



Оксамит Т.В.



Огороднік І.В.

Оксамит Т. В., головний технолог, ПАТ «Майдан-Вильський комбінат вогнетривів», с.Михайлючка, Шепетівський район, Хмельницька область,
Огороднік І. В., кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, керівник НДЦ ТК ТОВ «Фірма Порцекс-ВРБТ», м. Київ

РЕГУЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ КЕРАМІЧНИХ МАС СИСТЕМИ НЕКОНДИЦІЙНИЙ КАОЛІН – ГЛИНА ГІДРОСЛЮДИСТО – КАОЛІНІТОВА

Досліджено способи направлено регулювання структуроутворення керамічних мас на основі некондиційного каоліну Хмельівського родовища з використанням гідрослюдиисто-каолінітової глини Андріївського родовища.

Показано, що гідрослюдиисто-каолінітова глина впливає на властивості коагуляційної структури, а саме підвищує пластичність дослідних мас на основі некондиційного каоліну Хмельівського родовища, та покращує властивості кристалізаційної структури – спікання черепка при зниженні температури випалу.

Одним із способів отримання високоякісних керамічних матеріалів є регулювання процесів структуроутворення керамічних мас шляхом оптимізації хіміко-мінералогічного складу.

Для синтезу керамічних мас способом пластичної екструзії основною сировиною є як легкоплавкі так і тугоплавкі глини [1-3]. Для виробництва керамічного клінкеру найбільш важливим показником є інтервал спікання глинистої сировини. Тугоплавкі глини характеризуються великим інтервалом (біля 100°C) між температурою спікання і початком деформації. В свою чергу легкоплавкі глини відрізняються відсутністю інтервалу спікання. Тому для використання їх при виробництві клінкерної кераміки необхідно шляхом оптимізації хіміко-мінералогічного складу розробити такі склади мас, які характеризуються інтервалом спікання більше 50°C.

При виробництві лицьової керамічної цегли та клінкеру для облицювання фасадів та брукування доріг широко використовується каолін як добавка для оптимізації хіміко-мінералогічного складу та кераміко-технологічних властивостей керамічної шихти [4-6].

В свою чергу, дослідники [7] використовували каолін, як основний компонент, для виробництва виробів тонкої кераміки (порцеляна, напівпорцеляна, фаянс, електро- та радіо кераміка) каолін із дуже низьким вмістом барвних оксидів, а як зв'язуючий – різновиди біло-випалених пластичних вогнетривких глин і бентонітових глин.

Досліджено [8] каоліни Черкаської та Кіровоградської областей. В результаті досліджень встановлено, що більшість проб вторинних каолінів відносяться до особливого і першого сортів.

Багаточисленими дослідженнями зазначено [1-3, 7,

8], що високоякісні вторинні каоліни є головним компонентом мас, які використовуються у виробництві тонкої, санітарно-будівельної кераміки, вогнетривких матеріалів, паперу та гуми, у парфумерній та фармацевтичній промисловості.

Аналіз літературних даних показав, що каолін, як основна сировина, використовується для виробництва кераміки при шлікерному способі підготовки мас, напівсухим пресуванням та способом лиття і виробу випалюються при високих температурах.

Враховуючи існуючі високі поклади каолінів в Центральному, Південному та Західному регіоні України використання незабагаченого каоліну в якості основної сировини, для виробництва керамічних клінкерних виробів представляє, як науковий так і практичний інтерес.

Некондиційний каолін Хмельівського родовища Хмельницької області характеризується числом пластичності 7,46 і згідно з ДСТУ Б.В.2.7-60-97 відноситься до помірнопластичних глин.

Даний каолін є середньоспікаючою сировиною, середньо-температурного спікання з інтервалом спікання 100°C. При випалі зразків каоліну в інтервалі температур 1000-1250°C формується кристалізаційна структура, яка характеризується водопоглинанням 17,52-2,53 %, міцністю на тиск зразків 13,23 – 61,65 МПа.

З врахуванням вищевказаного, для отримання концентратного керамічного клінкеру для брукування доріг, необхідно оптимізувати коагуляційну структуру дослідних мас шляхом збільшення її пластичності до величини більше 10.

Крім того, при отриманні керамічного клінкеру для брукування доріг, на основі некондиційного каоліну виникає задача синтезу такої керамічної маси, яка б забез-

печила оптимізацію як коагуляційно-конденсаційної так і кристалізаційної структур.

Для розробки шихтових композицій складів мас і технологічних параметрів виробництва керамічного клінкеру для брукування доріг, білого кольору, на основі некондиційного каоліну Хмельівського родовища для оптимізації хіміко-мінералогічного складу шихти та процесів структуроутворення використовували гідрослюдисто-каолінітову глину Андріївського родовища Донецької обл.

Як показують результати дослідження (див. рис.1), при використанні в якості добавки гідрослюдисто – каолінітової глини Андріївського родовища покращується коагуляційна структура дослідних мас, порівняно з каоліном Хмельівського родовища, а саме пластичність керамічних мас підвищується до 10,31-11,26.

При цьому чутливість до сушіння дослідних мас не змінюється та складає 300 с. Розроблені маси не чутливі до сушіння. Таким чином ми спостерігаємо оптимізацію, як коагуляційної, так і конденсаційної структури дослідних мас (див. рис.1).

В залежності від температури та ступеню спікання, керамічні маси підрозділяються на ряд груп, які характеризуються водопоглинанням від 2-5 %, яке повинно мати місце не менш чим у двох температурних точках з інтервалом 50°C.

В результаті досліджень встановлено (див. рис. 2, 3, 4), що оптимальними властивостями кристалізаційної структури характеризуються дослідні склади MB1, MB2, MB3.

Моделі спікання оптимальних складів мас представлено на рис. 5, 6, 7.

Як свідчить аналіз моделей спікання дослідні маси MB1, MB2, MB3 системи некондиційний каолін Хмельівського родовища – гідрослюдисто-каолінітова глини Андріївського родовища відносяться до мас середньотемпературного спікання з інтервалом спікаючого стану 100°C.

Після випалу, в інтервалі максимальних температур 1100-1200°C, зразки дослідних мас характеризуються міцністю на стиск – 70,15-79,06 МПа, при водопоглинанні 2,8-1,99 %.

Оптимізація властивостей керамічних мас здійснюється шляхом послідовного регулювання структуроутворення на етапах формування коагуляційних, конденсаційних та кристалізаційних структур. Процеси які формують структуру черепка, завершуються на стадії випалу при формуванні кристалізаційної структури.

Склад та властивості нових фаз, що кристалізуються залежать від хіміко-мінералогічного складу суміші і визначають експлуатаційні властивості виробу.

Зразки дослідних мас отримані на основі некондиційного каоліну Хмельівського родовища, випалені при температурі 1100°C, характеризуються вмістом суми Fe₂O₃ і плавнів RO+R₂O = 5,27 %, суми RO+R₂O = 3,83 %, при співвідношенні RO/R₂O = 0,19 %. Лужні оксиди представлені в основному оксидами калію (див. табл.1).

При додаванні до некондиційного каоліну Хмельівського родовища, гідрослюдисто-каолінітової глини Андріївського родовища в кількості 30-40 % (склади MB1, MB2, MB3) простежується збільшення оксидів алюмінію до 30 % (див. табл.1), сума Fe₂O₃ і плавнів RO+R₂O коливається від 5,87 до 6,07 %, сума RO+R₂O = 4,34-4,50 %, при співвідношенні RO/R₂O = 0,20 %.

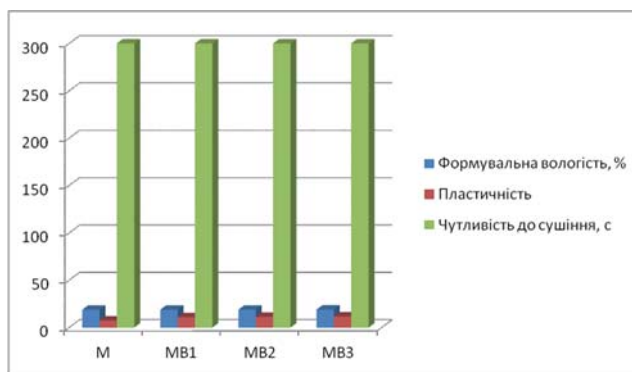


Рис. 1. Коагуляційно-конденсаційна структура керамічних мас системи каолін Хмельівського родовища – гідрослюдисто – каолінітова глини Андріївського родовища

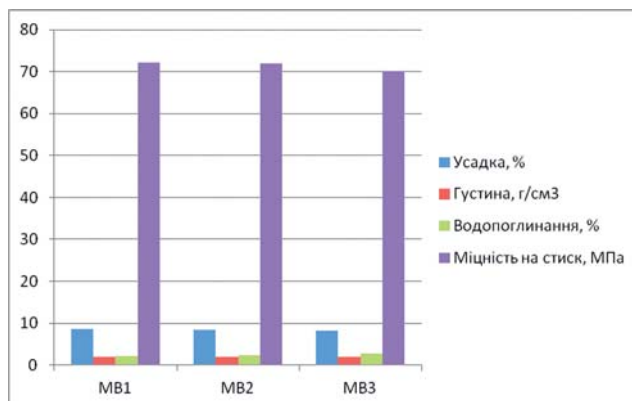


Рис. 2. Властивості кристалізаційної структури дослідних мас системи каолін Хмельівського родовища – гідрослюдисто – каолінітова глини Андріївського родовища, випалених при температурі 1100°C

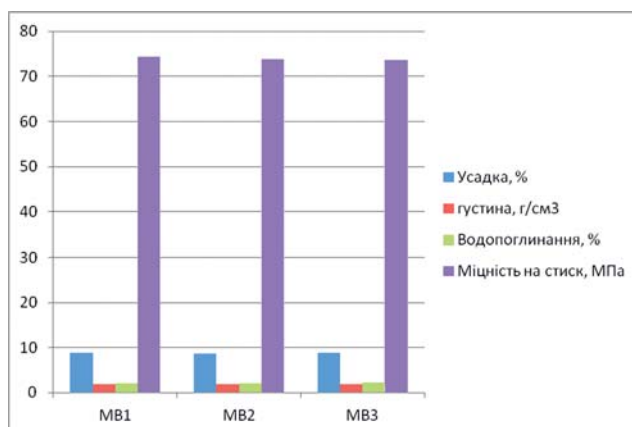


Рис. 3. Властивості кристалізаційної структури дослідних мас системи каолін Хмельівського родовища – гідрослюдисто – каолінітова глини Андріївського родовища, випалених при температурі 1150°C

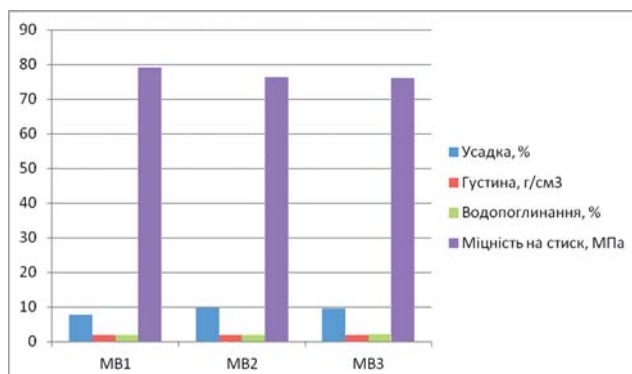


Рис. 4. Властивості кристалізаційної структури дослідних мас системи каолін Хмельівського родовища – гідрослюдисто – каолінітова глини Андріївського родовища, випалених при температурі 1200°C

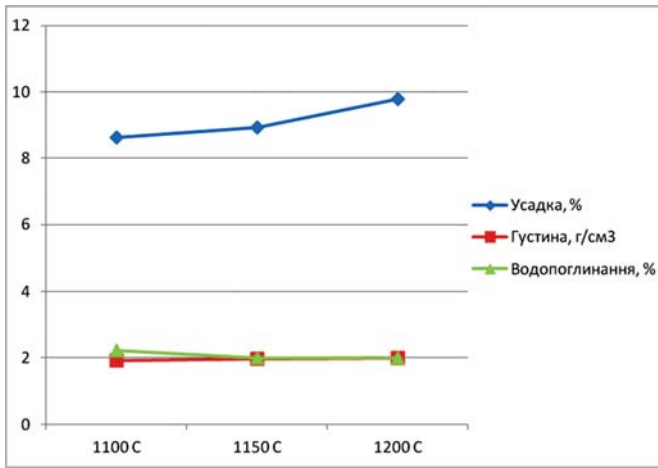


Рис. 5. Модель спікання оптимального складу MB1, для виробництва керамічного клінкеру

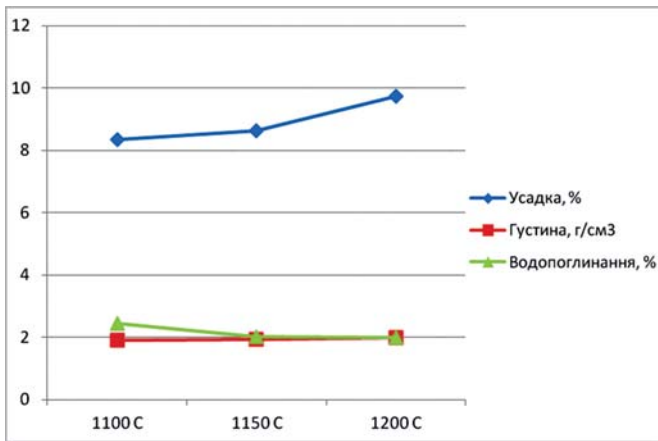


Рис. 6. Модель спікання оптимального складу MB2, для виробництва керамічного клінкеру

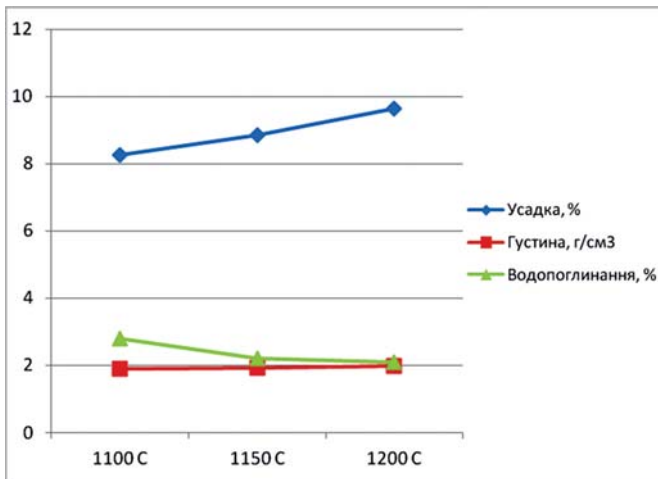


Рис. 7. Модель спікання оптимального складу MB3, для виробництва керамічного клінкеру

Таблиця 1.

Хімічний склад випаленого черепку на основі каоліну Хмелівського родовища

Шифр мас	Вміст оксидів, % за масою								
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
M	64,46	0,34	29,95	1,41	-	0,27	0,35	0,19	3,02
MB1	62,84	0,75	30,33	1,57	-	0,42	0,33	0,36	3,39
MB2	63,05	0,70	30,28	1,55	-	0,40	0,34	0,34	3,35
MB3	63,25	0,65	30,23	1,53	-	0,38	0,34	0,32	3,30

При такому співвідношенні плавнів інтервал спікання клінкерних мас на основі системи некондиційний каолін Хмелівського родовища – глина гідрослюдиисто – каолінітова Андріївського родовища складає 100°C, що обумовлює виробництво керамічного клінкеру без деформацій.

Аналіз експериментальних даних показав, що оптимальними властивостями коагуляційно-конденсаційної структур дослідних мас характеризується склад MB3, а саме пластичність керамічної маси складає 11,62, а оптимальними властивостями кристалізаційної структури характеризуються склади MB1, MB2 та MB3 (див. рис. 2, 3, 4).

В результаті проведення досліджень встановлено, що для виробництва керамічного клінкеру для брукування доріг на основі керамічної маси MB3, системи некондиційний каолін Хмелівського родовища – глина гідрослюдиисто – каолінітова Андріївського родовища формуються оптимальні коагуляційно-конденсаційна та кристалізаційна структури.

Для визначення залежності між хімічним складом оптимальної керамічної маси MB3 на основі системи некондиційний каолін Хмелівського родовища – глина гідрослюдиисто-каолінітова Андріївського родовища та її призначенням побудована діаграма Августиника.

На діаграмі Августиника в якості осей прийнято відношення молей Al₂O₃/SiO₂ і суму молей топників RO+R₂O+Fe₂O₃.

В таблиці 2. представлено відношення молей Al₂O₃/SiO₂ і суму молей топників RO+R₂O+Fe₂O₃. для керамічної маси MB3.

На основі даних представлених в таблиці 2 побудована діаграма Августиника (рис. 8).

Як показують результати досліджень, керамічна маса MB3, по діаграмі Августиника, знаходиться в області 2 – глини, придатні для виробництва плиток для підлоги, кислототривів, каменого товару

Таким чином, в результаті розрахунку співвідношення молей Al₂O₃/SiO₂ та суми молей плавнів RO+R₂O+Fe₂O₃ дослідних шихт та побудови діаграми Августиника, встановлено, що на основі вивченого та дослідженого некондиційного каоліну Хмелівського родовища розроблено керамічну масу для отримання керамічного клінкеру для брукування доріг білого кольору.

За допомогою диференціально-термічного аналізу встановлено особливості структурних і фазових змін дослідної маси системи некондиційний каолін Хмелівського родовища – гідрослюдиисто-каолінітова глина Андріївського родовища.

Добавка Андріївської гідрослюдиисто – каолінітової глини до некондиційного каоліну Хмелівського родовища (рис. 8) визиває виділення міжшарової молекулярної води в результаті протікання ендотермічної реакції при температурі 110°C.

При температурі 560°C відбувається ендотермічна реакція, пов'язана з руйнування решітки каоліну.

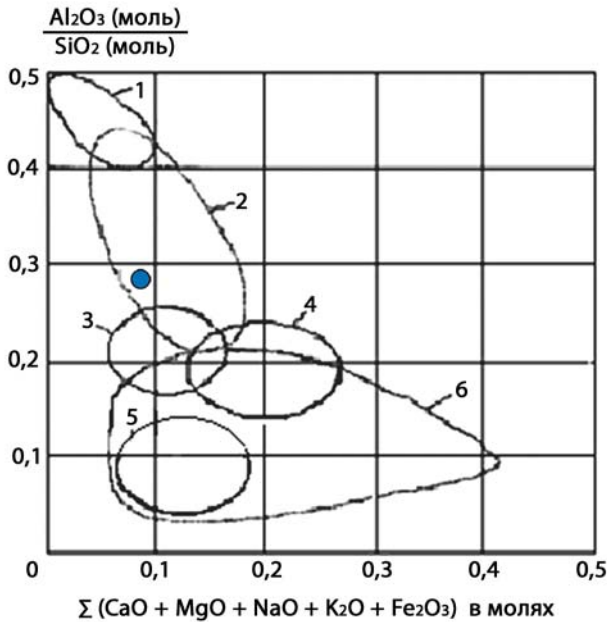
В результаті протікання екзотермічної реакції при температурі 940°C починається кристалізація новоутворень, що свідчить про високі експлуатаційні властивості.

Для визначення режимів випалу керамічного клінкеру для брукування доріг на основі системи некондиційний каолін – глина гідрослюдиисто – каолінітова необхідно використовувати диференціально-термічні криві.

Таблиця 2.

Співвідношення молей $Al_2O_3 \setminus SiO_2$
і сума молей плавнів $RO+R_2O+Fe_2O_3$

Найменування шихт	Вміст молей								
	Al_2O_3	SiO_2	$Al_2O_3 \setminus SiO_2$	RO		R ₂ O		Fe_2O_3	RO+ R ₂ O+ Fe_2O_3
				CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O		
МВЗ	0,29	1,05	0,27	0,006	0,009	0,005	0,05	0,009	0,080



● Клінкерна керамічна маса МВЗ

Рис. 8. Діаграма Августиника.

1. Каоліни та глини, придатні для виробництва вогнетривів (шамотних) виробів;
2. Глини, придатні для виробництва плиток для підлоги, каналізаційних труб, кислототривів; каменного товару;
3. Гончарні та теракотові глини;
4. Черепичні глини;
5. Клінкерні глини;
6. Цегляні глини

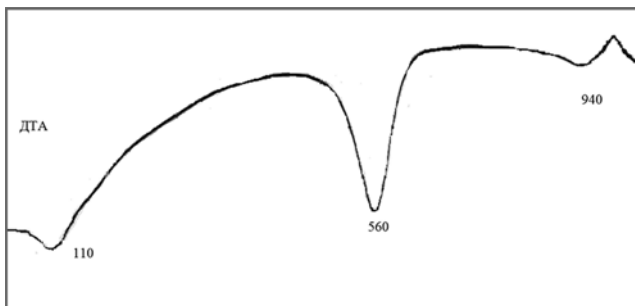


Рис. 9. Диференційно-термічний аналіз дослідних мас системи каолін Хмельівського родовища – глина гідрослюдиисто – каолінітова Андріївського родовища

Таким чином, в результаті проведення досліджень встановлено, що наслідком регулювання процесів структуроутворення керамічних мас шляхом оптимізації хіміко-мінералогічного складу є формування оптимальної коагуляційно-конденсаційної структури та формування оптимальної кристалізаційної структури і, як наслідок, отримання керамічного клінкеру для брукування доріг, білого кольору, з високими експлуатаційними властивостями та інтервалом спікаючого стану 100°C.

Висновки:

1. Досліджено способи направленої регулювання структуроутворення керамічних мас на основі некондиційного каоліну Хмельівського родовища з використанням гідрослюдиисто-каолінітової глини Андріївського родовища.

2. Показано, що гідрослюдиисто-каолінітова глина впливає на властивості коагуляційної структури, а саме підвищують пластичність дослідних мас на основі некондиційного каоліну Хмельівського родовища, та покращує властивості кристалізаційної структури – спікання черепка при зниженні температури випалу.

3. Вперше на основі системи некондиційний каолін Хмельівського родовища – гідрослюдиисто – каолінітова глина розроблено керамічну шихту для одержання керамічного клінкеру для брукування доріг, білого кольору та кольору слонової кості, середньотемпературного спікання.

4. Для групи каолініт-гідрослюдиистих глин для отримання керамічного клінкеру способом пластичної екструзії вперше встановлено оптимальне співвідношення плавнів при якому інтервал спікаючого стану 100°C:

$\Sigma_{пл} = 5,87-6,07\%$;

$RO+R_2O = 4,34-4,50\%$

$RO/R_2O = 0,20\%$ (менше 1%).

Література:

1. Г.І. Рудько, В.В. Лисенко /Стан та перспективи розвитку сировинної бази для виробництва фарфору, фаянсу та будівельної кераміки в Україні/ Матеріали 1 міжгалузевої науково-практичної наради смт Гурзуф, АР Крим, 3-7 жовтня 2005р, С-11-13
2. М.Г.Рудий, М.А. Козар, О.П.Дзядук /Вільнянський каоліноносний район у Запорізькій області – потужна сировинна база керамічної промисловості України/ Матеріали 1 міжгалузевої науково-практичної наради смт Гурзуф, АР Крим, 3-7 жовтня 2005р. С-22-24
3. П.П.Будніков, А.С.Бережний, І.А. Булавін та інші /Технологія кераміки та вогнетривів. – Видавництво літератури по будівництву, архітектурі і будівельних матеріалів., М., 1962. – 707с.
4. Якімчук Т. В., Огороднік І.В., Доній О.М., Дмитренко Н.Д. / Математичне моделювання складів мас для виробництва керамічної клінкерної цегли на основі глин Київської області – Будівельні та матеріали та вироб., 2008. – № 1. – С. 23-27.
5. Ходаковська, Т. В., Огороднік І. В., Н. Д. Дмитренко / Керамічний клінкер для облицювання фасадів і брукування доріг з використанням польвошпатвмісної сировини – Будівельні матеріали, виробі та санітарна техніка., 2006. – випуск 22. – С. 60-67.
6. Оксамит Т.В. /Регулювання процесів структуроутворення керамічних мас системи глина полімінеральна – каолініт-польвошпатова сировина – Східно-Європейський журнал передових технологій., 2014. – Том 5, №5 (71). – С – 49-55.
7. О.П. Мітько, В.В. Лисенко /Мінеральні ресурси України по каоліновій сировині та перспективи її розширення/ Матеріали 1 міжгалузевої науково-практичної наради смт Гурзуф, АР Крим, 3-7 жовтня 2005р, С – 45-48.
8. М.Ф. Соболевська, Н.М.Барська /Каоліни Черкаської та Кіровоградської областей/ Матеріали 1 міжгалузевої науково-практичної наради смт Гурзуф, АР Крим, 3-7 жовтня 2005р, С-70-75.