімальны выхад кандыцыйных каалінаў «Сітніца» да 32,5% і «Дзедаўка» – 40%. Заканамернасці змены тэрмамеханічных, дэфармацыйных і фізіка-хімічных характарыстык каалінаў у прыродным і абагачаным стане ў працэсе іх тэрмаапрацоўкі пацвярджаюць магчымасць іх выкарыстання для атрымання керамічных вогнетрывалых матэрыялаў і пліткі для падлогі. Распрацаваны саставы пры выкарыстанні прыроднага і абагачанага кааліну «Сітніца» алюмасілікатных шамотных груп FC 30, FC 35 і нізкагліназёмістых паўкіслых групы LF 10 вогнетрывалых матэрыялаў з вопытна-прамысловай апрацацыяй; саставы керамічных плітак для падлогі з комплексам неабходных паказчыкаў фізіка-хімічных уласцівасцяў з выкарыстаннем прыродных каалінаў радовішчаў «Сітніца» і «Дзедаўка».

Рэкамендацыі па выкарыстанні: правядзенне буйнамаштабных прамысловых выпрабаванняў каалінаў радовішчаў Беларусі у вытворчых умовах.

Галіна прымянення: керамічная прамысловасць.

РЕЗЮМЕ

Сергиевич Ольга Александровна Комплексное исследование каолинов Республики Беларусь и керамические материалы с их использованием

Ключевые слова: каолин, структурные особенности, фазовый состав, физико-химические свойства, обогащение, алюмосиликатный огнеупор, керамическая плитка для полов, механическая прочность, водопоглощение, импортозамещение.

Цель работы: установление структурных особенностей, физико-химических и технологических свойств природных каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка» Республики Беларусь, возможности их обогащения различными методами с определением структуры и свойств обогащенных каолинов, использование природных и обогащенных белорусских каолинов для получения огнеупорных материалов и керамических плиток для полов, опытно-промышленная апробация рекомендуемых составов керамических масс с разработкой технологических параметров получения указанных видов изделий с требуемыми эксплуатационными характеристиками.

Методы исследования и использованная аппаратура: стандартные методики керамического производства; в том числе рентгенофазовый анализ производился с помощью дифрактометра D8 ADVANCE, сканирующая электронная микроскопия – на микроскопе JSM-5610 LV, термический анализ – на приборе DSC 404 F1 Pegasus, гранулометрия – на лазерном микроанализаторе Analizette 22.

Полученные результаты и их новизна. Установлена взаимосвязь химико-минерального и гранулометрического составов каолинов «Ситница» и «Дедовка», которая определяет фракционный состав основных и примесных минеральных фаз, а также присутствие соединений железа в тонкодисперсных фракциях глинообразующих минералов. Структурные характеристики каолинов белорусских месторождений определяют несовершенство их кристаллических структур. Расчетные химические формулы каолинитового минерала указывают на возможное присутствие примесных катионов магния, железа (III), титана в его структуре и избыток кремния, связанный с незначительной примесью кремнезема. Показано, что обогащение позволяет обеспечить максимальный выход кондиционного каолина «Ситница» до 32,5 % и «Дедовка» – 40 %. Закономерности изменения термомеханических, деформационных и физико-химических характеристик каолинов в природном и обогащенном состоянии в процессе их термообработки подтверждают возможность их использования для получения керамических огнеупорных материалов и плитки для полов. Разработаны составы с использованием природного и обогащенного каолина «Ситница» алюмосиликатных шамотных огнеупоров групп FC 30, FC 35 и низкоглиноземистых полукислых огнеупоров группы LF 10 с опытно-промышленной апробацией; составы керамических плиток для полов с комплексом требуемых показателей физико-химических свойств с использованием природных каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка».

Рекомендации по использованию: проведение крупномасштабных промышленных испытаний каолинов месторождений Республики Беларусь в производственных условиях.

Область применения: керамическая промышленность.

SUMMARY

Sergievich Olga Alexandrovna

Complex research of kaolins of the Republic of Belarus and ceramic materials with their application

Keywords: kaolin, structural features, phase composition, physical and chemical properties, enrichment, aluminosilicate refractory material, ceramic tile for floor, mechanical strength, water absorption, import substitution.

The objective of the work: the establishment of the structural features, physical, chemical and technological properties of natural kaolin of "Sitnica" and "Dedovka" deposits of the Republic of Belarus, the possibilities of their enrichment by variety of methods with the determination of the structure and properties of enriched kaolin, using natural and enriched Belarusian kaolin for refractory materials and ceramic tiles for floor, industrial testing of the recommended composition of ceramic masses with the development of technological parameters for obtaining these kinds of products with the required performance characteristics.

Research methods and used equipment: standard ceramic-making techniques, including X-ray-phase analysis was carried out using diffractometer D8 ADVANCE, scanning electron microscopy – by microscope JSM-5610 LV, thermal analysis – by DSC 404 F1 Pegasus instrument, particle size – with a laser microprobe Analizette 22.

The obtained results and their novelty. The interrelation of chemical and mineral composition and particle size of "Sitnica" and "Dedovka" kaolin is revealed. It determines the fractional composition of the main and impurity mineral phases, and as well as the presence of iron compounds in the fine fractions of clayforming minerals. The structural characteristics of kaolin of the Belarusian deposits determine the imperfection of their crystal structures. Calculated chemical formulas of mineral kaolinite indicate the possibility of presence of magnesium impurity cations, iron (III), titanium in its structure and the excess of silicon associated with a small admixture of silica. It is shown that the enrichment allows to reach the maximum yield of conditioned "Sitnitsa" kaolin up to 32.5% and "Dedovka" – 40%. The laws of change of thermomechanical, deformation and physicochemical characteristics of kaolin in the natural state and enriched in the process of heat treatment confirm the possibility of their use to produce ceramic refractory materials and floor tiles. The compositions of aluminosilicate fireclay refractories of FC 30, FC 35 group and low alumina semi-acid of LF 10 group with the use of natural and enriched kaolin "Sitnica" were developed, as well as ceramic floor tiles with a complex of required physical, chemical properties by using natural "Sitnica" and "Dedovka" kaolin deposits, and their pilot approbation.

Recommendations for use: carrying out large-scale industrial tests of kaolin deposits of the Republic of Belarus in a production environment.

Field of application: ceramic industry.

Научное издание

Сергиевич Ольга Александровна

**КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАОЛИНОВ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ И КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
С ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук
по специальности 05.17.11 – технология силикатных
и тугоплавких неметаллических материалов

Ответственный за выпуск О. А. Сергиевич

Подписано в печать 19.01.2017. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. 1,5 л. Уч.-изд. л. 1,0.
Тираж 60 экз. Заказ 18.

Издатель и полиграфическое оформление:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий.
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.