

УДК 666.321:666,3

О ВОЗМОЖНОСТЯХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БЕЛОРУССКИХ КАОЛИНОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Левицкий И.А., Дятлова Е.М., Миненкова Г.Я., Гайлевич С.А.

Белорусский государственный технологический университет

Республика Беларусь обеднена высококачественными видами глинистого сырья. Оно поставляется главным образом из Украины, а также России. Частично восполнить дефицит сырья могут низкокondиционные каолины, месторождения которых имеются на юге республики, крупнейшими из которых являются месторождения “Ситница” (Столинский р-н) и “Дедовка” (Житковичский р-н). Природные каолины содержат значительное количество включений кварца и железистых примесей, имеют непостоянный химический и зерновой состав. Глинистая часть каолина представлена каолинитом несовершенной структуры, примесными минералами являются, кроме кварца, гидрослюдистые минералы, полевошпатовые породы, встречается мусковит и биотит, гидроксиды железа и органические включения. Содержание песчаной фракции достигает 40-50% (здесь и далее по тексту массовое содержание), имеется до 5% гравия, около 25% алевритовых частиц и около 20% истинно глинистых частиц [1].

В работе исследовались как природные первичные каолины месторождения “Ситница”, так и обогащенные ситовым методом на сетке № 0063. Выход обогащенного каолина составляет при этом 30-55%.

Бентонит Острожанского месторождения (Житковичский р-н) по минералогическому составу наряду с монтмориллонитом включает кварц, примеси полевых шпатов и ожелезненного песчаника. Сумма

примесных минералов составляет 0.7-1.36%. Число пластичности составляет 11.5-15.9. Бентонитовое число – от 13 до 28, адсорбция метилового голубого – 71 мг/г.

Природный каолин месторождения “Ситница” исследовался в составах керамических масс для получения облицовочных плиток и плиток для полов.

Плитки облицовочные синтезировались на основе каолина с введением 10-15% бентонита острожанского и комплексного плавня, содержащего 5-10% нефелинового концентрата и 5-10% стеклобоя.

Приготовление шликеров производилось мокрым помолом до тонины, обеспечивающей остаток на сите № 0063 в количестве 1.5-2%. Пресс-порошки при влажности 6-8% подвергались двухступенчатому прессованию при следующем давлении: первая ступень 2.0 МПа, вторая – 6.0 МПа. Сушка, утильный и политой обжиг плиток осуществлялся на конвейерных линиях. Температура обжига составляла 950-1050°C, продолжительность – 40 минут.

Исследованиями водопоглощения установлено, что положительные характеристики готовой продукции обеспечиваются при содержании в составе масс, %: каолин “Ситница” – 70; бентонит – 10; стеклобой – 15; нефелиновый концентрат – 5. Общая усадка образцов при этом составляет 0.6 - 1.5%, водопоглощение – 12.4-14.6%, механическая прочность при изгибе – 21.8-22.0 МПа.

Влажностное расширение плиток находится в пределах 0.03-0.05% и определяется количеством анортитоподобной фазы, снижающей этот показатель [2]. Образование анортита, согласно данным РФА, начинается с температуры, близкой к 950°C. Максимальное количество анортитоподобной фазы фиксируется при 1000°C, несколько снижается к 1050°C. Количество кварца в исследуемых массах снижается во всем интервале температур. При 1000°C отмечается кристаллизация муллита (рис. 1).

Анализ усадочных характеристик масс показал, что значения усадки возрастают с количеством монтмориллонитовой составляющей и снижением количества свободного кварца.

В исследованных массах содержание оксидов типа $RO+R_2O$ ($RO=CaO+MgO$; $R_2O=Na_2O+K_2O$) составляет 5.7-14.7%, соотношение RO/R_2O находится в пределах 0.7-1.6, Fe_2O_3/R_2O от 0.9 до 2.0; содержание Al_2O_3 в пределах 14-16%, что отвечает закономерностям пригодности масс для получения облицовочных плиток [2, 3].

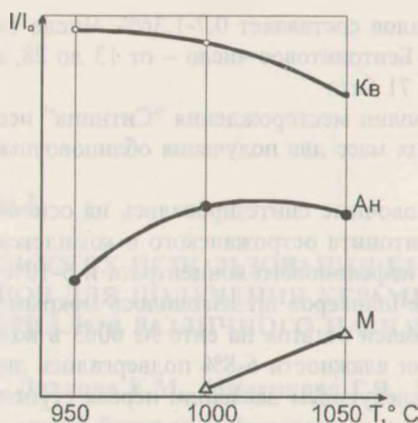


Рис. 1. Зависимость интенсивности выделения кристаллических фаз (I/I_0) от температуры обжига (T) плиточных масс: К — кварц; М — муллит; Ан — анортит.

Массы плиток для полов включали материалы, %: каолин природный "Ситница" 45-60, бентонит острожанский 10-25, стеклобой 15-20, нефелиновый концентрат 10-15.

Приготовление масс осуществлялось шликерным методом. Прессование плиток производилось по следующим режимам, МПа: I ступень — 8.5, II ступень — 10. Обжигались плитки на конвейерной линии при температуре 1050-1070 $^\circ\text{C}$ в течение 90 мин. Из полученных результатов определения водопоглощения следует, что массы, содержащие, 15-20% бентонита; 20% стеклобоя и 15% нефелинового концентрата в указанном интервале температур спекаются до водопоглощения 6.3-7.2%. Содержание суммы $\text{RO} + \text{R}_2\text{O}$ в данной массе составляет 6.8-7.4%, сумма $\text{RO} + \text{R}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ — 9.0-9.5%, отношение $\text{RO}/\text{R}_2\text{O}$ находится в пределах 0.6-0.67. Истираемость плиток составляет 0.06-0.07 г/см 2 . Рентгенофазовым анализом установлено наличие следующих кристаллических фаз: кварц, анортит, муллит.

Таким образом, проведенные исследования показывают реальную возможность получения плиток облицовочных и плиток для полов на основе белорусских необогащенных каолинов и бентонита с введением флюсующих добавок. Установлено, что на спекание плиточных масс существенное влияние оказывает химический и минералогический состав керамических масс.

Обогащенный каолин месторождения "Ситница", который содержит более 30% Al_2O_3 , Fe_2O_3 — до 1.6% и TiO_2 до 0.5% исследовался в составе керамических масс для получения санитарных керамических изделий, хозяйственного фарфора, майоликовых изделий и печных изразцов.

В опытных составах масс для производства санитарных керамических изделий содержание каолина "Ситница" составляло от 50 до 100% от потребного количества каолинов в литьевых шликерах.

Сравнительный анализ свойств исследованных составов показал, что следующие основные показатели опытных масс находятся в пределах допустимых значений технологического процесса: текучесть, загустеваемость, время набора черепка, механическая прочность отливки в воздушно-сухом состоянии.

Обжиг образцов осуществляли в интервале температур 1150-1250°C с выдержкой при максимальной температуре 1.5 час в туннельной газовой пламенной печи.

Спекание опытных масс, также как и заводских, до водопоглощения менее 0.5% начинается при 1150-1200°C и вплоть до 1250°C массы имеют стабильное водопоглощение и плотность без признаков вспучивания, что свидетельствует о достаточно широком интервале обжига, обеспечивающем практическое использование синтезированных масс.

Водопоглощение опытных образцов составило 0.27-0.33%, открытая пористость 1.1-1.25%, кажущаяся плотность 2310-2370 кг/м³ и их значения близки к данным заводских составов (рис.2). Некоторое увеличение показателя водопоглощения и открытой пористости, а также снижение кажущейся плотности отмечается у опытных масс при увеличении содержания каолина "Ситница" свыше 70%. Это обусловлено закономерным повышением количества свободного кварца в опытных составах масс, которое в заводских шликерах составляет 25-27.4%, а в исследуемых увеличивается до 29.5-31.0%.

ТКЛР исследованных опытных масс по этой же причине также несколько возрастает. В связи с повышенным содержанием Fe_2O_3 в составах масс показатель белизны неглазурованных изделий, определенный белизномером ФБ-2 составляет 60-62%, что на 4-5% ниже заводских показателей. При использовании глушенных глазурей эта разница уменьшается до 1.0-1.5% и отсутствует в случае декорирования изделий цветными глазурами.

Исследования структуры и фазового состава опытных масс пока-

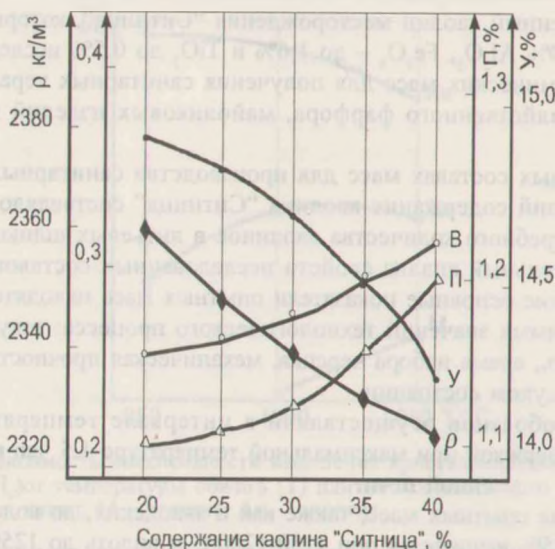


Рис. 2. Зависимость свойств опытных масс: водопоглощения, % (В); кажущейся плотности (Р); открытой пористости, % (П); общей усадки, % (У) от содержания каолина "Ситница".

зывают их аналогичность заводским: структура черепка представлена стекловидной и кристаллической фазой в виде муллита и кварца. Количество муллита выше в массах с увеличенным более 50% содержанием каолина "Ситница", что может быть обусловлено несовершенством кристаллической структуры каолинита.

Проведенные исследования и опытно-лабораторные испытания в заводских условиях показали, что обогащенный каолин с содержанием не менее 30% Al_2O_3 , не более 2.5% $Fe_2O_3 + TiO_2$ и не более 20% свободного кварца может быть использован в производстве санитарных керамических изделий в количестве 50-80% от массы каолиновых составляющих в сочетании с глиной огнеупорной, кварцем и кварцополовошпатовым сырьем.

С целью замены привозных каолинов и огнеупорных глин исследовалась возможность применения обогащенного каолина "Ситница" в сочетании с острожанским бентонитом и флюсующими добавками: мелом (Березовский р-н) и доломитом месторождения "Руба" (Витеб-

ский р-н). Массы включали 70-85% каолина, 5-15% бентонита и 5-15% мела или доломита.

Приготовление шликеров велось шликерным методом, последующее изготовление полуфабриката изделий – шликерным литьем и пластическим формованием. Литевой шликер имел влажность 38-42%.

Обжиг образцов осуществлялся при температуре 950-1000°C с выдержкой в течение 45-60 мин.

В результате исследований установлено, что массы оптимальных составов содержат 70-80% обогащенного каолина, 10-15% бентонита и 10-15% мела.

Исследования показали, что значения пористости в исследованных массах выше у образцов, содержащих мел по сравнению с доломитом. Эта разница составляет 1.3-1.9%, повышаясь с увеличением содержания мела. Это объясняется различным влиянием катионов Mg^{2-} и на строение расплава, а следовательно и спекание масс. Известно [4], что Mg^{2-} обладает более сильной, чем Ca^{2-} способностью снижать содержание алюмосиликатных комплексов вследствие вывода из расплава Al^{3-} и обеспечивать переход групп $[AlO_4]$ в $[AlO_6]$, что не создает условий для возникновения крупных комплексов из групп $[SiO_4]$, способствуя понижению вязкости расплава.

Проведенными исследованиями установлено, что в изученных массах на основе каолинито-монтмориллонитовой составляющей оптимальные параметры пористости обеспечиваются при содержании CaO не менее 5%, соотношении RO/R_2O (где $RO=CaO+MgO$, а $R_2O=Na_2O+K_2O$) в пределах 1.5-4. Водопоглощение оптимальных составов масс должно составлять 18-21%. При этих показателях достигаются оптимальная структура черепка изделий, обеспечивающая качественное глазурное покрытие лицевой поверхности изразцов и высокие эксплуатационные показатели, прежде всего теплопроводность. Ее значения для оптимальных составов масс составляют 0.512 Вт/(мК) при плотности образцов 1710 кг/м³.

Основными кристаллическими фазами в исследованных массах регистрируются анортит, геленит, β -воластонит, α -кварц и шпинель.

Один из этапов работы посвящен использованию обогащенного каолина для изготовления хозяйственного фарфора. Каолин "Ситница" вводился в количестве 10-50% от общего содержания каолинов в составе масс, которое составляет 42%. Оставшаяся часть каолина вводилась сырьем Просняновского месторождения.

Исследования формовочной массы и литьевого шликера показали соответствие их технологических характеристик производственным составам.

Образцы, содержащие 50% каолина “Ситница”, обожженные в туннельной печи при температуре 1350°C характеризуются полной усадкой 11.2-11.5%, что на 4.2-5.0 больше производственных составов, а их белизна составляет 38.5-42.5%, что на 8-10% меньше заводских масс.

Таким образом, обогащенный каолин месторождения “Ситница”, вводимый в половинном количестве от требуемого по рецептуре, в сочетании с просяновским каолином, значительно снижает белизну изделий. Этот показатель сохраняется на уровне промышленного состава Минского и Добрушского фарфоровых заводов только при введении каолина “Ситница” в количестве не более 15%.

Приведенный сопоставительный рентгено-фазовый анализ заводских и синтезированных масс показывает, что в синтезированных массах количество муллита значительно снижено, при одновременном увеличении стекловидной фазы. Это может быть обусловлено несовершенством структуры каолинита, вводимого каолином “Ситница”, а также несколько увеличенным в нем содержанием щелочных оксидов Na_2O и K_2O . Указанное приводит к снижению белизны и увеличению усадки образцов.

В работе проведены также исследования по химическому обогащению каолинов соляной и щавелевой кислотами. Степень очистки при этом достигает 44-51%. При очистке гидросульфитом натрия и соляной кислотой показатель очистки достигает 54%. Наиболее эффективным методом очистки является обогащение с помощью гидросульфита натрия в сернокислой среде с катионитом, где степень очистки достигает 59%. Этот метод позволяет привести показатели белизны к уровню, превышающему промышленные.

Каолин обогащенный и бентонит РБ использовался также при синтезе майоликовых масс при следующем соотношении компонентов, %: бентонит – 5-15; стеклобой – 10-15; каолин “Ситница” обогащенный 55-75; волластонит 5-10. Изготовленные методом шликерного литья и пластического формования изделия, обожженные при температуре 980-1000°C характеризовались водопоглощением 13.3-17.8%. Оптимальные составы масс включали, %: бентонит острожанский – 15; стеклобой – 10; волластонит 5; каолин “Ситница” – остальное. Водопоглощение

поглощение массы составляет 14.3-15.2%. ТКЛР находится в пределах (58-52)10⁻⁷ град⁻¹. Усадка составляет 10.2-11.3%.

Основными кристаллическими фазами синтезированных масс являются кварц и анортит.

Таким образом, выполненные исследования показывают, что природный каолин месторождения "Ситница" и бентонит могут быть использованы в производстве плиток для полов и облицовочных плиток в сочетании с флюсующими добавками.

Обогащение каолина значительно улучшает его качественные характеристики, что делает это сырье перспективным для использования в производстве санитарных керамических, майоликовых изделий, печных изразцов, огнеупорных материалов и других видов изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Комплексное исследование белорусских каолинов как сырья для керамической промышленности / И.А. Левицкий, Е.М. Дятлова, Г.Я. Миненкова, П.З. Хомич // Стекло и керамика. –1995. –№ 11-12. – С. 17-21.
2. Lach V. Microstructural changes during the firing of wall tile and sanitaryware // Ceramurgia Int. –1978. –№ 4. –Р. 28-37.
3. Павлов В.Ф. Низкотемпературные массы для производства керамических изделий // Обзорная информация. Серия 5. Керамическая промышленность. Выпуск 1. –М.: ВНИИЭСМ. – 1981. – 44с.
4. Павлов В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. М.: Стройиздат. –1977. –240с.