

УДК 666.321:666.3(476)

И. А. ЛЕВИЦКИЙ, В. А. БИРЮК, А. П. ЧЕРНЯК, Ю. Г. ПАВЛЮКЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ КАОЛИНОВ БЕЛАРУСИ С ЦЕЛЬЮ ОЦЕНКИ ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

В настоящее время, в связи с тем что сырьевые материалы в керамической промышленности заменяются импортными, вызывает интерес возможность использования местного каолинового сырья. Это связано главным образом с повышенной стоимостью высококачественных привозных аналогов и большими транспортными расходами.

В данной работе исследовались природные первичные каолины трех месторождений Брестской и Гомельской областей: «Ситница» (Столинский р-н), «Скрипица» (Житковичский р-н) и «Глушковичи» (Лельчицкий р-н), которые, согласно геологическим сведениям [1], относятся к остаточным отложениям каолиновых глин северной границы Украинского кристаллического массива и были образованы в результате выветривания массивно-кристаллических пород. Залегают исследованные каолины на глубине 24—35 м, карьерная влажность составляет 17—23%.

Одна из особенностей, ограничивающая широкое использование природных каолинов указанных месторождений, — значительное количество включений кварца и железистых примесей, а также неоднородность химического и зернового состава [2]. Так, 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. Химический состав характеризуется наличием следующих оксидов (здесь и далее мас.%): Al_2O_3 — 20,65—29,26; SiO_2 — 59,3—70,72; $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$ — 1,36—3,8; $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ — 1,8—4,11; $(\text{CaO} + \text{MgO})$ —

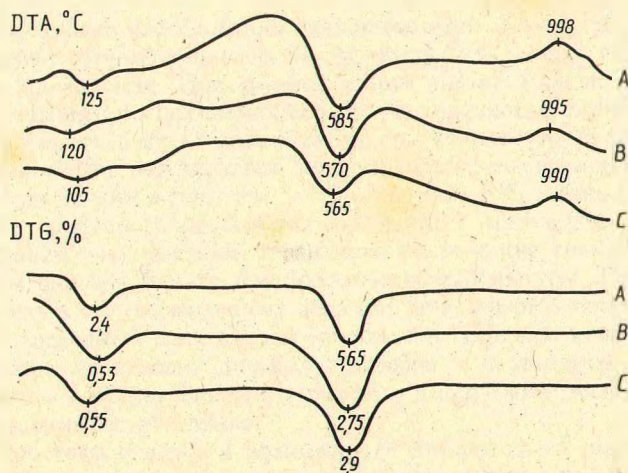


Рис. 1. Термограммы природных каолинов месторождений: А — «Ситница»; В — «Глушковичи»; С — «Скрипица»

0,42—2,78. По содержанию Al_2O_3 исследованные природные каолины можно отнести к полукислому сырью.

Нами изучались как природные каолины, так и обогащенные ситовым методом на сетке N 0063. Выход обогащенных каолинов составляет в среднем 28,5—55%.

Выявлено, что обогащение способствует улучшению качественных характеристик сырья. Так, содержание Al_2O_3 в обогащенных каолинах находится в пределах 34,2—39,1%, SiO_2 — 45,5—54,12, $(Fe_2O_3 + TiO_2)$ — 1,13—4,6, $(Na_2O + K_2O)$ — 0,6—2,23, $(CaO + MgO)$ — 0,32—0,91%. Седиментационный анализ позволил классифицировать исследуемые материалы как дисперсное и грубодисперсное сырье.

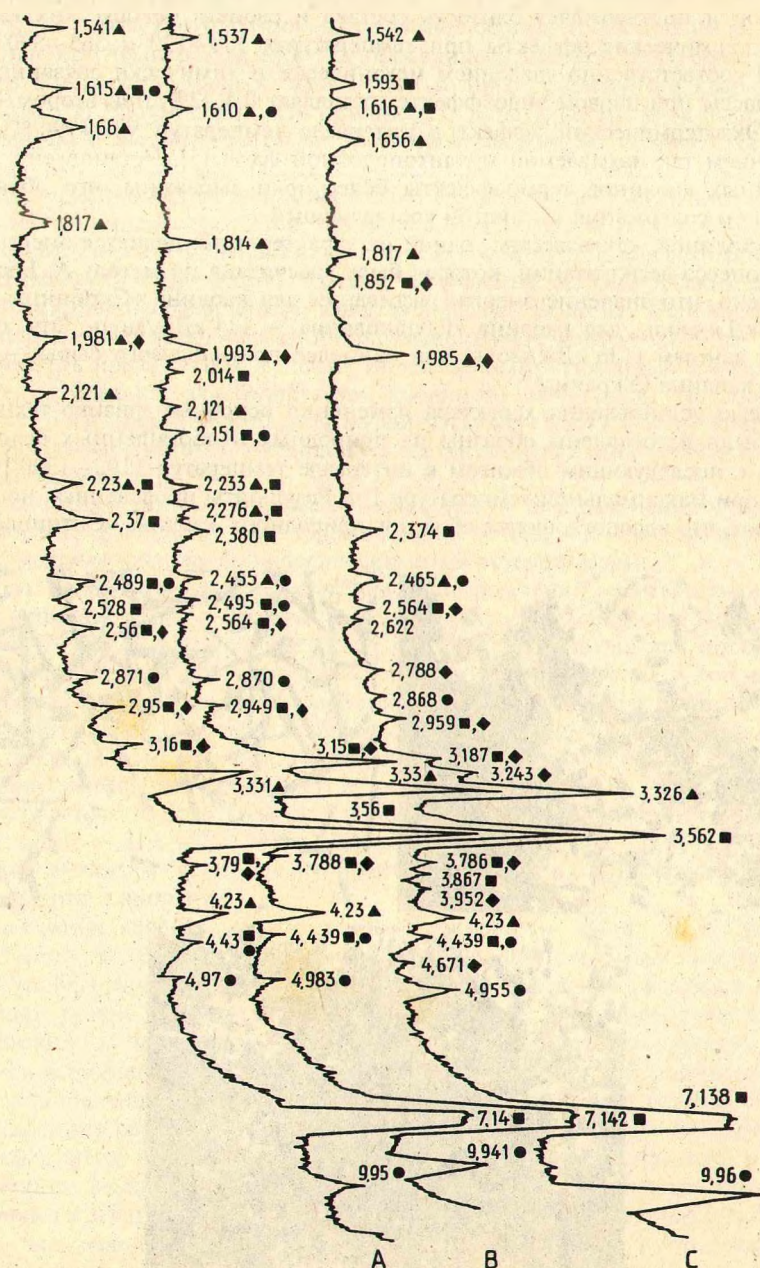


Рис. 2. Рентгенограммы природных каолинов месторождений: А — «Ситница»; В — «Глушковичи»; С — «Скрипица»: $\blacktriangle$ — кварц; $\bullet$ — иллит; $\blacksquare$ — каолинит; $\blacklozenge$ — анортит

Глинистая часть каолинов, содержание которой в обогащенном сырье достигает 50—56%, представлена главным образом каолинитом несовершенной структуры. Кроме того, отмечено присутствие в качестве примесных минералов кварца, гидрослюда и полевошпатовых включений (рис. 1).

На основе данных рентгенофазового анализа, используя метод Д. Хинкли [3], была рассчитана в количественном выражении 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].

Дифференциально-термический анализ (рис. 2) исследуемых природных и обогащенных каолинов фиксирует термоэффекты, характерные для глинистых материалов и подтверждает близость состава и свойств белорусских каолинов. Так, эндотермические эффекты при температурах 100—120 и 565—590 °С обусловлены соответственно удалением механически и химически связанной воды. Потеря массы при первом эндозффекте составляет 0,5—2%, при втором — 2,75—10,51%. Экзотермический эффект в интервале температур 987—990 °С вызван образованием так называемой муллитоподобной фазы [5]. Установлено, что для обогащенных каолинов термоэффекты более ярко выражены, что объясняется увеличением содержания глинистой составляющей.

Для каолинов, как известно, одной из характеристик является энергия активации процесса дегидратации, которая была рассчитана по методу А. Бройдо [6]. Установлено, что значение энергии активации для каолина «Скрипица» составляет 128 кДж/моль, для каолина «Глушковичи» — 134 кДж/моль. Эти значения близки к данным (136 кДж/моль) для наиболее применяемого сырья — просяновского каолина (Украина).

С целью установления характера изменения основных физико-технических свойств были изготовлены образцы из природных и обогащенных белорусских каолинов с последующим обжигом в интервале температур 1100—1300 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч. Результаты проведенных испытаний показывают, что водопоглощение образцов природного каолина «Ситница» и обо-

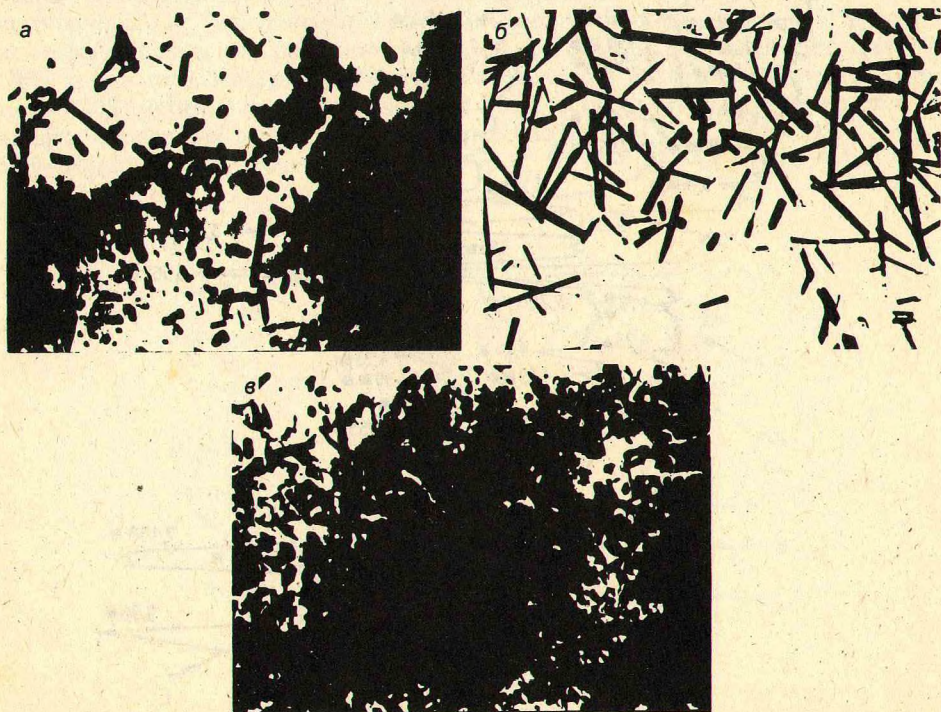


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки образцов обогащенных каолинов, обожженных при 1350 °С: а — месторождение «Ситница»; б — «Глушковичи»; в — «Скрипица»

гашенного ситовым методом составляет соответственно 17,6 и 4,4%, для каолина «Глушкови́чи» — 20,46 и 5,15%, для каолина «Скрипи́ца» — 20,2 и 0,57%.

Общая линейная усадка образцов равна соответственно 4,5 и 15,7%; 4,8 и 16,3; 3,7 и 18,0%. Значения белизны проб, обожженных при максимальной температуре, определенные на спектрофотометре, соответственно составляют 55 и 74%; 70 и 84; 40 и 69,5%. Кроме того, проведение рентгенофазового анализа данных образцов позволило установить наличие анортитоподобной фазы, которая несколько снижается с ростом температуры термообработки, вместе с тем отмечается кристаллизация муллита для всех исследуемых каолинов, причем наибольшей интенсивностью муллитового пика обладает каолин месторождения «Глушкови́чи». Количество кварца в исследованных образцах уменьшается во всем интервале температур.

Изучение структуры образцов исследуемых обогащенных каолинов, термообработанных при температуре 1350 °С, проводилось методом электронной микроскопии и подтвердило наличие кристаллов муллита, остаточного кварца и стеклофазы (рис. 3). Установлено, что при 1350 °С кристаллы муллита имеют четкую призматическую форму, что более ярко представлено на снимке для каолина «Глушкови́чи». Длина кристаллов 0,9—1,5 мкм. Для каолинов «Ситница» и «Скрипи́ца» размеры кристаллов несколько меньше — до 1 мкм, вместе с тем у каолина «Скрипи́ца» отмечается значительное количество остаточного кварца. По морфологическим признакам кристаллы муллита в исследуемых каолинах можно отнести ко вторичному. Муллит, получаемый из белорусских каолинов, имеет структурно-несовершенную кристаллическую решетку. Основной ее признак — 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 (1,641—1,651). Увеличение показателя преломления является, очевидно, следствием вхождения железа в его кристаллическую решетку.

На основании описанных выше исследований для дальнейших испытаний были выбраны два каолина месторождений «Ситница» и «Глушкови́чи», обладающие лучшими физико-технологическими характеристиками.

В ходе работы природные каолины месторождений «Ситница» и «Глушкови́чи» использовались в составах масс для получения облицовочных плиток в количестве 70 мас.% и 45—60 мас.% для изготовления плиток для полов в сочетании с флюсующими составляющими и отошителем. 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 для половых плиток водопоглощение составляет 6,3—7,2%, истираемость — 0,06—0,7 г/см²; для облицовочных плиток водопоглощение — 12,4—14,6%, механическая прочность на изгиб — 21,8—22,0 МПа, общая линейная усадка — 0,6—1,5%. Рентгенофазовым анализом установлено наличие следующих кристаллических фаз: кварца, муллита и анортита.

Обогащенные каолины «Ситница» и «Глушкови́чи» вводились в состав масс для санитарных керамических изделий. За основу взяты промышленные составы завода «Стройфарфор» и ОАО «Керамин» (г. Минск), в которых была произведена полная замена глуховецкого каолина (Украина) на белорусские. Опытные массы готовились по традиционной технологии методом шликерного литья и обжигались в пламенной печи при температуре 1200±20 °С. В результате исследований установлено, что в составах масс по мере нарастания содержания белорусских каолинов резкого изменения литейных свойств шликера не наблюдается и для большинства составов они находятся в пределах допустимых значений. При сочетании местных 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 (ТКЛР) при 400 °С — 4,64—5,42·10⁻⁶ град⁻¹, механическая прочность — до 425 МПа, белизна неглазурованных изделий составляет от 53 до 65%, глазурованных — до 70%.

Кроме того, каолины указанных выше месторождений были исследованы в составах фарфоровой массы в смеси с каолином просняновским в соотношении 1:1 в сочетании с флюсующими и отошающими составляющими на 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 ниже заводских показателей и составляет соответственно 40,2 и 48,6%, а воздушная и огневая усадка — соответственно 3,9—4,0 и 14,1—14,3%.

Таким образом, проведенные исследования показывают реальную возможность использования природных каолинов месторождений «Ситница» и «Глушковичи» в производстве плиток для полов и облицовочных плиток. Обогащение каолинов ситовым методом несколько улучшает их физико-технологические характеристики, что раскрывает некоторые возможности для использования в производстве санитарных керамических изделий.

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, шавелевой кислот и их солей либо сернистых соединений для получения каолина с высокой степенью очистки от кварцевых и железосодержащих примесей позволяет повысить белизну фарфоровых изделий до уровня заводских показателей.

Summary

Natural kaolins of the Republic of Belarus are not homogeneous by their chemical composition and size distribution. They are characterized by a high content of dye-stuff oxides and that of alkaline metals. An enrichment process substantially increases their quality. A possibility has been shown to use the natural kaolins as components for production of ceramic tiles of different types, while the enriched kaolins show promise as components for hygiene ceramic goods.

Литература

1. Левых Н. Н. Генетические особенности каолинитов Белоруссии. Мн., 1988.
2. Левицкий И. А., Дятлова Е. М., Миненкова Г. Я., Хомич П. З. // Стекло и керамика. 1995. № 12. С. 17—21.
3. Hincley D. N. // Clays and clay minerals. 1963. Vol. 11. P. 229—233.
4. Августиник А. И. Керамика. Л., 1975.
5. Грум-Гржимайло О. С. // Муллит в керамических материалах: Тр. ин-та НИИстройкерамика. 1975. С. 79—117.
6. Broido A., Semple A. // Polymer. Sci. 1969. Pt.A-2. Vol. 7, N 10. P. 1761—1772.

Белорусский государственный
технологический университет

Поступила в редакцию
16.09.97