

И. А. Левицкий, д-р техн. наук; Е. М. Дятлова, канд. техн. наук;
Ю. Г. Павлюкевич, канд. техн. наук; В. А. Бирюк, канд. техн. наук;
Г. Я. Миненкова, канд. техн. наук

КАОЛИНЫ БЕЛАРУСИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ МАТЕРИАЛОВ СТРОИТЕЛЬНОГО И ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

The complex investigation of natural and concentrated kaolins of third deposits of the Republic of Belarus has been carried out. Their chemical, mineralogical compositions and grain-size distribution, some technological properties has been studied. The basic physical and technical properties of synthesized materials of different purposes (flooring tiles, facing tiles, sanitary ceramics, chamotte refractory, household porcelain), singularity of their phase composition and microstructure have been investigated. Opportunity of using of these Byelorussian raw materials in ceramic production has been shown.

Введение. Возможность вовлечения в технологический процесс сырьевых ресурсов Республики Беларусь является актуальной ресурсосберегающей и импортозамещающей задачей современного производства. Связано это главным образом с необходимостью частичной или полной замены дорогостоящего привозного каолинового сырья в составах керамических масс при производстве изделий различного назначения.

Согласно геологическим сведениям [1], перспективными для использования являются первичные каолины южных регионов республики, которые относятся к остаточным отложениям каолиновых глин северной границы Украинского кристаллического массива, были образованы в результате выветривания массивно-кристаллических горных пород и являются вскрышными породами крупнейшего в республике Микашевичского месторождения строительного камня.

Одной из особенностей, ограничивающей широкое использование природных каолинов Беларуси, является значительное содержание в них включений кварца и железистых примесей, а также неоднородность химического и зернового состава.

Основная часть. В данной работе объектом исследований были выбраны природные первичные каолины трех месторождений Брестской и Гомельской областей: «Ситница» (Столинский р-н), «Скрипица» (Житковичский р-н) и «Глушковичи» (Лельчицкий р-н), карьерная влажность которых составляет 17–23%.

Нами исследовались как природные каолины, так и обогащенные ситовым методом на сите № 0063. Выход обогащенных каолинов составляет в среднем 28,5–55%¹.

Седиментационный анализ исследованных проб природных каолинов позволил классифицировать их как дисперсное и грубодис-

персное сырье. Гранулометрический состав природных каолинов представлен преимущественно песчаной фракцией, содержание которой достигает 40–50%, кроме того, имеется до 5% гравия, около 25% алевритовых частиц и примерно 20% истинно глинистых частиц [2]. Обогащенные каолины относятся к группе дисперсных материалов. Химический состав природных и обогащенных каолинов приведен в табл. 1.

Минералогический состав природных каолинов помимо каолинита характеризуется наличием кварца, гидрослюда и полевошпатовых включений (рис. 1).

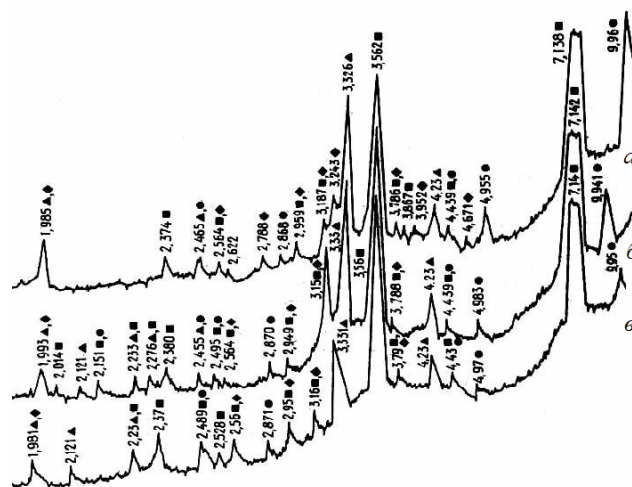


Рис. 1. Рентгенограммы природных каолинов месторождений:
а – «Ситница»; б – «Глушковичи»;
в – «Скрипица». ▲ – кварц; ● – иллит;
■ – каолинит; ◆ – анортит

На основе данных рентгенофазового анализа, используя метод Д. Хинкли [3], была рассчитана степень упорядоченности структуры (кристалличность) каолинита в исследованных каолинах. Согласно расчетам, все каолины относятся к четвертому классу кристалличности по Хинкли (индекс кристалличности равен 0,86–1,0), что свидетельствует о несовершенстве кристаллической структуры присутствующего каолинита [4].

¹ Здесь и далее приведено массовое содержание.

Химический состав каолинов

Наименование каолина	Оксиды и их содержание, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	п.п.п.
Месторождение «Ситница»: природный обогащенный	60,47	19,04	0,88	0,48	0,7	0,3	0,61	2,72	5,81
	54,12	29,7	1,24	0,89	0,42	0,47	0,48	2,23	10,45
Месторождение «Глушковичи»: природный обогащенный	70,75	21,28	0,84	0,48	0,71	0,30	0,62	1,64	3,40
	47,27	36,48	1,13	0,85	0,47	0,37	0,19	2,41	10,80
Месторождение «Скрипица»: природный обогащенный	69,68	20,91	1,74	0,87	0,19	0,28	0,67	2,41	3,25
	47,95	36,02	1,86	0,87	0,25	0,36	0,27	2,92	9,50

Дифференциально-термический анализ (рис. 2) исследуемых природных каолинов фиксирует термоэффекты, характерные для глинистых материалов, и подтверждает близость состава и свойств белорусских каолинов.

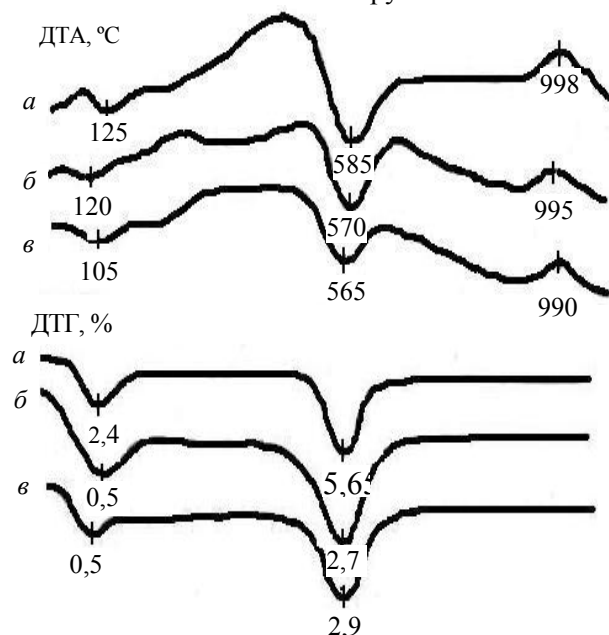


Рис. 2. Термограммы природных каолинов месторождений:
а – «Ситница»; б – «Глушковичи»;
в – «Скрипица»

Так, эндотермические эффекты при температурах 100–120°C и 565–590°C обусловлены соответственно удалением гигроскопической влаги и химически связанной воды. Потеря массы при первом эндоэффекте составляет 0,5–2%, при втором – 2,8–10,5%. Экзотермический эффект в интервале температур 987–990°C обусловлен образованием так называемой муллитоподобной фазы [5]. Установлено, что для обогащенных каолинов термоэффекты выражены более ярко, что объясняется увеличением содержания глинистой составляющей.

Для каолинов, как известно, одной из характеристик является энергия активации процесса дегидратации E_a , которая была рассчитана по методу А. Бройдо [6]. Установлено, что значения энергии активации для обогащенных белорусских каолинов составляют, кДж/моль: «Ситница» – 132, «Скрипица» – 128, «Глушковичи» – 134, т. е. близки по значениям к E_a наиболее применяемого сырья – просяновского каолина (Украина) – 136 кДж/моль.

Кроме того, изучены литейные свойства обогащенных каолинов, которые в значительной степени определяют их технологичность. Эти свойства в основном зависят от сорбирующей способности глинистых частиц, а также от содержания водорастворимых солей в каолинах. Как видно из табл. 2, по содержанию ионов водорастворимых солей исследованные каолины «Ситница» и «Глушковичи» близки между собой, в каолине месторождения «Скрипица» их количество значительно ниже, но в целом указанное содержание превышает аналогичные показатели для украинских месторождений каолинового сырья.

Таблица 2

Содержание ионов растворимых солей в природных белорусских каолинах

Наименование месторождения каолина	Растворимые ионы и их содержание в мг·экв/100 г абсолютно сухого вещества			
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
«Ситница»	0,59	0,22	1,61	1,20
«Глушковичи»	0,63	0,23	1,76	1,18
«Скрипица»	0,12	0,16	1,03	1,07

Определение содержания гумуса, являющегося органической разжижающей составляющей, показало, что в каолинах его количество составляет 0,22–0,57 %.

Зависимости текучести шликеров на основе обогатненного каолина «Ситница» от содержания электролитов после выстаивания в течение 30 с и 30 мин приведены на рис. 3.

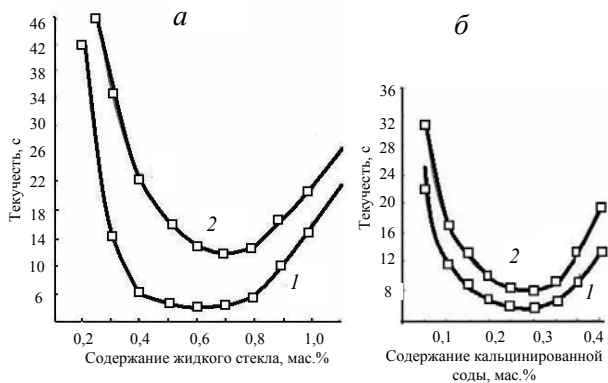


Рис. 3. Зависимость текучести шликеров из каолина месторождения «Ситница» от содержания жидкого стекла (а) и кальцинированной соды (б) после выстаивания в течение 30 с (1) и 30 мин (2)

Удовлетворительное разжижение каолинов наблюдается при добавлении примерно одинакового количества электролитов. Наилучшее разжижение наступает при введении 0,5–0,7% жидкого стекла или 0,25–0,3% кальцинированной соды. При этом участки минимальной вязкости сравнительно невелики и находятся в пределах 0,2–0,25% для жидкого стекла и 0,05–0,1% для кальцинированной соды.

Поскольку известно, что введение комплексных электролитов в большинстве случаев улучшает литьевые свойства шликера, исследовано влияние совместного введения кальцинированной соды и жидкого стекла в разных соотношениях. Установлено, что оптимальной для исследуемых шликеров является добавка комплексного электролита, содержащего 0,15% кальцинированной соды и 0,4–0,5% жидкого стекла. При этом участок минималь-

ной вязкости на кривых разжижения расширяется до 0,3–0,35%, что свидетельствует об улучшении технологичности шликеров.

Следует отметить, что оптимальная для достижения требуемой технологической консистенции влажность шликера составляет 40–52%.

С целью установления характера изменения основных физико-технических свойств изготовлены образцы из природных и обогатненных белорусских каолинов с последующим обжигом при температурах 1100 и 1300°C с выдержкой при максимальной температуре 1 ч. Результаты проведенных испытаний представлены в табл. 3. Кроме того, рентгенофазовый анализ данных образцов позволил установить наличие анортоподобной фазы, количество которой несколько снижается с ростом температуры термообработки. Вместе с тем отмечается кристаллизация муллита для всех исследуемых каолинов, причем наибольшая интенсивность дифракционного максимума муллита отмечается в материалах на основе каолина месторождения «Глушковичи». Количество кварца в исследованных образцах снижается во всем интервале температур.

Изучение структуры образцов исследуемых обогатненных каолинов, термообработанных при температуре 1300°C, проводилось методом электронной микроскопии и подтвердило наличие кристаллов муллита, остаточного кварца и стеклофазы (рис. 4).

Установлено, что при 1300°C кристаллы муллита имеют четкую игольчатую форму, что наиболее показательно на снимке для каолина «Глушковичи». Длина кристаллов составляет 0,9–1,5 мкм. Для каолинов месторождений «Ситница» и «Скрипица» размеры кристаллов несколько меньше – до 1 мкм, к тому же у каолина «Скрипица» отмечается значительное количество остаточного кварца. По морфологическим признакам кристаллы муллита в исследуемых каолинах можно отнести ко вторичным.

Таблица 3

Характеристика технологических свойств каолинов Беларуси

Наименование каолина	Число пластичности	Емкость катионного обмена, г/моль · 10 ³	Свойства образцов, обожженных при 1300°C		
			водопоглощение, %	белизна, %	общая усадка, %
Месторождение «Ситница»: природный обогатненный	9,8	8,35	17,6	55	4,5
	—	—	4,4	74	15,7
Месторождение «Глушковичи»: природный обогатненный	8,6	5,68	20,5	70	4,8
	—	—	5,2	84	16,3
Месторождение «Скрипица»: природный обогатненный	7,4	4,7	20,2	40	3,7
	—	—	0,6	69,5	18,0

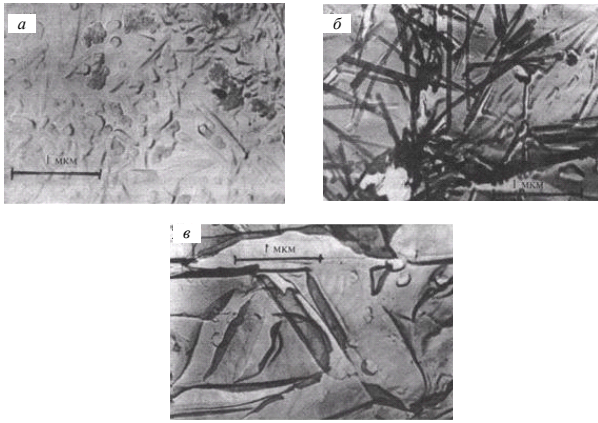


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки образцов обогащенных каолинов, обожженных при 1300°C, месторождений: а – «Ситница»; б – «Глушковичи»; в – «Скрипица»

Муллит, образующийся в белорусских каолинах, имеет структурно-несовершенную кристаллическую решетку. Основным признаком такой решетки – неразрешаемость дифракционных максимумов 0,341 и 0,338 нм.

Показатель преломления муллита, определенный с помощью иммерсионных жидкостей, составляет для белорусских каолинов 1,660–1,666, что значительно превышает показатель преломления муллита, составляющий 1,641–1,651. Увеличение показателя преломления является, очевидно, следствием вхождения железа в его кристаллическую решетку.

В ходе исследования природные каолины месторождений «Ситница» и «Глушковичи» использовались в составах масс для получения облицовочных плиток в количестве 70% и 45–60% – для изготовления плиток для полов, в сочетании с флюсующими составляющими и отощителем. Плитки изготавливались по шликерной технологии приготовления масс с последующей сушкой в башенных распылительных сушилках и обжигом на конвейерных линиях по разработанным режимам. По результатам определений установлено, что плитки для полов имеют водопоглощение в пределах 6,3–7,2%, истираемость 0,06–0,07 г/см²; для облицовочных плиток водопоглощение составляет 12,4–14,6%, механическая прочность при изгибе – 21,8–22,0 МПа, общая линейная усадка – 0,6–1,5%. Рентгенофазовым анализом установлено наличие следующих кристаллических фаз: кварц, муллит и анортит.

Каолины белорусских месторождений, благодаря высокому содержанию Al₂O₃, представляют интерес для производства алюмосиликатных огнеупоров: полукислых и шамотных. Было проведено исследование по синтезу огнеупорных материалов с использованием небогатого каолина «Ситница», который вводился в состав керамических масс в количестве от 20 до 50%. Для пластификации мас-

сы использовалась огнеупорная глина латненского месторождения (15–25%), отощителем служил алюмосиликатный шамот (35–50%). Образцы получали по традиционной керамической технологии полусухим прессованием. Температура обжига составляла 1280–1300°C. Огнеупоры оптимального состава характеризовались следующими показателями свойств: огнеупорность – 1600–1620°C, температура начала размягчения – 1300°C, предел прочности при сжатии 32 МПа, дополнительная усадка при 1300°C – не более 1%. Полученные материалы полностью соответствуют ГОСТ 390–96 на шамотные изделия для марки ШБ.

Следует отметить, что обогащенный каолин «Ситница» может быть также использован в качестве алюмосиликатного сырья для получения керамики технического назначения: муллитокремнеземистой и муллитокордиеритовой. Были синтезированы материалы на основе системы MgO – Al₂O₃ – SiO₂ с использованием каолина «Ситница», талька онотского и технического глинозема. Фазовый состав полученных материалов характеризовался кордиеритом, муллитом и небольшим количеством кварца, что обеспечило высокие показатели термомеханических свойств. Температурный коэффициент линейного расширения составляет $(2,9–3,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, образцы выдерживают более 80 теплосмен (800°C – вода), они имеют высокое удельное объемное электрическое сопротивление – $8 \cdot 10^{11} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (100°C). Это позволяет рекомендовать материалы для получения термо- и электроизоляторов для установок, работающих в условиях резкого термоциклирования (индукторы, печи сопротивления на машиностроительных предприятиях и др.).

Обогащенные каолины «Ситница» и «Глушковичи» вводились в состав масс для санитарных керамических изделий. За основу приняты промышленные составы завода «Стройфарфор» ОАО «Керамин» (г. Минск), в которых была произведена последовательная замена глуховецкого каолина (Украина) на белорусские. Опытные массы готовились по традиционной технологии методом шликерного литья и обжигались в пламенной печи при температуре $1200 \pm 20^\circ\text{C}$. В результате исследований установлено, что в шликерах для стендового литья по мере увеличения содержания белорусских каолинов резко изменяются литейные свойства шликера не наблюдается и для большинства составов они находятся в пределах допустимых значений. При определенном сочетании белорусских каолинов с просяновским обеспечивается температурный интервал спекания, достаточный для их практического использования. Определено, что водопоглощение готовых изделий находится в пределах 0,28–0,86%, термический коэффициент линейного расширения при 400°C – $(4,64–5,42) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, механическая прочность – до

425 МПа, белизна неглазурованных изделий – от 53 до 65%, глазурованных – до 70%.

Изменение физико-химических свойств образцов санитарных керамических изделий в зависимости от содержания каолина «Ситница», обожженных при температуре $1200 \pm 20^\circ\text{C}$, показано на рис. 5.

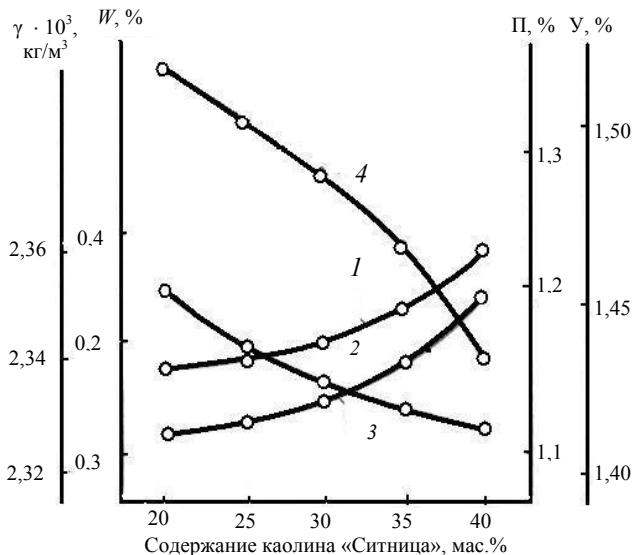


Рис. 5. Зависимость свойств опытных масс для санитарных керамических изделий от содержания каолина «Ситница»: 1 – водопоглощение (W); 2 – кажущаяся плотность (γ); 3 – открытая пористость (Π); 4 – общая усадка (Y)

Кроме того, каолины вышеуказанных месторождений исследованы в составах фарфоровой массы для изготовления хозяйственных и художественных изделий, обжигаемых при температуре $1350\text{--}1370^\circ\text{C}$ в смеси с каолином просяновским в соотношении 1 : 1 в сочетании с флюсующими и отошающими составляющими на ЗАО «Добрушский фарфоровый завод» и ОАО «Минский фарфоровый завод». Опытные образцы изготавливались из литейных фарфоровых масс по заводской технологии. Полученные образцы на основе белорусских каолинов характеризуются незначительным отличием показателя водопоглощения от промышленных масс. Однако белизна опытных масс значительно ниже заводских показате-

телей и составляет для каолинов месторождений «Ситница» и «Глушковичи» соответственно 40,2% и 48,6%, а воздушная и огневая усадка соответственно 3,9–4,0% и 14,1–14,3%.

Закключение. Проведенные исследования показывают реальную возможность использования природных каолинов месторождений «Ситница», «Глушковичи» и «Скрипица» в производстве плиток для полов, облицовочных плиток, шамотных огнеупоров. Обогащение каолинов ситовым методом улучшает их физико-технологические характеристики, что открывает возможности для использования в производстве санитарных керамических изделий и технической керамики.

При ситовом способе обогащения применение белорусских каолинов для получения хозяйственного фарфора приводит к снижению белизны изделий. Вместе с тем, использование химического способа обогащения с применением соляной, серной, щавелевой кислот и их солей либо сернистых соединений для получения каолина с высокой степенью очистки от кварцевых и железосодержащих примесей позволит повысить белизну фарфоровых изделий до уровня заводских показателей.

Литература

1. Левых, Н. Н. Генетические особенности каолинитов Белоруссии / Н. Н. Левых. – Минск: Наука и техника, 1988. – 84 с.
2. Комплексное исследование белорусских каолинов как сырья для керамической промышленности / Левицкий И. А. [и др.] // Стекло и керамика. – 1995. – № 12. – С. 17–21.
3. Hinckly, D. N. Clays and clay minerals / D. N. Hinckly. – Vol. 11. – 1963. – P. 229–233.
4. Августиник, А. И. Керамика / А. И. Августиник. – Ленинград: Стройиздат, 1975. – 356 с.
5. Грум-Гржимайло, О. С. Муллит в керамических материалах / О. С. Грум-Гржимайло // Сб. науч. тр. / НИИстройкерамика. – Москва, 1975. – С. 79–117.
6. Broido, A. Sensitive Graphical Methods of Treating Thermogravimetric Analysis Data / A. Broido, A. Semple // Polymer. Sci. – 1969. – № 10. – P. 1761–1772.