

Разработанная технология изготовления форм обеспечивает максимальное снижение трудозатрат на оформление в них каналов. Кроме того, двухсторонние керамические формы могут играть роль как матрицы, так и пуансона пресс-формы (они фиксируются в нижней и верхней частях пресс-формы, например эпоксидной смолой с наполнителем). Эта технология может использоваться при изготовлении керамических фильтрующих изделий, например в производстве мембран для микро- и ультрафильтрации.

УДК 666.321:666.3(476)

## КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БЕЛОРУССКИХ КАОЛИНОВ КАК СЫРЬЯ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

И. А. Левицкий, Е. М. Дятлова, Г. Я. Миненкова, П. З. Хомич

Белорусский государственный технологический университет

Республика Беларусь обеднена высококачественными видами силикатного сырья, в том числе глинистого. Оно импортируется главным образом из Украины, России. Высокая стоимость таких материалов значительно ограничивает их использование большинством предприятий. Частично восполнить дефицит сырья могли бы некондиционные каолины, месторождения которых имеются на юге республики.

Залежи белорусских каолинов были обнаружены еще в 60-х годах. Известно несколько работ, посвященных изучению отдельных свойств, например литейных, белорусского первичного каолина (без указания месторождения) [1, 2]. Подробное изучение состава и свойств местных каолинов позволит дать более полную и точную оценку их качества, выявить их особенности и выработать рекомендации по использованию.

Каолины Беларуси, согласно данным ПО “Беларусьгеология”, сложены в основном породами кристаллического фундамента, их корой выветривания, четвертичными отложениями. Материнская порода — граниты и гранитогнейсы. Залегают каолины в сложных гидрогеологических условиях, вызванных обводненностью вскрыши и самой полезной толщи. Карьерная влажность каолинов 17 — 23%.

Природные каолины содержат значительное количество механических примесей (до 70 — 80%), снижающих качественные показатели материалов. По химическому составу они довольно неоднородны и характеризуются значительным разбросом содержания оксидов. Так, содержание основных оксидов в природном первичном каолине месторождения “Ситница” колеблется в следующих пределах (массовое содержание, %): 52,3 — 70,72  $\text{SiO}_2$ , 20,65 — 34,22  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,24 — 4,08  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,19 — 1,4  $\text{TiO}_2$ , 0,08 — 1,52

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moravek I. Intenzifikace liciho procesu // Sklarakeram. — 1984. — V. 34. — S. 101 — 110.
2. Moravek I. Moglichkeiten Intensivierung des Giessprozesses // Keram. Zeitschr. — 1985. — V. 35. — № 3. — S. 130 — 134.
3. Крючков Ю. Н. Оптимизация процесса изготовления керамических изделий методом шликерного литья // Стекло и керамика. — 1992. — № 2. — С. 14 — 15.
4. Крючков Ю. Н. Моделирование тепломассопереносных процессов в производстве керамических и гипсовых материалов и изделий. — Киев.: Наукова думка, 1994. — 251 с.

$\text{CaO}$ , 0,24 — 1,26  $\text{MgO}$ , следы — 0,74  $\text{SO}_3$ , 1,8 — 4,01  $\text{R}_2\text{O}$ , 9,05 — 11,41 п.п.п.

Аналогичные колебания химического состава наблюдаются во всех белорусских каолинах, которые близки между собой как по условиям залегания, так и по составу.

Более подробно нами исследованы каолины месторождений “Ситница” (Брестская обл.) и “Дедовка” (Гомельская обл.), относящихся к наиболее значительным из известных в республике. В естественном состоянии каолины серые и светло-серые. В табл. 1 приведен химический состав усредненной пробы природных каолинов, а также каолинов, обогащенных методом отмучивания.

По содержанию  $\text{Al}_2\text{O}_3$  каолины можно отнести к полуокислому сырью. В них имеется повышенное количество окрашивающих и щелочесодержащих примесей по сравнению с традиционными привозными аналогами, например украинских месторождений. Можно отметить более низкое содержание вредных примесей во вторичных каолинах по сравнению с первичными.

Седиментационный анализ позволил классифицировать исследуемые материалы как дисперсное и грубодисперсное сырье. Гранулометрический состав первичных 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. Обогащенные каолины относятся к группе дисперсных материалов. Ситовый анализ отходов обогащения каолинов показал довольно равномерное распределение частиц по размерам. Так, усредненный гранулометрический состав их представлен следующим образом (%): частиц размером более 0,5 мм — 15,4, 0,3 — 0,5 мм — 17,3,

Таблица 1

| Каолин                             | Массовое содержание, % |                                |                                |                  |      |      |                 |                  |        |
|------------------------------------|------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|-----------------|------------------|--------|
|                                    | SiO <sub>2</sub>       | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO  | MgO  | SO <sub>3</sub> | R <sub>2</sub> O | п.п.п. |
| Первичный месторождения "Ситница": |                        |                                |                                |                  |      |      |                 |                  |        |
| природный                          | 69,46                  | 19,04                          | 0,88                           | 0,48             | 0,7  | 0,3  | 0,61            | 2,72             | 5,81   |
| обогащенный                        | 54,12                  | 29,7                           | 1,24                           | 0,89             | 0,42 | 0,47 | 0,48            | 2,23             | 10,45  |
| Месторождения "Дедовка":           |                        |                                |                                |                  |      |      |                 |                  |        |
| природный                          | 59,76                  | 22,26                          | 1,71                           | 0,9              | 1,16 | 0,34 | 0,3             | 3,93             | 9,64   |
| обогащенный                        | 51,81                  | 31,7                           | 2,44                           | 0,75             | 0,62 | 0,26 | 0,32            | 2,84             | 9,26   |
| Вторичный месторождения "Дедовка": |                        |                                |                                |                  |      |      |                 |                  |        |
| природный                          | 68,65                  | 20,25                          | 0,48                           | 0,12             | 1,18 | 0,5  | 0,3             | 1,93             | 6,59   |
| обогащенный                        | 56,26                  | 30,9                           | 0,87                           | 0,68             | 0,33 | 0,32 | —               | 1,49             | 9,15   |

Таблица 2

| Каолин                            | Выход обогащенного каолина, % | Число пластичности | Воздушная усадка, % | Температура спекания, °C | Огнеупорность, °C | Белизна при 1350°C, % |
|-----------------------------------|-------------------------------|--------------------|---------------------|--------------------------|-------------------|-----------------------|
| Первичный месторождения:          |                               |                    |                     |                          |                   |                       |
| "Ситница"                         | 30 — 40                       | 14 — 17            | 6 — 6,7             | 1250 — 1350              | 1650 — 1750       | 35 — 46               |
| "Дедовка"                         | 26 — 32                       | 11 — 19            | 5 — 7,2             | 1300 — 1350              | 1620 — 1730       | 36 — 70               |
| Вторичный месторождения "Дедовка" | 35 — 55                       | 13 — 19            | 5,8 — 6,9           | 1300 — 1350              | 1680 — 1750       | 45 — 81               |

0,2 — 0,3 мм — 18,6, 0,1 — 0,2 мм — 26,9, 0,063 — 0,1 мм — 14,0, менее 0,063 мм — 7,8.

По числу пластичности (6 — 16) природные каолины можно отнести к малопластичному, реже — к умеренно пластичному сырью. Следует отметить невысокую чувствительность к сушке природных и обогащенных каолинов (по З. А. Носовой, она составляет от 0,3 до 0,5).

Установлена возможность и целесообразность обогащения каолинов, способствующего значительному улучшению их качественных характеристик. Выход первичных каолинов после обогащения составляет от 20 до 55%, в среднем, как правило, не превышает 26 — 40%. Выход обогащенного вторичного каолина месторождения "Дедовка" достигает 70% в отдельных пробах, в среднем составляет 35 — 55%.

Проведение пофракционного рентгенофазового анализа позволило установить, что глинистая часть каолинов представлена только каолинитом. Кроме него в полезной части обнаружены следы кварца и гидрослюда. В отходах преобладают частицы кварца и минералов группы полевых шпатов, встречаются мусковит, биотит, гидроксиды железа, присутствуют органические включения. В табл. 2 приведены неко-

торые из основных характеристик обогащенных отмучиванием каолинов.

Как видно, обогащенные каолины являются умеренно пластичным сырьем, реже — среднепластичным, характеризуются невысокой воздушной усадкой. Они относятся к группе материалов средне- и высокотемпературного спекания, обладают довольно высокой огнеупорностью, но из-за повышенного содержания окрашивающих примесей не обеспечивают получения высоких показателей белизны.

Кроме того, изучены литейные свойства 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. Результаты определения их содержания в пробах обогащенных каолинов приведены в табл. 3 и 4.

Как видно, адсорбционная способность каолина месторождения "Ситница" предопределяет его лучшие литейные свойства по сравнению с каолином месторождения "Дедовка", так как требуется меньшая рабочая влажность шликера. По содержанию ионов водорастворимых солей исследованные каолины близки между собой.

Таблица 3

| Каолин                   | Содержание сорбированных катионов, мг · экв/100 г абсолютно сухого вещества |                  |                 |                |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|------------------|-----------------|----------------|
|                          | Ca <sup>2+</sup>                                                            | Mg <sup>2+</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> |
| Месторождения "Ситница"  | 3,10                                                                        | 2,71             | 0,80            | 0,04           |
| Месторождения "Дедовка": |                                                                             |                  |                 |                |
| первичный                | 12,71                                                                       | 3,16             | 0,42            | 0,04           |
| вторичный                | 9,22                                                                        | 4,68             | 0,91            | 0,03           |

Таблица 4

| Каолин                   | Содержание ионов растворимых солей, мг · экв/100 г абсолютно сухого вещества |                  |                 |                               |
|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|
|                          | Ca <sup>2+</sup>                                                             | Mg <sup>2+</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
| Месторождения "Ситница"  | 0,79                                                                         | 0,24             | 1,61            | 1,20                          |
| Месторождения "Дедовка": |                                                                              |                  |                 |                               |
| первичный                | 1,01                                                                         | 0,17             | 0,69            | 1,43                          |
| вторичный                | 0,82                                                                         | 0,27             | 0,28            | 0,81                          |

Определение содержания гумуса, являющегося органической разжижающей составляющей, показало, что в каолине месторождения “Ситница” его количество составляет 0,57%, а в пробах каолина месторождения “Дедовка” — 0,22 – 0,29%. Это также обуславливает лучшую разжижаемость шликера на основе каолина месторождения “Ситница”.

Зависимости текучести шликеров после выстаивания в течение 30 с и 30 мин от содержания электролитов приведены на рис. 1. Как видно, удовлетворительное разжижение обоих 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 литевые свойства шликера, исследовано влияние совместного введения 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 минимальной вязкости на кривых разжижения расширяется до 0,3 – 0,35%, что улучшает технологичность шликеров.

Следует отметить, что оптимальная для достижения требуемой технологической консистенции влажность шликера из каолина месторождения “Ситница” составила 40 – 42%, в то время как для каолина месторождения “Дедовка” она значительно выше — 48 – 52%. Наблюдаются существенные различия в расчетном коэффициенте загустеваемости, значения которого для первого из указанных каолинов примерно в 2 раза превышают значения для второго. Разная способность к загустеваемости обусловлена как разным влагосодержанием шликеров, так и, вероятно, различным количеством в них свободной влаги.

Изучение поведения каолинов при нагреве до 1000°C методом ДТА подтвердило близость их составов и свойств. На термограммах, приведенных на рис. 2, наблюдаются характерные для глинистых материалов термоэффекты: эндоэффекты при температуре 570 – 590°C, обусловленные потерей каолинитом химически связанной воды, и экзоэффекты при температуре 980 – 1000°C, вызванные образованием так называемой муллитоподобной фазы, предшествующей появлению муллита [3]. Потери массы при нагреве составляют: для обогащенных каолинов —

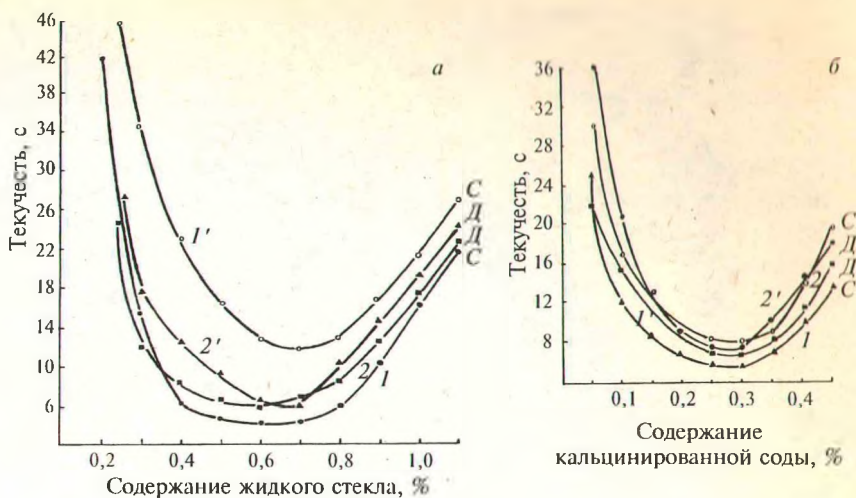


Рис. 1. Зависимость текучести шликеров из каолинов месторождений “Ситница” (С) и “Дедовка” (Д) от содержания жидкого стекла (а) и кальцинированной соды (б) после выстаивания в течение 30 с (1, 1') и 30 мин (2, 2')

12,5 – 16%, для природных — 6 – 8%. Все термоэффекты более ярко выражены на термограммах обогащенных каолинов, что вполне закономерно, так как при обогащении повышается содержание глинистой составляющей.

Для исследованных каолинов был проведен расчет энергии активации процесса дегидратации по методу А. Бройдо [4]. Установлено, что энергия активации процесса дегидратации каолина месторождения “Ситница” составляет 130 – 132 кДж/моль, каолина месторождения “Дедовка” — 138 – 142 кДж/моль, просяновского каолина — 136 кДж/моль, т.е. все ис-

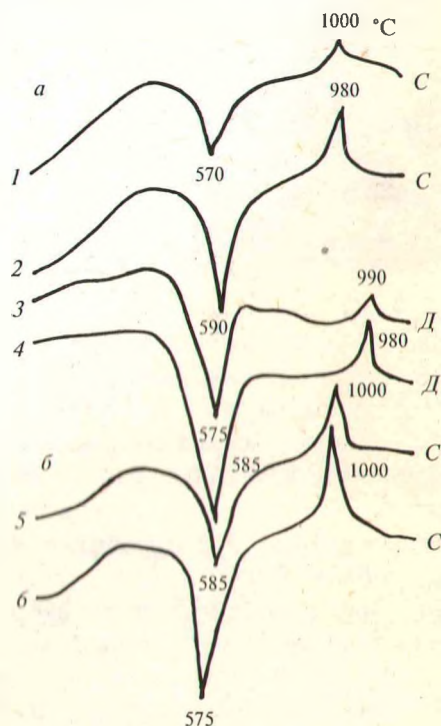


Рис. 2. Термограммы природных (1, 3, 5) и обогащенных (2, 4, 6) первичных (а) и вторичных (б) каолинов месторождений “Ситница” (С) и “Дедовка” (Д)

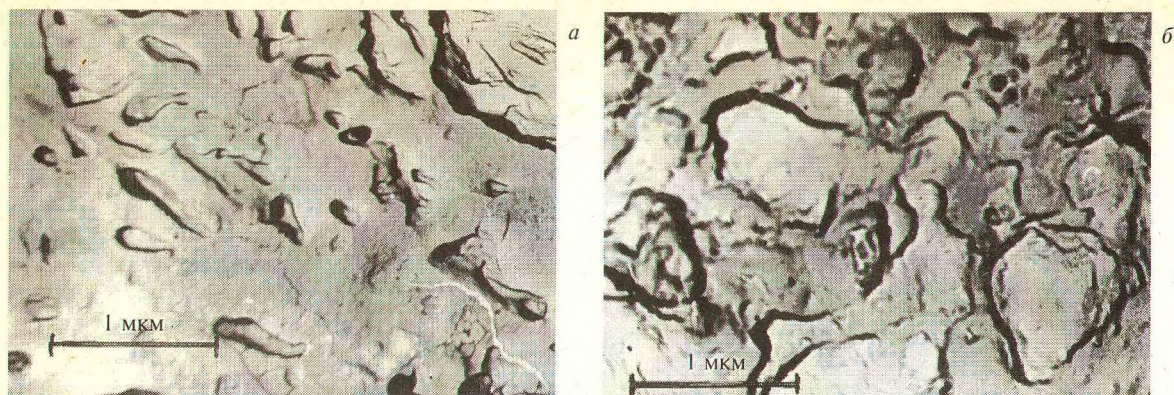


Рис. 3. Микроструктура образцов каолинов, обожженных при температуре 1200°C  
а — месторождения "Ситница"; б — Просяновского месторождения

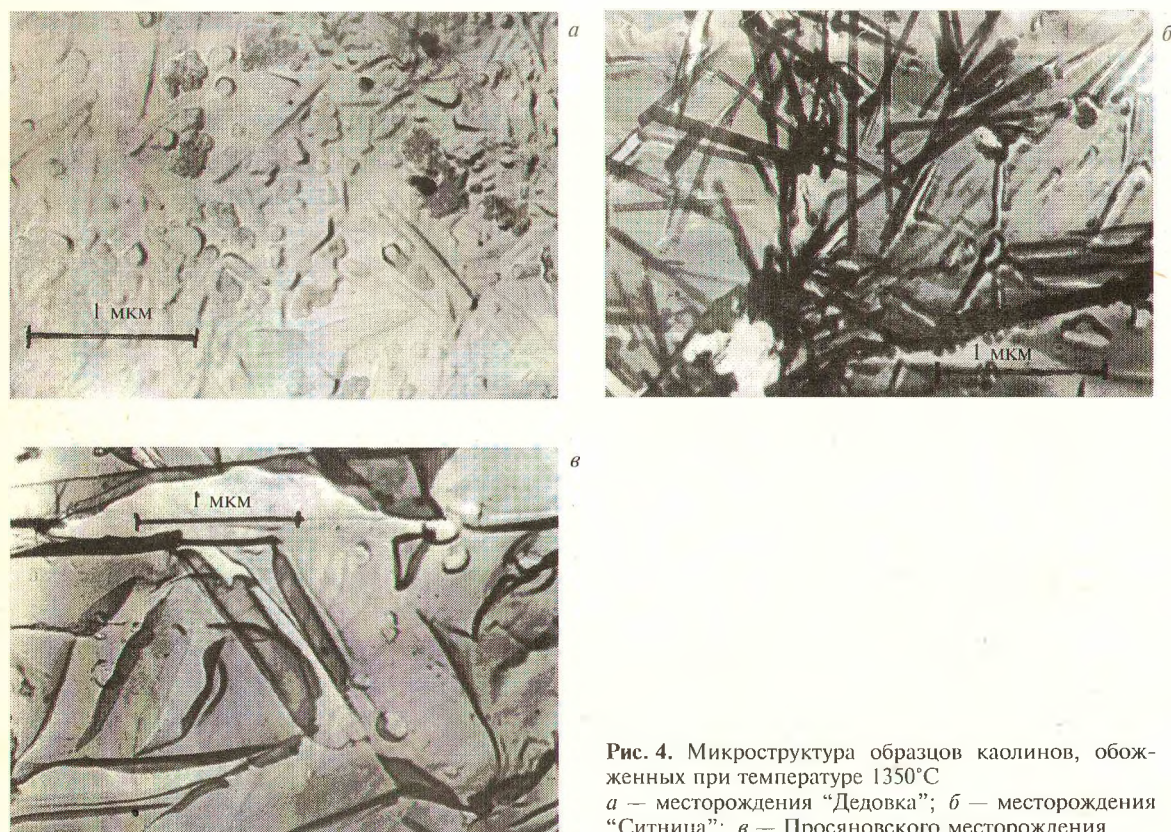


Рис. 4. Микроструктура образцов каолинов, обожженных при температуре 1350°C  
а — месторождения "Дедовка"; б — месторождения "Ситница"; в — Просяновского месторождения

следованные каолины имеют близкие значения энергии активации процесса дегидратации.

Исследование фазового состава обогащенных белорусских каолинов методом РФА показало следующее. Основной кристаллической фазой в них является каолинит, обнаружены также следы кварца, реже — иллита, анортита. В термообработанных при температуре 1200–1350°C образцах присутствуют остаточный кварц, а также муллит, количество которого возрастает при увеличении температуры обжига.

Изучение структуры этих же образцов методом электронной микроскопии подтвердило наличие кристаллов муллита, стеклофазы и остаточного кварца (рис. 3 и 4). При разных температурах обжига морфология кристаллов различна. Многими автора-

ми отмечается значительное влияние на степень совершенства кристаллической решетки муллита наличия в материале оксидов железа и щелочных оксидов, которые способствуют построению кристаллической решетки муллита при более низких температурах [3]. Поэтому, хотя кристаллы муллита в первичных белорусских каолинах, обожженных при температуре 1200°C, не имеют четких элементов ограничения, все же они довольно легко выявляются. Расположены они относительно равномерно, неориентированно на фоне аморфизированной матрицы с заметными неоднородностями ликвационного типа. С повышением температуры обжига до 1350°C кристаллы приобретают четкую призматическую форму, по размеру довольно мелкие (до  $1 \times 0,2$  мкм). Для

вторичного каолина месторождения "Дедовка" характерна игольчатая и длиннопризматическая форма кристаллов муллита. Длина кристаллов до 1,5 – 1,8 мкм. Располагаются они одиночно и в виде дендритовых сростков.

Морфологические признаки кристаллов муллита в исследованных каолинах позволяют отнести его ко вторичному муллиту. На приведенных для сравнения электронно-микроскопических снимках образцов просяновского каолина, обожженного при температуре 1200°C, кристаллы муллита однозначно не выявлены, хотя РФА фиксирует наличие этой фазы. С повышением температуры обжига до 1350°C на снимке видны четко оформленные крупные (до 4 – 5 мкм) призматические кристаллы, характерные для так называемого первичного муллита.

Таким образом, комплексное исследование состава, свойств и особенностей белорусских каолинов показало, что данный вид сырья характеризуется непостоянством химического и зернового составов, наличием значительного количества примесей, в том числе кварцевых и железистых, и в природном состоянии не может быть использован для производст-

ва многих видов керамических изделий, таких как фарфор, фаянс, огнеупоры и др. В то же время исследованные каолины могут быть рекомендованы для производства некоторых видов строительной керамики. Необходимо отметить, что обогащение каолинов значительно улучшает их качественные характеристики, что делает это сырье перспективным для использования во многих областях керамического производства.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Влияние электролитов на литейные свойства шликера из белорусского каолина / Н. К. Яговдик, Л. А. Володарская, С. Е. Гибихина, Н. С. Басова // Стекло, ситаллы и силикаты. — Минск, 1970. — С. 203 – 207.
2. Изучение литейных свойств фарфорового шликера, полученного на базе белорусского каолина / Н. К. Яговдик, З. П. Шишкина, Г. Н. Кобылушко, Р. М. Буяк // Стекло, ситаллы и силикаты. — Минск, 1970. — С. 208 – 212.
3. Грум-Гржимайло О. С. / Муллит в керамических материалах // Тр. ин-та / НИИстройкерамика. — 1975. — С. 79 – 117.
4. Broido A., Semple A. Sensitive Graphical Method of Treating Thermogravimetric Analysis Data // Polymer. Sci. — 1969. — Pt. A-2. — V. 7. — № 10. — P. 1761 – 1772.



СОЮЗ ВЫСТАВОК И ЯРМАРОК

МЕЖДУНАРОДНЫЕ ЯРМАРКИ В СВОБОДНОЙ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЗОНЕ



Акционерное общество  
"КУЗБАССКАЯ ЯРМАРКА"

Приглашаем принять участие в Международной выставке-ярмарке



"АРХИТЕКТУРА. СТРОИТЕЛЬСТВО"

27 февраля – 1 марта 1996 г.

г. Новокузнецк

Минстрой России, Департамент архитектуры и строительства администрации Кемеровской области, АО "Кузбасская ярмарка" объявляют о проведении IV Международной выставки-ярмарки "Архитектура. Строительство" в Кузбассе, самом густонаселенном и индустриально развитом регионе Сибири, занимающем одно из лидирующих мест в России по объемам промышленного и гражданского строительства.

Учитывая остроту назревшей проблемы, особое внимание в ходе предстоящей ярмарки будет уделено вопросам модернизации, реконструкции и перепрофилирования заводов крупнопанельного домостроения.

В частности, в рамках выставки-ярмарки будет проходить региональный конкурс "Реконструкция-96", посвященный данной проблеме.

Цель ярмарки — привлечь в регион российские и зарубежные прогрессивные строительные технологии, стройтехнику, стройматериалы и инвестиции для развития материальной базы строительного комплекса.

Ярмарочная экспозиция предусматривает следующие разделы:

1. Архитектура. Проектно-конструкторская документация. Оборудование, оргтехника, чертежные и писчебумажные принадлежности для архитектурных и проектно-конструкторских мастерских. Прогрессивные методики проектирования.
2. Стройиндустрия. Строительные и отделочные материалы. Деревянные, бетонные, металлические и железобетонные конструкции и изделия. Электрика. Сантехника. Сырье и оборудование для предприятий стройиндустрии.
3. Технологии строительства. Стройтехника. Оборудование. Инструменты. Оснастка.
4. Переработка отходов строительного и других промышленных производств.
5. Использование нетрадиционных источников энергии для строительства и эксплуатации жилья. Автономные системы жизнеобеспечения.
6. Средства охраны труда. Спецодежда. Методики обучения кадров в строительстве и стройиндустрии.

Международная выставка-ярмарка "Архитектура. Строительство" проводится одновременно на одной выставочной площадке с Международной выставкой-ярмаркой "Лес. Деревообработка".

Заявки просим направлять по адресу:

654005, Россия, Кемеровская обл., г. Новокузнецк, ул. Орджоникидзе, 18

Телефоны: (3843) 46-28-86, 46-49-58, 46-84-46

Факс: (3843) 45-36-79, 46-84-46, 44-41-00