

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАОЛИНОВОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, КЕРАМИКИ СТРОИТЕЛЬНОГО И ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Дятлова Е.М., канд. техн. наук, доцент, **Попов Р.Ю.**, канд. техн. наук, ст. преп. (УО «Белорусский государственный технологический университет»), **Широкий Г.Т.**, канд. техн. наук, профессор, **Шамкалович В.И.** канд. техн. наук, доцент (БНТУ), **Собачевский А.В.** зам. главного технолога – нач. технол. отдела ОАО «Керамин»

Аннотация. Представлены сведения о возможности применения каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка» (Республика Беларусь) для получения огнеупорных алюмосиликатных материалов, керамики строительного и технического назначения.

Основной текст. Каолин является одними из наиболее ценных и дорогостоящих глинистых сырьевых материалов, широко применяющимся в химической технологии. Каолины – это мономинеральные глинистые горные породы, состоящие в основном из минерала каолинита; в качестве примесей в них возможно присутствие зерен кварца, полевого шпата, чешуек слюд и небольших количеств других загрязняющих минералов. Каолины характеризуются меньшей, чем глины, пластичностью и повышенной белизной обожженного керамического черепка [1-7]. Каолины достаточно широко применяются в промышленности строительных материалов: при производстве фарфора, керамических плиток для полов и стен, санитарно-технической керамики, огнеупорных материалов.

Среди стран ближнего зарубежья, первое место по выпуску каолиновых продуктов занимает Украина – 1,0 млн. т.

В настоящее время в Республике Беларусь нет промышленно эксплуатируемых месторождений каолиновых глин, в связи с чем белорусские потребители каолина традиционно ориентированы на поставки сырья из Украины. Использование дорогостоящего импортного каолинового сырья существенно влияет на технико-экономические показатели отечественных производителей и тормозит развитие импортозамещающих производств в республике. Поэтому проблема создания собственной минерально-сырьевой базы каолинового огнеупорного сырья и перспективных технологий по переработке, глубокому обогащению и модификации природных каолинов белорусских месторождений весьма актуальна.

Несмотря на большую востребованность, до сих пор в Республике Беларусь данное сырье является предметом дорогостоящего импорта, поскольку каолины белорусских месторождений не исследовались на предмет использования для производства керамических строительных, огнеупорных и технических материалов.

Потенциально перспективными на сегодняшний день является несколько месторождений этого ценного сырья: «Ситница», расположенное в восточной части Лунинецкого района Брестской области. (суммарные запасы первичного каолина-сырца месторождения «Ситница» составляют около 2,53 млн.т), а также «Дедовка», размещающееся в западной части Житковичского района Гомельской области и представленное первичными и вторичными каолинами (общие запасы первичного каолина-сырца составляют 7,02 млн. т, вторичного – 1,23 млн. т).

Следует отметить, что каолины белорусских месторождений значительно отличаются по своей структуре и свойствам от высококачественных каолинов Украины и России. В их составе фиксируется значительное количество механических включений (в особенности кварца), повышенное содержание окрашивающих оксидов и других примесных компонентов [6, 7]. Химический и гранулометрический состав каолинов приведен в таблицах 1, 2.

Таблица 1 – Химический состав каолинового сырья

Месторождение каолинов	Содержание оксидов, %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	ппп
«Ситница» (природный)	63,12	22,13	1,49	0,53	–	0,17	0,51	0,68	0,14	3,96	7,27
«Дедовка» (природный)	71,43	18,06	0,53	0,34	0,11	0,06	0,01	0,02	0,13	5,87	3,44
«Ситница» (обогащенный мокрым способом)	46,17	36,68	2,12	0,89	–	0,26	0,37	0,34	0,11	1,89	11,17
«Дедовка» (обогащенный мокрым способом)	51,31	34,02	1,64	0,67	0,13	0,21	0,31	–	0,03	3,52	8,16

Таблица 2 – Гранулометрический состав и пластичность природных каолинов

Наименование месторождения	Содержание фракций, %					Число пластичности
	Размер частиц, мм					
	> 0,06	0,06 – 0,01	<0,01			
			0,01–0,005	0,005–0,001	< 0,001	
«Ситница»	68,11	9,02	3,12	8,07	11,68	5,8
«Дедовка»	59,89	21,64	3,49	5,86	9,12	3,1

Как показали детальные исследования, проведенные на кафедре технологии стекла и керамики БГТУ, природные каолины могут быть использованы для получения керамических изделий строительного назначения (например, керамического кирпича, плиток для облицовки стен и полов, искус-

ственного керамогранита), а также некоторых видов огнеупорных материалов, а именно, полукислых и отдельных марок шамотных алюмосиликатных огнеупоров, которые в настоящее время не производятся в республике и импортируются в значительном количестве.

В случае обогащения природного сырья сфера применения отечественного каолина несколько расширяется – существует возможность получения санитарно-технических изделий, а также некоторых видов технической и огнеупорной керамики. Основные характеристики каолинового сырья приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Основные технологические свойства первичных и обогащенных 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

Проведены систематические исследования термических, дилатометрических, деформационных характеристик каолинов, фазовых превращений при нагревании в широком температурном интервале, что позволило выбрать наиболее рациональные области их использования. Установлено, что первичные каолины вполне пригодны для изготовления ряда изделий строительного назначения.

Например, керамический кирпич с улучшенными термомеханическими характеристиками можно получить с использованием следующих сырьевых материалов Республики Беларусь: глина месторождения «Городное», глина месторождения «Осетки», каолин месторождения «Ситница» или «Дедовка» (природный), отошитель (шамот, дегидратированная глина).

Такой кирпич можно применять для футеровки низкотемпературных тепловых установок периодического действия, а также для строительства бытовых печей и каминов. После обжига при 1050 °С изделия характеризуются следующими показателями 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 – 25,0 – 35,8 МПа.

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что основной кристаллической фазой в образцах всех серий является кварц, сопутствующими – муллит, анортит, гематит, кристобалит. Наличие ценных пока-

зателей: достаточной механической прочности и термостойкости в совокупности с заданным фазовым составом и необходимой структурой позволяют обеспечить долговечность керамических изделий при их термоциклировании в эксплуатирующихся тепловых агрегатах периодического действия.

В Республике Беларусь такие материалы не производятся, похожие аналоги имеются в Германии и Польше. Керамический кирпич, выпускаемый отечественной промышленностью, не является термостойким (термостойкость кирпича составляет 2 – 4 теплосмены «нагрев 800 °С – вода»), в связи с этим, применение его при изготовлении вышеуказанных тепловых агрегатов не рационально. Использование разработанных составов, включающих отечественные каолины, позволяет повысить термостойкость кирпича до 10 – 14 теплосмен.

Также были разработаны составы масс для производства керамической плитки для облицовки стен с использованием каолинов Республики Беларусь. Композиции включали: глину «ДНПК-1» (Украина), глину «Гайдуковка», каолин «Ситница» или «Дедовка» (природный или обогащенный мокрым способом), доломитовую муку, кварцевый песок, полевой шпат.

Образцы керамических плиток для облицовки стен, обожженные в интервале температур 1000 – 1100 °С характеризовались следующими показателями свойств: водопоглощение – 14 – 22 %; открытая пористость – 19 – 25 %; кажущаяся плотность – 1580 – 1800 кг/м³, ТКЛР (при 300 °С) – (4,8–6,7)·10⁻⁶ К⁻¹; механическая прочность при изгибе – 9 – 16 МПа, термостойкость не ниже 125 °С. Полученные образцы плиток по своим характеристикам приближаются к существующим аналогам. Применение каолина в составах керамических масс позволяет расширить интервал спекания, улучшить реологические свойства используемых при производстве плитки шликеров, расширить сырьевую базу керамической отрасли.

Для получения керамических плиток, применяемых для настила полов, в том числе и искусственного керамогранита, предложены составы керамических масс, включающие глину «Керамик-Веско» (Украина), каолин «Ситница» или «Дедовка» (природный или обогащенный), кварцевый песок, полевой шпат. Это позволило получить 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

Результаты исследований фазового состава синтезированных образцов свидетельствуют о том, что качественный состав всех экспериментальных керамических масс в интервале 1150 – 1200 °С практически не меняется. Основными кристаллическими фазами являются: муллит, α-кварц, микроклин и гематит.

Структура синтезированных материалов представлена аморфизированным глинистым веществом сложного состава, зернами кварца, включениями соединений железа (по-видимому, гематита), а также стекловидной фазой.

Полученные образцы плиток по своим характеристикам приближаются к продукции, производимой ведущими предприятиями керамической отрасли ОАО «Керамин» и ОАО «Березастройматериалы».

Известно, что одним из основных сырьевых материалов для огнеупорных изделий является каолин. Исследование возможности применения белорусских каолинов для указанных целей представляет теоретический и практический интерес. В качестве сырьевых материалов применялись каолины указанных месторождений (природные и обогащенные), алюмосиликатный шамот на их основе, а в качестве пластифицирующего компонента – высококачественные огнеупорные глины Украины (до 10 %).

В процессе работы получены огнеупорные материалы алюмосиликатного типа. Применение необогащенного каолинового сырья позволяет получить низкоглиноземистые (шамотные и полукислые) алюмосиликатные огнеупорные материалы группы LF 10, в 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.

Микроструктура образцов на основе природных каолинов, полнокристаллическая, мелкозернистая, текстура однородная. Дефекты поверхности присутствуют в виде небольших сфероидных выступлений, что вероятно обусловлено наличием зерен примесных полевошпатовых пород, которые при расплавлении формируют подобные образования. Кварц представлен в виде крупных зерен оскольчатой угловатой формы, распределен равномерно. Помимо зерен кварца на микрофотографиях присутствуют примеси железа и гематита, которые способствуют изменению интенсивности окраски при увеличении температуры обжига. Следует отметить, что материалы, полученные с использованием обогащенных каолинов, характеризуются наличием в своем составе муллита, некоторого количества α -кварца.

Использование обогащенного каолина позволяет изготовить теплоизоляционные изделия на основе ячеистых керамических материалов, в том числе по шликерной технологии с общей пористостью 70 – 90 %, которые могут быть успешно применены при теплоизоляции тепловых агрегатов, температура эксплуатации которых 1200 – 1300 °С.

С использованием обогащенного сырья, 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) – $3,05 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; механическая прочность при изгибе – 20 МПа; удельное объемное электросопротивление (при 100 °С) – $2,9 \cdot 10^{12} \text{ Ом} \cdot \text{см}$; усадка – 4,8 %. Фазовый состав материала представлен преимущественно кордиеритом и муллитом, в качестве побочных фаз фиксировались кварц, корунд.

Следует отметить, что производителей таких изделий в республике нет, они импортируются из России, Украины, Германии, Японии. Основными потребителями являются станкостроительные предприятия, автомобилестроительные заводы. Использование отечественного огнеупорного сырья может способствовать организации производства термостойких изделий в стране.

Выводы. На основании проведенных исследований установлена реальная возможность и целесообразность использования каолинов Республики Беларусь в природном и обогащенном виде для получения керамических материалов различного назначения. Это позволит расширить сырьевую базу керамической отрасли страны, снизить зависимость предприятий от поставщиков этого ценного сырья, осуществить организацию производства огнеупорных и термостойких изделий в стране, в настоящее время выпуск которых отсутствует, максимально вовлекать отечественные сырьевые материалы в керамическую отрасль и уменьшать отток валютных средств за рубеж.

Литература. 1. Горбачев, Б. Ф. Минеральное сырье. Каолин. Справочник / Б.Ф. Горбачев, Н.С. Чуприна. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1998. – 39 с. 2. Сорокин, В.М. Перспективы развития сырьевой базы высококачественных каолинов // Минеральные ресурсы России. – 2003. – №4. – С. 12. 3. Аксенов, Е.М. Агрохимическое и горнорудное сырье на рубеже XXI в. / Е.М. Аксенов, Н.Н. Ведерников // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2000. – № 5 – 6. – С. 7–15. 4. Крупа, А. А. Химическая технология керамических материалов: учеб. пособие / А.А. Крупа, В.С. Городов; под ред. А.А. Крупы. – Киев: Высшая школа, 1990. – 399 с. 5. Гузман, И.Я. Химическая технология керамики / И.Я. Гузман. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. – 496 с. 6. Дятлова, Е.М. К вопросу об улучшении качества глинистого сырья / Е.М.Дятлова, Е.С. Какошко, В. А. Бирюк, Р.М. Маркевич / Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фізіка-тэхн. навук. – 2003. – № 3. – С.49–53. 7. О возможности повышения кондиционности каолинового сырья Республики Беларусь различными методами обогащения / Г.Н. Малиновский [и др.] // Строительная наука и техника. – 2011. – № 4. – С. 7 – 13.