

УДК 691.434.3

Баранцева Светлана Евгеньевна
кандидат технических наук, доцент,
старший научный сотрудник,
Белорусский государственный
технологический университет
220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а
e-mail: svetbar@tut.by

Яковлева Нина Степановна
кандидат геолого-минералогических наук,
ведущий научный сотрудник,
Республиканское предприятие
«Научно-производственный центр
по геологии»,
200141, г. Минск, ул. Купревича, 7
e-mail: nstyakov@mail.ru

Позняк Анна Ивановна
кандидат технических наук,
научный сотрудник,
Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»,
119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4
e-mail: poznyak.a87@gmail.com

Ничипор Вероника Николаевна
студент,
Белорусский государственный
технологический университет
e-mail: nichiporv@inbox.ru

ПИРОФИЛЛИТ-КАОЛИНитОВЫЕ ПОРОДЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СЫРЬЕВОЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Аннотация:

Проведенные лабораторно-технологические исследования основных характеристик пиррофиллит-каолинитовых пород, выявленных на территории Республики Беларусь, и физико-химических свойств образцов керамических изделий с их использованием в составе сырьевых композиций подтвердили возможность применения данных пород в качестве сырья для получения санитарно-технической керамики. Полученные результаты позволили обосновать замену традиционного каолинового сырья в составах санитарной керамики на пиррофиллитсодержащее при соответствии основных характеристик готовой продукции требованиям нормативной документации.

Ключевые слова: пиррофиллит-каолинитовые породы, каолин, водопоглощение, механическая прочность, муллит

DOI: 10.25635/2313-1586.2018.01.082

Barantseva Svetlana E.
Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor,
Belarusian State Technological University,
220050, Minsk, Sverdlova, 13a
e-mail: svetbar@tut.by

Yakovleva Nina S.
Candidate of Geological
and Mineralogical Sciences,
Leading Research Worker,
Republican Unitary Enterprise
“Research and Production
Center for Geology”,
200141, Minsk, Kuprevicha, 7
e-mail: nstyakov@mail.ru

Poznyak Anna I.
Candidate of Technical Sciences,
Research Worker,
National University of Science
and Technology “MISIS”,
119049, Moscow, Leninsky, 4
e-mail: poznyak.a87@gmail.com

Nichipor Veronika N.
student,
Belarusian State Technological University
e-mail: nichiporv@inbox.ru

PYROPHILLITE AND KAOLINITE STRATA AS A PROMISING RAW MATERIAL FOR CERAMIC INDUSTRY

Abstract:

The laboratory-technological studies of the main characteristics of pyrophyllite and kaolinite strata detected on the territory of the Republic of Belarus and of the physical and chemical properties of samples of ceramic products having them in raw compositions have confirmed the possibility of using the strata of those deposits as raw material for production of sanitary-technical ceramics. The received results allow to substantiate the replacement of the traditional kaolinic raw materials in sanitary ceramic compositions with pyrophyllite-including ones in case of compliance of the main characteristics of the finished product with the requirements of normative documentation.

Keywords: pyrophyllite and kaolinite strata, kaolin, water absorption, mechanical strength, mullite

Пирофиллит-каолинитовые породы, содержащие 30 – 50 % минерала пирофиллита, являются нетрадиционным видом сырья в керамической и огнеупорной промышленности. Перспективным считается их использование при производстве изделий из стекла и керамики, наполнителей при изготовлении бумаги, красок, картона, пластмасс, резины, инсектицидов и другой подобной продукции. Применение минерала пирофиллита в производстве керамики и огнеупоров определяется рядом ценных технологических свойств, присущих ему: хорошей механической обрабатываемостью, высокой химической стойкостью, низким содержанием оксидов щелочных металлов и красящих оксидов, применением в качестве отошающей добавки и т.п. [1]. С этой целью постоянно проводятся работы по исследованию пород, содержащих пирофиллит [2 – 4].

Известно, что алюмосиликатные сырьевые материалы широко используются в рецептуре керамических масс. В то же время имеющиеся в литературе данные по практическому применению пирофиллитсодержащих пород для производства санитарных технических, фаянсовых и других керамических материалов свидетельствуют, что в настоящее время они не нашли широкого применения, хотя на территории стран СНГ имеются месторождения этого уникального по своим свойствам сырья [4]. Ограниченность применения пирофиллитсодержащих пород в промышленности объясняется небольшим количеством известных крупных месторождений, их слабой изученностью, а также недостаточной изученностью физико-химических процессов фазообразования с участием этого сырья в керамических массах, а также отсутствием практического опыта управления этими процессами.

Целью данной работы является изучение пирофиллит-каолинитовых пород осадочного генезиса Республики Беларусь и исследование возможности их использования в производстве санитарного технического фарфора.

Пирофиллит-каолинитовые породы выявлены на юге Беларуси в Лельчицком районе Гомельской области. В геологическом отношении продуктивные отложения с пирофиллитовой минерализацией распространены вдоль южного борта Припятского прогиба по границе с Украинским кристаллическим щитом. Основная пирофиллитовая минерализация связана с континентальными песчано-глинистыми отложениями (каолиновой толщей) бобриковского горизонта, выделенного в отложениях визейского яруса нижнего карбона [5]. Продуктивная пачка породы мощностью до 40 м представлена переслаиванием глин белых, светло-серых, с кремовым или розоватым оттенком, иногда мыльных на ощупь, тонкодисперсных, каолинитового состава, с прослоями алевролита, разнозернистого песка и некрепких песчаников светло-серого розовато-серого цвета, преимущественно кварцевого состава. Прослой белых каолиновых глин и содержат значительные концентрации пирофиллита. К наиболее перспективной, содержащей максимальные концентрации пирофиллита, относится верхняя часть каолиновой толщи. Глубина залегания продуктивных отложений колеблется в пределах от 56 до 307 м. Минеральный состав породы достаточно прост. Пирофиллит ассоциирует с кварцем и каолинитом в различных соотношениях, как второстепенные составляющие присутствуют гидрослюда, полевые шпаты, гематит, пирит, окисленный растительный детрит, единичны акцессорные минералы, встречаются обломки овручских кварцитов. Каолинит является основным минералом вмещающих пирофиллитовую минерализацию глинистых отложений. Примесь кварца присутствует постоянно, количество его варьирует от 10 до 50 % [6].

Результаты химического зондового анализа исследуемых проб пирофиллит-каолинитовых пород (табл. 1) позволили установить близость химического состава исследуемых пирофиллит-каолинитовых проб к химическому составу огнеупорных глин и каолинов, применяющихся в керамической промышленности, что с достаточной вероятностью создает предпосылки для их использования в качестве компонентов керамических и огнеупорных масс [3 – 4, 7].

Таблица 1

Пределы содержания оксидов исследованных пиррофиллит-каолинитовых пород

Оксиды и их содержание, мас.%				
SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	K ₂ O
63,11 – 72,79	26,14 – 32,26	1,07 – 1,92	1,99 – 2,80	0,76

Изучение фазового состава усредненной пиррофиллитсодержащей пробы показало, что он представлен кварцем (α -SiO₂), двумя разновидностями пиррофиллита – моноклинным (Al₂Si₄O₁₀(OH)₂) и триклинным (Al₂Si₄O₁₀(OH)), а также разновидностью каолинита – моноклинным накритом (Al₂Si₂O₅(OH)₄). При нагревании породы наблюдается глубокий эндотермический эффект в интервале температур 493,7 – 683,5 °С, обусловленный удалением воды из кристаллических решеток каолинита (первый эффект с минимумом при 574,0 °С) и пиррофиллита (второй эффект с минимумом при 683,5 °С). Кристаллизация муллита из каолинита происходит при более низкой температуре 962,1 °С по сравнению с таковой из пиррофиллита. Дальнейшее повышение температуры сопровождается термическим эффектом при 1197,1°С, отвечающим кристаллизации муллита из продуктов разложения пиррофиллита и каолинита.

С целью изучения возможности использования пиррофиллит-каолинитовой породы в составах сырьевых композиций каолин замещался от 12 до 18 % соответствующей породой. Образцы санитарной технической керамики исследованных композиций изготавливались по традиционной шликерной технологии, принятой в керамической промышленности.

Качество полученных однократным обжигом при 1200±10 °С образцов оценивалось по показателям водопоглощения, которое определяет степень спекания керамики, и механической прочности при сжатии.

Установлено, что значения водопоглощения образцов незначительно снижаются с увеличением содержания пиррофиллит-каолинитовой породы, введенной взамен каолина (рис. 1).

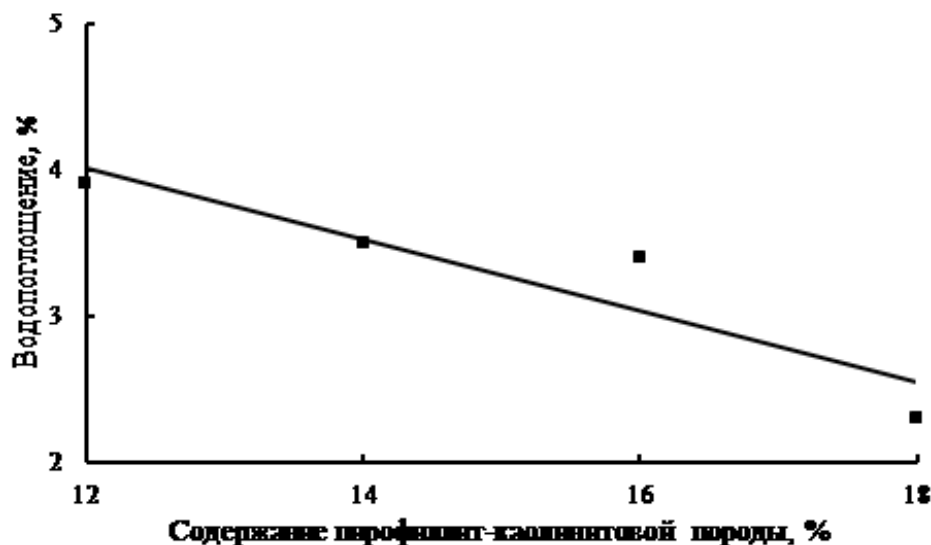


Рис. 1 – Зависимость водопоглощения синтезированных образцов от содержания породы, введенной взамен каолина

Как известно, спекание санитарных керамических изделий осуществляется по жидкофазному механизму. Термодинамическим условием эффективного жидкофазного спекания является стремление многокомпонентной системы к минимуму свободной поверхностной энергии. При жидкофазном спекании в порошковом теле возникает своего рода капиллярная система (размеры частиц порошка соизмеримы с поперечными размерами поровых каналов), состоящая из твердой, жидкой и газообразной фаз. Появление жидкой фазы при нагревании связано с расплавлением более легкоплавких компонентов спекаемого материала (преимущественно полевого шпата), а также с «контактным» плавлением, когда жидкая фаза возникает при температуре, более низкой, чем температура плавления указанных составляющих порошкового тела. При этом механизм спекания с участием жидкой фазы зависит от характера диаграммы состояния соответствующей системы компонентов.

На основе химического состава сырьевых композиций спекание образцов протекает в системах $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--(K}_2\text{O+Na}_2\text{O)}$ [8]. Содержание оксидов щелочных металлов практически не изменяется в составах масс, в связи с этим количество и скорость образования жидкой фазы определяется содержанием оксидов кремния и алюминия. При введении пиррофиллит-каолининовой породы суммарное содержание оксида алюминия несколько снижается по сравнению с классическими составами на основе каолина, что интенсифицирует спекаемость массы и, соответственно, приводит к уменьшению показателей водопоглощения образцов.

Выявлено, что значения механической прочности при сжатии образцов при постепенной замене каолина пиррофиллит-каолининовой породой незначительно возрастают. Вышеуказанное связано как со снижением пористости образцов вследствие их более интенсивного спекания, так и с фазовым составом.

Как было описано выше, спекание санитарных керамических изделий осуществляется по жидкофазному механизму. Полевой шпат начинает плавиться при относительно низкой температуре, но ввиду высокой вязкости образующегося расплава наиболее крупные его зерна сохраняются вплоть до температуры 1150°C , после чего наблюдается полное расплавление зерен полевого шпата. Примерно в этом же температурном интервале ($1100\text{--}1200^\circ\text{C}$) происходит муллитизация ранее образовавшегося метакаолинита (при дегидратации глинистого сырья) согласно следующей формуле:



Присутствующие в материале зерна кварца вплоть до максимальной температуры обжига ($1150\text{--}1180^\circ\text{C}$) практически не претерпевают изменений. При температуре ($1150\text{--}1200$) $\pm 10^\circ\text{C}$ количество жидкой фазы заметно увеличивается после ее взаимодействия с ранее образовавшимися метакаолинитом, первичным муллитом и аморфным кремнеземом, в результате чего в материале наблюдается непрерывное увеличение содержания муллита. Это обусловлено, с одной стороны, увеличением числа и размеров кристаллов первичного муллита, а с другой, – насыщением жидкой фазы, приводящим к частичной кристаллизации из нее вторичного муллита. Кроме того, в том же температурном интервале продолжается растворение зерен кварца. К моменту завершения обжига материал состоит из жидкой фазы (образующейся при охлаждении стекловидной фазы), муллита, нерастворившихся зерен кварца и пор.

Качественное соотношение между фазами в структуре черепка определяет его важнейшие свойства. Так, муллит является важной составляющей, поскольку от его содержания в материале зависят механическая прочность, термостойкость и химическая стойкость. При введении пиррофиллит-каолининовой породы взамен каолина химический состав черепка изменяется в сторону увеличения содержания SiO_2 и снижения Al_2O_3 . Это, вероятно, приводит к уменьшению количества муллита, кристаллизующегося из расплава, поскольку стехиометрически для образования муллита благоприятным является повышение содержания оксида алюминия.

Фазовый состав образцов представлен α -кварцем (α -SiO₂), анортитом (CaO·Al₂O₃·2SiO₂) и муллитом (3Al₂O₃·2SiO₂). Кроме того, на дифрактограммах отмечается присутствие поля гало, что свидетельствует о достаточно большом содержании стекловидной фазы, что является закономерным при содержании в качестве флюсующих компонентов полевых шпатов при одновременно высокой температуре обжига изделий.

Стекловидная фаза равномерно распределяется по объему материала, уменьшая его пористость и прочно связывая кристаллические образования. Наибольшая интенсивность дифракционных максимумов принадлежит α -кварцу. Его присутствие является очевидным, поскольку в составах керамических масс используется кварцевый песок, кроме того, он вносится с породой. Следует отметить, что анортит и муллит способствуют повышению прочностных характеристик синтезированных материалов, что связано с призматическим и игольчатым габитусом кристаллов, соответственно. Образующиеся мелкие кристаллы пронизывают массу обжигаемого материала, создавая в нем армирующий упрочняющий каркас.

Таким образом, изучение физико-химических свойств полученных образцов в совокупности с исследованием процессов фазо- и структурообразования при формировании керамического черепка позволили установить возможность использования пород в количестве до 15 – 18 % взамен каолина при сохранении высоких показателей физико-химических и декоративно-эстетических характеристик. Установлено, что использование пиррофиллит-каолиновых пород в составе керамических масс способствует эффективному их спеканию по жидкофазному механизму при высоких температурах с формированием плотной малопористой однородной структуры керамического черепка, улучшает процесс муллитобразования, что обеспечивает образование жесткого пространственного игольчатого каркаса и обуславливает высокие термомеханические свойства готовых изделий.

Литература

1. Романович И.Ф. Минеральное сырье. Тальк и пиррофиллит / И.Ф. Романович, Я.Х. Саегалеев, Э.Х. Рахматуллин // Справочник. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1998. – 37 с.
2. Якупова Л. В. Технология безобжиговых композитов строительного назначения на основе пиррофиллитового сырья: автореф. дис. ... канд. техн. наук (05.23.05) / Л.В. Якупова; ГАНУ «Институт нефтегазовых технологий и новых материалов». – Уфа, 2009. – 23 с.
3. Пиррофиллитовое сырье месторождения Куль-Юрт-Тау – перспективы использования / А.Р. Мурзакова, Л.В. Якупова, У.Ш. Шаяхметов, А.Г. Мустафин // Вестник Башкирского университета. – 2011. – Т.16, №1. – С. 33 – 35.
4. Пиррофиллит Урала - новое огнеупорное и керамическое сырьё России / В.А. Перепелицын, Ю.Е. Пивинский, А.Д. Бураков, С.И. Сеницын, И.В. Столбов // Новые огнеупоры. – 2005. – № 9. – С. 64 - 68.
5. Пиррофиллитовая минерализация в карбоне Припятского прогиба / Н.А. Савченко, Г.А. Белоусова, Е.А. Никитин, Д.Г. Чуйко, К.З. Монкевич // Докл. АН БССР. – 1987. – Т. XXXI, №2. – С. 160 – 163.
6. Zhang, S.Y., Zhang, H.F. Element mobility and fluid characteristics during pyrophyllite alteration: A case study from the Baiyun pyrophyllite deposit, Wutai County, Shanxi Province / Acta Petrologica Sinica. – 2017. – №33(6). - P. 1872 – 1892.
7. Loughnan, F.C., Ward, C.R. Pyrophyllite-bearing flint clay from the Cambewarra Area, New South Wales / Clay minerals. – 1971. – № 9. – P. 83–95.
8. Эйтель В. Физическая химия силикатов / В. Эйтель. – М.: Изд-во Иностранной литературы, 1962. - 1056 с.