

ПРИМЕНЕНИЕ КАОЛИНОВ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИКИ СТРОИТЕЛЬНОГО И ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Попов Р.Ю., асс., к.т.н. кафедры ТСиК, Сергиевич О.А., аспирант, Сиякина Т.О., инженер, Новикова И.О., ст. гр. ХТиТ-9, Похомова А.Л., ст. гр. ХТиТ-9
Научный руководитель доц., к.т.н. Дятлова Е.М.

*УО «Белорусский государственный технологический университет»
Государственное предприятие «Институт НИИСМ» (г. Минск)*

Каолины широко востребованы в керамической промышленности для производства фарфоровых и фаянсовых изделий. В электротехнике каолины применяются для производства изоляторов. В огнеупорной промышленности каолин в смеси с графитом используется для производства тиглей и др. изделий. Также каолин широко используется в алюминиевой, бумажной, текстильной, кабельной и резиновой, химической и мыловаренной промышленности, в парфюмерии, в производстве карандашей, красок (как наполнитель) и др. Каолин характеризуется пониженной пластичностью и повышает близину изделий [1].

Без обогащения первичный каолин применяют в производстве кислотостойких огнеупоров, фаянса и строительной керамики [1].

Проявления каолинов и перспективные площади на каолины в республике впервые были выявлены в 1957 – 1961 гг. при проведении поисковых работ на цветные металлы в пределах Микашевичско-Житковичского горста. Вслед за этим, на выявленных объектах были проведены поисково-оценочные работы и предварительная разведка. В результате были открыты месторождения «Ситница», «Дедовка», «Березина», «Люденевичи».

Вещественный состав природных первичных каолинов двух крупнейших месторождений Республики Беларусь «Ситница» и «Дедовка» представлен 30 – 35 %* истинно глинистых минералов (в основном каолинита) и 60–65 % примесной части, состоящей из кварца и материнской полевошпатовой породы.

В связи с этим природные каолины в керамической промышленности могут быть использованы весьма ограниченно, только для производства строительной керамики. Для более ответственных изделий (технической керамики, некоторых видов огнеупоров) необходимо повышение кондиционности каолинового сырья [2].

На основании результатов проведенных исследований для каолинового сырья белорусских месторождений, отличающихся по гранулометрическому составу значительным содержанием грубодисперсных фракций (свыше 0,06 мм – около 60 %), возможным является сухой способ обогащения. Однако, в связи высокой природной влажностью сырья необходимы дополнительные затраты на сушку и подготовку каолина-сырца. По этой причине можно рекомендовать гидравлический способ обогащения: безэлектролитное обогащение в гидроциклоне, отличающееся простотой установки и высокой производительностью, а также малыми потерями основного продукта. Дополнительно для каолинов, применяющихся при получении технических материалов, с целью снижения содержания железистых примесей в составе рекомендуется применять химический метод отбеливания с очисткой от оксидов железа восстановлением $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ гидросульфитом натрия в сернокислой среде с использованием катионита.

На основании проведенных исследований свойств природных и обогащенных каолинов были разработаны составы керамических масс для получения строительной, огнеупорной и технической керамики. Изучены физико-технические характеристики синтезированных керамических материалов.

Разработанные составы масс, содержащие природные каолины вышеуказанных месторождений, для получения керамического кирпича с улучшенными эксплуатационными характеристиками, которые можно применять для футеровки печных вагонеток, а также для строительства бытовых печей и каминов после обжига при 1050 °С имели следующие показатели свойств: водопоглощение – 9,5 – 21,0 %; открытая пористость – 19,6 – 38,2 %; кажущаяся плотность – 1710 – 2050 кг/м³, ТКЛР (при 300 °С) – (4,18–6,41)·10⁻⁶ К⁻¹; механическая прочность при сжатии – 20,6 – 25,8 МПа.

Для получения керамических плиток, применяемых для настила полов, предложены составы керамических масс, позволяющие получать материалы после обжига при 1160 °С со следующими показателями свойств: водопоглощение – 0,5 – 4,5 %, прочность при изгибе – 25 – 40 МПа, ТКЛР – (4,30 – 7,28)·10⁻⁶ К⁻¹, общая усадка – 3,8 – 5,4 %. В тоже время применение каолинов в составе масс плиток для облицовки стен позволяет получать керамику при температуре 1100 °С, имеющую характеристики: водопоглощение – 15,1 – 20,1 %, кажущая плотность – 1680 – 1730 кг/м³, прочность при изгибе – 14,5–17,6 МПа [3].

Образцы составов с использованием каолина «Ситница» по сравнению с образцами, включающими каолин «Дедовка», являются более прочными в связи с повышенным содержанием Al₂O₃, кроме того они отличаются меньшим содержанием свободного кварца, что благоприятно сказывается на процессе спекания экспериментальных керамических масс. Однако, в связи с повышенным содержанием Fe₂O₃ в каолине «Ситница» образцы с его использованием имеют темно-серый цвет, что необходимо учитывать в производстве при получении неглазурованных изделий. С использованием менее ожелезненного каолина «Дедовка» для получения материалов с водопоглощением 7,3–8,2 % необходимо дополнительно вводить легкоплавкие компоненты с целью активации процесса спекания: легкоплавкие глины, полевые шпаты, молотое стекло и т.д. [3].

В процессе исследований отработана методика обогащения природного сырья для получения керамики технического назначения, включающая предварительное отмучивание первичного каолина с последующим химическим обогащением сырья гидросульфитом натрия в сернокислой среде.

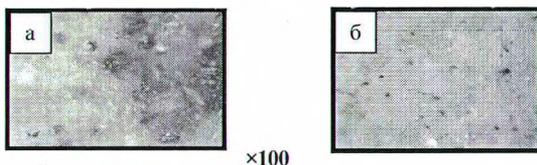
С использованием обогащенного сырья, проведенного по данной методике, разработаны составы термостойкой муллито-кордиеритовой керамики, свойства которой после обжига при температуре 1300 °С, характеризуются следующими показателями: водопоглощение – 15,6 %; открытая пористость – 31,5 %; кажущаяся плотность – 2020 кг/м³, ТКЛР (при 300 °С) – 3,05·10⁻⁶ К⁻¹; механическая прочность при изгибе – 20 МПа; удельное объемное электросопротивление (при 100 °С) – 2,9·10¹² Ом·см; усадка – 4,8 %. Фазовый состав материала представлен преимущественно кордиеритом, в качестве побочных фаз фиксировались кварц, муллит, корунд, энстатит и шпинель. Разработанные композиции применялись для изготовления партии изоляторов, которые в настоящее время эксплуатируются в промышленных условиях в качестве конструктивных элементов тепловых агрегатов.

Получены образцы огнеупорных материалов алюмосиликатного типа с применением в качестве основного сырья природных и обогащенных каолинов Республики Беларусь, шамотного отощителя и небольшого количества (до 10–15 %) огнеупорных глин.

Установлены закономерности изменения физико-технических характеристик керамических огнеупорных материалов и их фазового состава от температуры обжига и содержания каолинов указанных месторождений. Выявлено, что применение небогащенного каолинового сырья позволяет получить низкоглиноземистые шамотные (полукислые) алюмосиликатные огнеупорные материалы группы LF 10, и

случае использования обогащенных каолинов – шамотных уплотненных алюмосиликатных огнеупорных материалов группы FC 35 согласно ГОСТ 28874 – 2004. Огнеупорность таких изделий составляет выше 1580 °С, открытая пористость – 14,40 – 20,6 %, предел прочности при сжатии – 23 – 67 МПа, температура начала размягчения – выше 1360 °С.

Фазовый состав опытных образцов шамотных огнеупоров представлен муллитом, кварцем и кристобалитом. Микроструктура образцов поликристаллическая, мелкозернистая, текстура неоднородная (рисунок 1 а). Дефекты поверхности присутствуют в виде небольших сферовидных выступлений, что вероятно обусловлено наличием зерен примесных полевошпатовых пород и их расплавлением во время обжига. Кварц представлен в виде крупных зерен оскольчатой угловатой формы, распределен равномерно. Помимо зерен кварца на микрофотографиях присутствуют примеси железа в виде гематита. С увеличением температуры обжига увеличивается интенсивность окраски.



×100

Рисунок 1 – Микрофотография образца огнеупора, обожженного при температуре 1200 °С, с использованием природного (а) и обогащенного мокрым способом каолина (б)

Фазовый состав материала, синтезированного с использованием обогащенного мокрым способом каолина, представлен преимущественно муллитом, присутствует кварц, значительно снижена доля кристобалита по сравнению с образцами керамики на основе природного каолина. Микроструктура образцов поликристаллическая, мелкозернистая, текстура однородная. Кварц представлен в виде небольших зерен, распределенных равномерно по объему образца. Помимо зерен кварца на микрофотографиях присутствуют примеси железа в виде гематита, содержание которых значительно ниже, чем в случае использования природного сырья.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлены оптимальные составы, включающих природные и обогащенные каолины Республики Беларусь, отходы их обогащения, а также условия синтеза, обеспечивающие получение керамических материалов строительного (кирпич, плитка для облицовки стен и полов) и технического (электроизоляционные материалы и огнеупоры) назначения с заданными физико-техническими характеристиками. Целесообразность такого использования каолинов обусловлено удовлетворительными эксплуатационными характеристиками керамики на основе разработанных составов, экономическими соображениями, расширением сырьевой базы керамической отрасли, снижением импорта каолинового и огнеупорного глинистого сырья. Кроме того, в случае проведения обогатительных работ при добыче отечественных каолинов, области применения этого сырья значительно расширяется, кроме того появится возможность применения отходов обогащения каолинов в качестве отощающей добавки при производстве стеновых материалов, что значительно повысит их качественные характеристики.

Литература

- 1 Августиник, А.И. Керамика / А. И. Августиник. – Л.: Стройиздат, 1975. – 592с.
- 2 Берзон, С.А. Обогащение керамического сырья / С.А. Берзон, В.А. Мейтина // Тр. НИИСтройкерамика. – М., 1957. – С. 96–101.

3 Исследование каолинов белорусских месторождений с целью использования в производстве керамических плиток различного назначения / О.А. Сергеевич, Е.М. Дятлова, Г.Н. Малиновский, С.Е. Баранцева, Р.Ю. Попов // Труды БГТУ, серия "Химия и технология неорганических веществ".—2013.—С.110 – 117.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛУШЕНЫХ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Т.Т. Стабровская ст.гр. ХТит-8

Научный руководитель ст. преподаватель, к.т.н Кравчук А.П.

УО «Белорусский государственный технологический университет» (г. Минск)

Одним из способов достижения высоких декоративно-эстетических характеристик стекол является их глушение, которое приводит к потере прозрачности стекла и появлению молочно-белой окраски. Глушеные стекла находят применение в строительстве в качестве облицовочного материала, все большее внимание уделяется производству глушеной сортовой посуды, отличающейся высоким декоративным эффектом.

Глушение стекол достигается в процессе фазового разделения: кристаллизации и/или ликвации при введении специальных добавок – глушителей, например фторидов, фосфатов, ZrO_2 , TiO_2 . Управляя этими процессами, удастся получать разнообразные материалы на основе стекла с регулируемой прозрачностью.

Целью настоящей работы является получение стекол, глушенных в результате ликвационного разделения, что позволяет избежать применения в качестве глушителей токсичных, дорогостоящих и дефицитных соединений.

Анализ данных литературы показал, что для синтеза стекол, обладающих высокой склонностью к ликвации, целесообразно выбрать область боросиликатной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, в которой содержание SiO_2 , B_2O_3 и Na_2O варьировалось в интервале 56–65, 7–16 и 5–14 мас.% соответственно, а содержание остальных оксидов оставалось постоянным. Усиление процессов ликвационного разделения и улучшения технологичности стекол обеспечивалось путем введения CaO и ZnO в количестве 11 и 8 мас.%. Для повышения технико-эксплуатационных свойств стекол использовали оксид Al_2O_3 , который повышает их химическую устойчивость, твердость и термостойкость.

Синтез опытных стекол осуществлялся в фарфоровых тиглях в газовой стекловаренной печи при температуре 1500 °С с выдержкой 1 ч. Визуальная оценка полученных образцов показала, что стекла хорошо проварились, удовлетворительно осветлились, имеются незначительные включения мошки, крупные пузыри отсутствуют. Следует отметить, что опытные стекла с минимальным содержанием Na_2O теряют прозрачность при выработке, что обусловлено процессом глушения в результате развития ликвационных явлений. Замещение в составах SiO_2 на B_2O_3 также приводило к увеличению степени заглуженности стекол.

При градиентной термообработке в интервале температур от 640 до 1100 °С стекол, содержащих в составе более 8 мас.% Na_2O , не наблюдалось признаков глушения, что, по-видимому, обусловлено подавлением ликвационного разделения. Полученные данные свидетельствуют о том, что для устойчивого глушения в исследуемой области составов стекол вводить Na_2O более 5 мас.% нецелесообразно.

Исследования физико-химических свойств стекол показали, что замещение Na_2O – оксида-модификатора на SiO_2 и B_2O_3 закономерно приводит к снижению температурного коэффициента линейного расширения от 92,2 до $48,9 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, повышению микротвердости (5200–6600 МПа) и водостойкости стекол.