

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 666.295.4:666.75

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАОЛИНОВ БЕЛОРУССКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ «СИТНИЦА» И «ДЕДОВКА» ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ОГНЕУПОРОВ

© Канд. техн. наук *Е.М. Дятлова*, канд. техн. наук *Р.Ю. Попов*, *О.А. Сергеевич*, *А.С. Собачевский*, *А.В. Шидловский*

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь
Государственное предприятие «Институт НИИСМ», г. Минск, Республика Беларусь



Дятлова Е. М.
доцент



Попов Р.Ю.

В статье представлены краткие сведения о наиболее распространенных месторождениях каолинового сырья на территории Республики Беларусь. Детально исследованы термические и dilatометрические характеристики природных и обогащенных мокрым способом каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка». Установлено, что данное сырье является перспективным с точки зрения использования его в производстве алюмосиликатных огнеупорных изделий.

Ключевые слова: каолин, дифференциально-термический анализ, dilatометрическая кривая, усадка, обогащение, огнеупорные изделия.

The article gives brief information about the most widely-spread kaolin raw materials' deposits on the territory of the Republic of Belarus. Thermal and dilatometric characteristics of natural kaolins and kaolins enriched with the method of clarification of «Sitnitsa» and «Dedovka» deposits are studied in detail. It is stated that these raw materials are industrially prospective from the point of view of using them in the production of silica-alumina refractory materials.

Keywords: kaolin, differential thermal analysis, dilatometric curve, shrinkage, enrichment, refractory products.

Введение

Как известно, в Республике Беларусь нет промышленноэксплуатируемых месторождений каолиновых глин, в связи с чем белорусские потребители каолина традиционно ориентированы на его поставки из Украины. Использование дорогостоящего импортного каолинового сырья существенно влияет на технико-экономические показатели отечественных производителей и тормозит развитие импортозамещающих производств в Республике в целом. Проблема создания собственной минерально-сырьевой базы каолинового и огнеупорного сырья и перспективных технологий по переработке, глубокому обогащению и модификации природных каолинов белорусских месторождений весьма актуальна. Каолины достаточно широко применяются в промышленности строительных материалов: при производстве керамических плиток для полов, стен, санитарно-техниче-

ской керамики и т.д. Однако наиболее целесообразным является его использование при производстве различного вида фарфора и огнеупорных изделий. Данный глинистый материал является весьма востребованным, но достаточно дорогостоящим. До сих пор в Республике Беларусь он является предметом импорта, хотя потенциально перспективными на сегодняшний день в стране являются несколько каолиновых месторождений: «Ситница», расположенное в восточной части Лунинецкого района Брестской области (суммарные запасы первичного каолина-сырца этого месторождения составляют около 2,53 млн т), а также «Дедовка», размещающееся в западной части Житковичского района Гомельской области, и представлено первичными и вторичными каолинами (общие запасы первичного каолина-сырца составляют 7,02 млн т, вторичного — 1,23 млн т).

Анализ потребления огнеупорных изделий промышленностью РБ свидетельст-

вует о том, что ежегодно в страну импортируется около 16,5 тыс. т шамотных огнеупорных материалов на общую сумму 6,4 млн \$ в год, причем от 30 до 50 % из них могут быть изготовлены на основе отечественного каолинового сырья. Следует отметить, что развитие огнеупорной промышленности в Республике сдерживается несколькими факторами: недостаточной степенью изученности белорусского огнеупорного сырья, отсутствием развитой инфраструктуры для его добычи и обогащения, а также дорогостоящими топливно-энергетическими ресурсами, необходимыми для получения огнеупоров.

Таким образом, основной целью настоящей работы являлась оценка термических характеристик каолинов РБ в сравнении с известными аналогами, разработка составов масс и ресурсосберегающей технологии производства огнеупорных материалов с их использованием, обеспечивающей получение изделий с эксплуатационными характеристиками, близкими к зарубежным аналогам.

Методика, материалы и результаты эксперимента

Наличие в республике каолинового сырья открывает возможности организации производства огнеупорных керамических изделий алюмосиликатного типа для нужд отечественной промышленности. Как было указано, отечественные каолины не являются высококачественным сырьем и по основным показателям не соответствуют требованиям действующих ГОСТ. Поэтому необходимо проведение исследования термических и деформационных характеристик каолинов, особенно важных для огнеупоров, а также экспериментальных работ по подбору пластифицирующих и отошающих компонентов, обеспечивающих технологичность

формовочной массы и требуемые характеристики огнеупорных материалов.

Качество огнеупора всецело зависит от характеристик исходных компонентов, основным из которых является каолин. В связи с этим следует детально рассмотреть его химический и минералогический составы, а также основные физико-химические и технологические характеристики.

Из представленных данных видно, что природные каолины характеризуются высоким содержанием кварцевой составляющей, а также железосодержащих соединений. Использование каолинов природного происхождения возможно для низкоглиноземистых огнеупоров, поскольку содержание Al_2O_3 в природном сырье составляет 16–19 %, с целью расширения возможностей использования отечественного сырья рекомендуется проводить мокрое обогащение, позволяющее повысить количество данного огнеупорного оксида до уровня 33–34 %.

Деформационно-механические и термические свойства имеют важное значение в особенности для огнеупорных изделий и характеризуют способность материалов сопротивляться разрушению, а также необратимому изменению формы (пластической деформации) под действием внешних нагрузок в условиях повышенных температур.

В отношении исследуемых природных разновидностей каолинов «Ситница» и «Дедовка» такие свойства играют важную роль, поскольку позволяют осуществить подбор режимов обжига, а также установить постоянство размеров в ходе длительного пребывания при высоких температурах, что особенно важно в несущих конструкциях различных тепловых агрегатов и т.д.

На рис. 1 представлены кривые DSC природных первичных и обогащенных каолинов, а также известного просяновского каолина.

Таблица 1. Химический состав природных и обогащенных каолинов РБ

Сырье	Содержание оксидов, %*										
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	P_2O_5	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	ппп
Каолин «Ситница» (природный)	63,12	22,13	1,49	0,53	—	0,17	0,51	0,68	0,14	3,96	7,27
Каолин «Дедовка» (природный)	71,43	18,06	0,53	0,34	0,11	0,06	0,01	0,02	0,13	5,87	3,44
Каолин «Ситница» (обогащенный мокрым способом)	46,17	36,68	2,12	0,89	—	0,26	0,37	0,34	0,11	1,89	11,17
Каолин «Дедовка» (обогащенный мокрым способом)	51,31	34,02	1,64	0,67	0,13	0,21	0,31	—	0,03	3,52	8,16

*—Здесь и далее по тексту, приведено массовое содержание, мас. %.

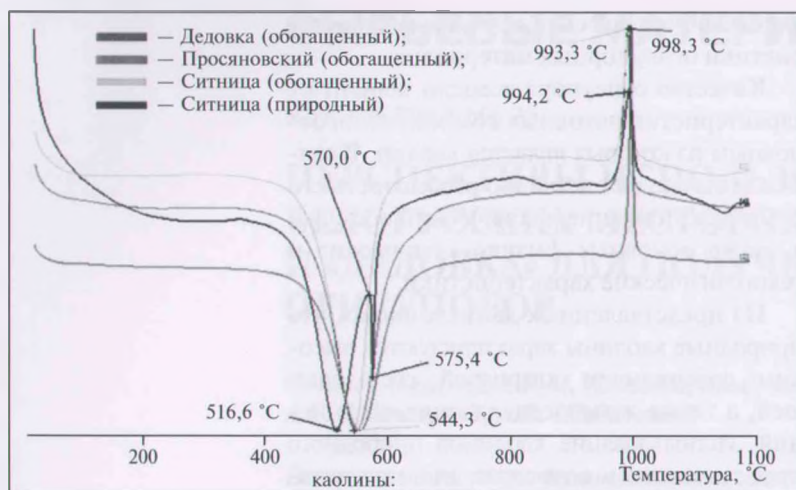


Рис. 1. Кривые DSC исследуемых каолинов

Отмечается, что ход кривых DSC аналогичен, однако в природном каолине «Ситница» выше температуры 800 °C фиксируется некоторое отклонение от линейной зависимости, что может быть вызвано процессами в примесной части сырья. До температуры 100 °C в обогащенном сырье, а до 230 °C в природном происходит удаление физически связанной воды. Кроме того, в указанном температурном интервале могут происходить изменения в минерале галлуазите, имеющего состав, близкий каолину и играющий роль примеси.

Интенсивный эндоэффект в области температур 500–600 °C соответствует разрушению решетки каолинита при отщеплении и удалении из него кристаллизационной воды вследствие разложения по реакции: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O$. Соединение $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ является аморфным продуктом с частичным сохранением структуры каолинита, который называют метакаолинитом. Каолинит, лишенный химически связанной влаги, необратимо теряет пластичность.

На кривой DSC природного каолина в данной температурной области наблюдаются два эндотермических эффекта — 516 и 575 °C. Если первый эффект можно интерпретировать разложением каолинита, то второй объясняется полиморфными превращениями кварца, в избытке находящегося в природном сырье.

Экзотермический эффект в интервале температур 978–1030 °C связан с протекающими процессами муллитизации. Происходит диссоциация метакаолинита с последующим объединением однородных структурных единиц $[SiO_4]$ и $[AlO_4]$ в более или менее протяженные группировки аморфных веществ и одновременным ростом

равнозначности внутри тетраэдрических связей. Параллельно иногда кристаллизуется небольшое количество $\gamma-Al_2O_3$ или муллитоподобной фазы. Нет четкой аргументации экзотермического эффекта при 950–980 °C. Наиболее вероятно, что источник энергии экзотермии — свободная энергия метакаолинита. При 700–1000 °C карбонаты диссоциируют с выделением углекислоты, сульфиды окисляются с образованием сернистого газа, окончательно окисляются органические примеси.

При температуре выше 1100 °C с выделением тепла метакаолинит перестраивается с образованием муллита по реакции: $3[Al_2O_3 \cdot 2SiO_2] \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4SiO_2$.

С ростом температуры количество муллита непрерывно возрастает и достигает максимума при температуре термообработки 1250–1350 °C (формирование вторичного муллита). Длительная выдержка при температурах свыше 1200 °C не влияет на увеличение выхода муллита, но способствует росту его кристаллов. Теоретически весь глинозем, содержащийся в каолине, должен перейти в муллит, однако практический выход муллита никогда не достигает теоретического.

Следует отметить, что при повышении температуры выше 1050 °C на кривой DSC природного каолина наблюдается эндотермический эффект, который, по нашему мнению, связан с возможным разложением целого ряда твердых растворов, образующихся при термообработке сырьевых материалов, в состав которых входят железистые соединения, даже если они присутствуют в незначительных количествах. В литературных источниках [1–6] встречается информация о похожих процессах в подобных сырьевых материалах.

Полученные результаты показывают, что фазовые превращения при нагревании природных и обогащенных каолинов образцы из месторождений «Ситница» и «Дедовка» практически идентичны.

Наблюдаемый резкий экзотермический пик в области температуры 1000 °C для каолина просяновского месторождения (обогащенного) свидетельствует о том, что процесс муллитизации в данном сырьевом материале идет достаточно быстро и интенсивно по сравнению с исследуемыми каолинами, что говорит о высокой степени чистоты материала, а также отсутствии каких-либо препятствий для протекания процессов, предшествующих формированию муллита.

На рис. 2 представлены высокотемпературные дилатометрические кривые природных и обогащенных каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка» в температурном диапазоне 100–1400 °С, описывающие характер изменения линейных размеров образцов при повышении температуры, косвенно характеризующий термомеханические свойства, такие как кратковременная прочность при высоких температурах и температура деформации под нагрузкой [1, 2].

В интервале температур до 500 °С наблюдается небольшое изменение размеров образцов обоих каолинов, так как их термическое расширение в основном компенсировалось усадкой, связанной с удалением адсорбционной воды и началом дегидратации каолинита.

При температуре 500 °С для природных каолинов обоих месторождений наблюдается небольшое расширение образцов – 0,75 % для каолина «Ситница» и 0,50 % для каолина «Дедовка», вероятно обусловленное полиморфным превращением примесного кварца (из β- в α-форму с увеличением объема на 0,82 %). Далее вплоть до температуры 945 °С размер образцов практически не изменяется: усадка компенсируется за счет термического расширения. Образцы каолинов в температурном интервале 950–1050 °С изменяют свои размеры с незначительным расширением, что вероятно обусловлено образованием при 1060 °С модификационной фазы кремнезема – метастабильного α-кristобалита, резкое увеличение объема (около 15,5 %) которого несколько компенсируется уплотнением за счет объединения структурных единиц метакаолинита.

Выше температуры 1150 °С наблюдается резкий переход дилатометрических кривых в сторону усадки, что свидетельствует об активизации процесса спекания каолинов обоих месторождений с образованием жидкой фазы и формированием муллита.

Необходимо отметить наличие следующих характеристических точек на дилатометрических кривых каолинов (изменение формы образцов согласно методике исследования): спекание, при котором изменение размеров устанавливается на уровне 5 % (значения температуры составляют для природного каолина «Ситница» – 1361 °С; для каолина «Дедовка» данное значение выходит за пределы измерений нагревательного прибора и свидетельствует о более высокой его огнеупорности).

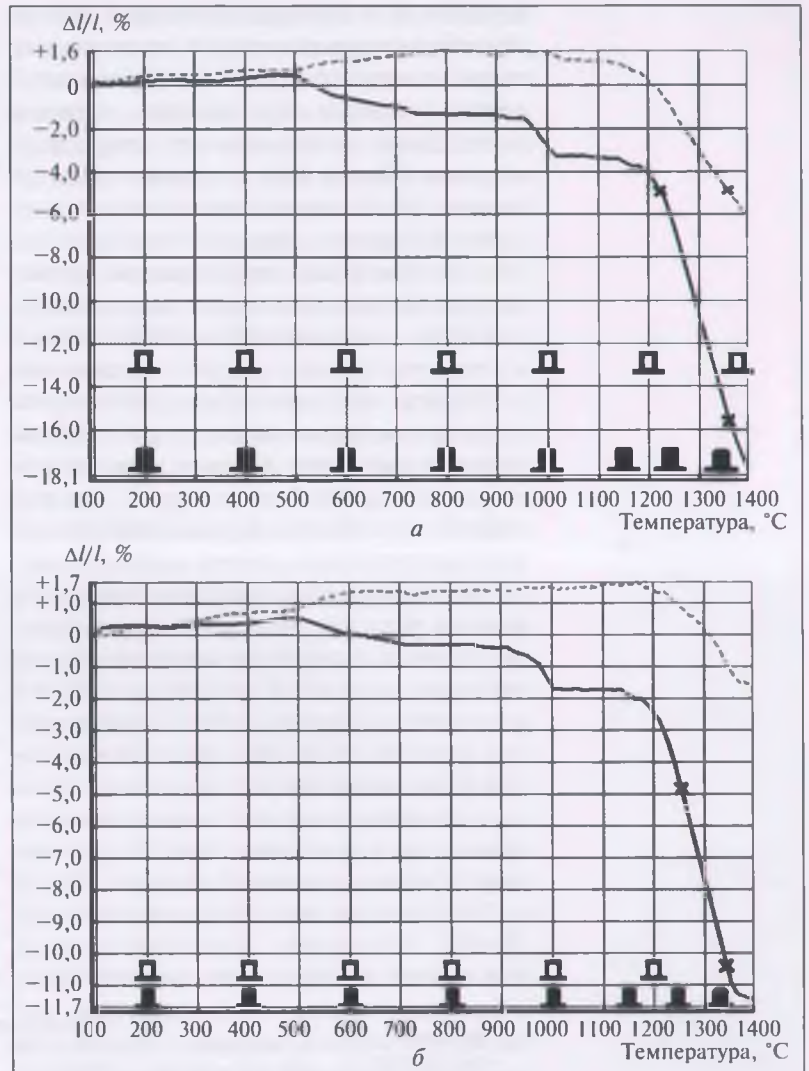


Рис. 2. Дилатометрические кривые каолинов месторождений «Ситница» (а) и «Дедовка» (б).

----- (□) — природный каолин;
 — (■) — обогащенный каолин

На дилатометрических кривых необогащенных каолинов в исследуемом температурном диапазоне не обнаружены следующие изменения состояния образцов: размягчение (жидкая фаза выходит на поверхность с округлением углов и уменьшением неровностей); сфера (форма образований управляется поверхностным натяжением); полусфера (высота соответствует половине ширины основания образца с углом контакта 90° и выше) и колокол (образование неоднородных фаз, кристаллизация или отделение одной фазы от другой); плавление (высота образца опускается до трети начальной высоты и одновременно соотношение между основанием и высотой превышает максимальное значение).

Это связано в первую очередь с большой запесоченностью природных разностей каолинов исследуемых месторождений, препятствующей процессу спекания. При этом каолин «Дедовка» имеет меньшие значения усадки по сравнению с образцами

из каолина «Ситница», что также можно объяснить наличием в нем большего количества кварцевых примесей. Дилатометрические кривые обогащенных каолинов значительно отличаются от природных аналогов. Идентичность кривых наблюдается до 500 °С и характеризуется термическим расширением образцов. Затем до 950 °С обогащенные каолины претерпевают равномерную усадку, связанную с разложением. В области температур 950–1000 °С наблюдается ускорение усадочных явлений (~2 %), что обусловлено переориентацией структурных составляющих и уплотнением структуры образцов. В природных же каолинах этот скачок отсутствует, так как усадка компенсируется расширением при переходе примесного кварца в кристобалит.

Температура спекания, при которой изменение размеров устанавливается на уровне 5 % для обогащенных каолинов, составляет: для каолина «Ситница» — 1225 °С, для каолина «Дедовка» — 1257 °С, а температура размягчения за счет образования жидкой фазы, вызывающей округление углов и уменьшение поверхностных неровностей, соответствует температуре 1362 °С для каолина «Ситница» с общей усадкой 15,70 % и 1343 °С для каолина «Дедовка» с усадкой 10,45 %. Последняя характеристическая точка для природных каолинов на представленных кривых не фиксируется, что также, по нашему мнению, объясняется наличием кварцевых составляющих в природном сырье, препятствующих процессам спекания.

Интерес представляет изучение характера данных кривых в области температур 1400–1700 °С, однако возможности измерительного нагревающего оптического микроскопа ограничены.

В табл. 2 представлены средние значения показателей свойств исследуемого каолинового сырья.

Можно отметить, что чувствительность к сушке, показатели воздушной усадки и упругости у рассматриваемых каолинов практически одинаковы. Огнеупорность образцов превышает 1580 °С, что позволяет их классифицировать как огнеупорное сырье.

В этой работе приводятся данные по синтезу огнеупорных материалов на основе каолина «Ситница», как более перспективного с точки зрения разработки месторождения в ближайшее время. Экспериментальные составы для синтеза алюмосиликатных огнеупоров разрабатывались на основе следующих компонентов: в качестве глинистого сырья использовались природный каолин месторождения «Ситница» в количестве 10–90 %, а также огнеупорная глина латненская в количестве 10–20 %; для отощения керамических масс применялся шамот алюмосиликатный на основе исследуемого каолина в количестве 10–30 %.

В технологии производства шамотных огнеупоров в составах масс могут применяться два вида шамота: высокожженный и низкожженный. Высокожженный шамот получают путем обжига глинистого сырья при температурах до 1300 °С. Он является наиболее часто используемым сырьевым материалом при изготовлении шамотных огнеупоров, так как способствует снижению усадки изделий не только при сушке, но и при обжиге.

Изделия из низкожженного шамота изготавливают из пластичных спекающихся глин, отошающихся шамотом, который обжигается при 700–800 °С. При таком обжиге глина дегидратируется, теряет свою пластичность и, следовательно, становится отошающим спекающимся материалом. Полученный низкожженный шамот измельчают и вводят в массу по той же схеме, что и при обычном производстве шамотных изделий. Во время обжига изделий усадка шамота идет параллельно с усадкой связующей

Таблица 2. Основные технологические свойства исследуемых каолинов

Наименование показателя	Месторождения каолинов			
	«Ситница» (природный)	«Ситница» (обогащенный мокрым способом)	«Дедовка» (природный)	«Дедовка» (обогащенный мокрым способом)
Чувствительность к сушке (по З.А. Носовой)	0,11	0,30	0,11	0,18
Воздушная усадка, %	3,9	5,5	4,1	4,6
Запесоченность, %	64,3	39,6	61,2	24,83
Огнеупорность, °С	1620	1620	1750	1750

глины, в результате уменьшаются разрывы между шамотным зерном и частицами глины и изделия получаются более плотными и прочными. Вместе с тем, изделия в некоторой степени сохраняют свое зернистое строение. При этом одновременная и согласованная усадка шамота и связки не вызывает тех напряжений, которые возникают при обжиге обычного шамотного огнеупора, в котором крупные зерна шамота противодействуют усадке связующей глины. Поэтому, несмотря на плотность изделий из низкоожженного шамота, их термическая стойкость остается сравнительно удовлетворительной [1, 2].

При выполнении эксперимента в качестве отошителя использовался шамот из природного каолина «Ситница», полученного в электрической печи при температурах обжига 800 °С (низкоожженный) и 1200 °С (высокоожженный). Обоженные гранулы шамота подвергались измельчению в шаровой мельнице и рассеву на 2 фракции: мелкую (размер частиц <0,5 мм) и крупную (1–3 мм). Кроме того, для сравнения использовался шамот непрерывного зернового состава (0–3 мм).

Образцы огнеупорных изделий получали полусухим прессованием. Из предвари-

тельно высушенных материалов согласно рецептуре приготавливали шихтовые смеси. Глинистые компоненты (каолин и огнеупорная глина) подвергались сухому помолу в шаровой мельнице в течение 15 мин и просеву через сито № 1. Были изготовлены и исследованы составы масс с использованием низкоожженного (1Н, 2Н, 3Н) и высокоожженного шамота (1В, 2В, 3В), полученного на основе каолина «Ситница». В зависимости от задач эксперимента шамот вводился определенного зернового состава. Массы увлажняли до влажности 7–9 %. Порошок вылеживался несколько суток для усреднения. Образцы получали методом полусухого прессования на гидравлическом прессе при давлении 35–40 МПа (двухступенчатое прессование). Сушку образцов производили в сушильном шкафу при температуре 110 ± 5 °С, обжиг — в электрической печи в области исследуемых температур (1200–1300 °С) с выдержкой при максимальной температуре 1 ч и скорости подъема температуры 250 °С/ч.

Анализ данных, приведенных в табл. 3, свидетельствует, что показатели водопоглощения, плотности и пористости материалов коррелируют между собой. С ростом температуры обжига наблюдается за-

Таблица 3. Показатели свойств опытных образцов, синтезированных при различных температурах

Номер состава	Показатели свойств керамики					Фазовый состав синтезированного материала
	температура обжига, °С	водопоглощение, %	кажущаяся плотность, кг/м ³	открытая пористость, %	прочность при сжатии образцов, МПа	
1Н	1200	13,92	1710	23,80	51,7	α-кварц, муллит, кристобаллит, гематит
2Н		12,13	1760	21,35	53,8	
3Н		11,35	1790	20,32	54,7	
1В		14,43	1700	24,53	45,1	
2В		13,63	1720	23,44	47,7	
3В		12,77	1750	22,34	48,9	
1Н	1250	12,82	1790	22,94	52,6	α-кварц, муллит, гематит
2Н		11,89	1800	21,40	54,8	
3Н		10,43	1810	18,88	56,3	
1В		13,54	1750	23,69	47,6	
2В		12,83	1770	22,70	48,3	
3В		11,17	1790	19,99	49,0	
1Н	1300	11,72	1820	21,30	54,2	α-кварц, муллит, корунд
2Н		10,85	1840	19,96	56,1	
3Н		9,43	1860	17,53	60,3	
1В		12,74	1770	22,55	48,1	
2В		11,03	1790	19,74	49,2	
3В		10,17	1800	18,31	50,7	

кономерное повышение кажущейся плотности материала, снижение открытой пористости и водопоглощения, что связано с нарастанием количества расплава и его проникающей способности при повышении температуры, который заполняет поровое пространство и пустоты между формирующимися кристаллическими образованиями. Кроме того, увеличение температуры синтеза способствует образованию кристаллической фазы муллита с повышенными прочностными характеристиками.

Минимальные значения водопоглощения (<10 %) достигаются в образцах после обжига 1300 °С на основе природного каолина «Ситница» и низкоожженного шамота.

Установлено, что с увеличением содержания низкоожженного шамота в составе массы и увеличении температуры обжига прочность образцов при сжатии повышается и составляет 60,3 МПа. Высокие показатели механической прочности при использовании низкоожженного шамота объясняются тем, что во время обжига изделий усадка шамота идет параллельно с усадкой связующей глины, благодаря чему уменьшаются разрывы между шамотным зерном и глиной, а черепок получается более плотный и прочный. При введении шамота, обожженного при более высоких температурах, за счет меньшей реакционной способности процессы спекания протекают менее активно, что сказывается на показателях плотности черепка, а, следовательно, и на значении механической прочности.

Огнеупорность синтезированных образцов огнеупоров превышает 1580 °С, температура начала деформации под нагрузкой ~1400 °С. Температурный коэффициент линейного расширения керамики имеет средние значения $(4,85-5,28) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, практически не зависит от вида используемого шамота и несколько увеличивается с повышением температуры обжига образцов, что обусловлено изменением соотношения кристаллической и стекловидной фаз.

Анализируя дифрактограммы шамотных огнеупоров, полученных при использовании природного каолинового сырья, можно отметить, что их минеральный состав представлен преимущественно муллитом, α -кварцем и кристобалитом. Сле-

дует отметить, что материалы, полученные с использованием обогащенных каолинов, характеризуются наличием в своем составе муллита, некоторого количества α -кварца и практически отсутствием кристобалита.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о возможности и перспективности применения белорусских каолинов для получения керамических алюмосиликатных огнеупорных изделий. По химическому составу (содержанию Al_2O_3) и основным характеристикам (огнеупорность, температура деформации под нагрузкой, механическая прочность и др.) синтезированные огнеупорные материалы соответствуют требованиям ГОСТ 28874–2004 на полукислые и шамотные огнеупоры. Установлено, что исходные керамические массы могут содержать до 90 % природного каолина и низкоожженного шамота на его основе, что позволяет освоить ресурсосберегающую технологию производства востребованных алюмосиликатных огнеупоров в Республике Беларусь.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Стрелов К.К.* Технология огнеупоров / К.К. Стрелов, П.С. Мамыкин. — М.: Металлургия, 1978. — С. 376.
2. *Карклит А.К.* Огнеупорные изделия, материалы и сырье / А.К. Карклит и [др.]. — М.: Металлургия, 1977. — С. 209.
3. *Бобкова Н.М.* Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений / Н.М. Бобкова. — Минск: Вышэйшая школа, 1984. — 256 с.
4. *Эйтель В.* Физическая химия силикатов / В. Эйтель. — М.: изд-во иностр. лит-ры, 1962. — 1055 с.
5. *Павлов В.Ф.* Исследование фазовых превращений в глинах различного минералогического состава в процессе непрерывного нагрева / В.Ф. Павлов, В.С. Митрохин // Совершенствование технологии и расширение ассортимента производства керамических изделий: тр. НИИСтройкерамики. — М., 1975. — Вып. 40–41. — С. 204–221.
6. *Sergievich O.A.* Thermal and deformative characteristics of kaolin raw deposits of the republic of Belarus / O.A. Sergievich, E.M. Dyatlova, R.U. Popov, A.S. Sobachevskii // [Engineering structures and technologies], Taylor&Francis, 2015 year. — № 7 (2). — Pp. 93–98.