

К. х. н. **М. Х. Руми** (✉), **Ш. К. Ирматова**, к. т. н. **Ш. А. Файзиев**,
Э. П. Мансурова, **Э. М. Уразаева**, **М. А. Зуфаров**, **Г. М. Арушанов**

*Институт материаловедения НПО «Физика – Солнце»
АН Республики Узбекистан, г. Ташкент, Республика Узбекистан*

УДК 666.321:666.762.16].001.5(575.1)

ОБОГАЩЕННЫЕ ПЕРВИЧНЫЕ КАОЛИНЫ УЗБЕКИСТАНА КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ШАМОТНЫХ ЛЕГКОВЕСНЫХ ОГНЕУПОРОВ

Приведены результаты исследований процесса фазообразования при обжиге в диапазоне 1250–1400 °С обогащенных первичных каолинов Ангренского и Самаркандского месторождений. Показано, что стабильность фазового состава, оптимальное соотношение кристаллических фаз, показатели усадки и водопоглощения позволяют считать обогащенный каолин Самаркандского месторождения перспективным материалом для изготовления шамотных легковесных огнеупоров.

Ключевые слова: каолин, шамотные легковесные изделия, степень кристалличности, индекс Хинкли.

В Узбекистане различные виды керамической продукции производятся в основном с использованием каолинов Ангренского месторождения — вторичного необогащенного и первичного обогащенного [1]. Месторождение разрабатывается на протяжении многих десятилетий. Однако с расширением географии и номенклатуры промышленного производства возникла потребность в использовании новых видов огнеупорного глинистого сырья.

В настоящее время несмотря на наличие ряда месторождений с большими запасами каолинов и достаточно стабильным химико-минеральным составом помимо Ангренского, промышленным способом добывается и обогащается только каолин месторождения Альянс Самаркандской обл. [2–4]. В этой связи авторы настоящей статьи исследовали возможность использования обогащенного первичного каолина марки АКС этого месторождения при разработке составов масс для шамотных легковесных огнеупоров марки ШТ-1,3 в сравнении с обогащенным каолином марки АКС-30 Ангренского месторождения.

Для исследования материалов были использованы методы рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-УМ-1). Анализ элементного состава и микроструктуры проводили на сканирующем электронном микроскопе (SEM) EVOMA 10 с устройством для локального рентгеновского микроанализа Inca Energy (Oxford Instruments). Определение усадки и водопоглощения проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 2409–2014 и ГОСТ 5402–91. Химический состав определяли стандартными методами аналитической химии. В табл. 1 приведен химический состав. В исходном состоянии обогащенные каолины содержат каолинит и кварц. Кроме того, в самаркандском каолине присутствует незначительное количество мусковита.

Для определения характера фазообразования в процессе термообработки каолина был проведен обжиг при 1250–1400 °С. Анализ дифрактограмм показал (рис. 1), что самаркандский каолин АКС обладает более стабильным фазовым составом и оптимальным соотношением муллита, α -кварца и кристобалита при повыше-

Таблица 1. Химический состав обогащенных первичных каолинов, %

Каолин	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅ + MnO	TiO ₂	SO ₃ + CO ₂	H ₂ O ₁₀₅	$\Delta m_{\text{прк}}$
Ангренский АКС-30	56,60	28,20	0,68	1,15	<0,3	0,47	0,16	0,07	0,50	1,03	0,64	12,02
Самаркандский АКС	47,54	35,33	0,81	0,70	0,3	0,93	0,22	0,30	0,55	<0,30	1,06	13,28



М. Х. Руми

E-mail: marinarumi@yandex.ru

нии температуры обжига от 1250 до 1300 °С (при некотором увеличении содержания муллита при 1400 °С). В то же время в ангренском каолине во всем диапазоне температур содержание муллита остается стабильно невысоким при большом содержании кремнеземистых фаз. При этом с

повышением температуры содержание α -кварца уменьшается при одновременном увеличении количества кристобалита.

Известно, что характер фазообразования в глинистых материалах при обжиге определяется такими факторами, как химический и минеральный составы, а также степень структурной упорядоченности. Прежде всего, была определена степень кристалличности исследуемых каолинов путем расчета индекса Хинкли [5–7] (рис. 2) по формуле $I_n = (A + B)/At$, где A — высота пика $1\bar{1}0$ над линией, соединяющей впадину между пиками $1\bar{1}0$ и 020 и фоном за пиком $11\bar{1}$; B — высота пика $11\bar{1}$ над линией, соединяющей впадину между пиками $1\bar{1}0$ и 020 и фоном за пиком $11\bar{1}$; At — высота пика $1\bar{1}0$ над общим фоновым шумом.

Расчеты показали, что индекс Хинкли для каолинов Ангренского и Самаркандского месторождений составляет 0,9 и 0,7 соответственно. Согласно данным [7], чем более упорядочена структура основного глинистого материала, тем легче происходит образование муллита. В нашем случае более упорядоченной структурой обладает ангренский каолин, однако скорость образования муллита выше в самаркандском. Следовательно, можно полагать, что разный характер фазообразования в исследуемых каолинах в большей степени обусловлен различиями их минерального и химического составов.

Известно [8, 9], что при обжиге малощелочных каолинистых и некоторых каолинистых глин с примесью монтмориллонита и гидрослюда кристобалит кристаллизуется в основном за счет аморфного кремнезема, образовавшегося в результате процесса муллитизации. Кварц, содержащийся в этих глинах, также частично превращается в кристобалит, но при сравнительно более высоких температурах. Можно предположить, что кристобалит, выделившийся в процессе обжига при 1250 °C в обоих каолинах, образовался при кристаллизации аморфного кремнезема. При этом в самаркандском каолине его количество невелико благодаря повышенному содержанию Al_2O_3 , что и обуславливает достаточно постоянное количество кристобалита при повышении температуры обжига. Кроме того, в самаркандском каолине содержится большее количество щелочных оксидов (в виде мусковита) по сравнению с ангренским, что приводит к образованию повышенного количества щелочно-силикатного расплава. В присутствии такого расплава содержащийся в каолинитогидрослюдистых глинах кварц в кристобалит не превращается.

Результаты электронно-микроскопического анализа выявили существенные различия в характере формирования микроструктуры как исходных, так и обожженных каолинов. Ангренский каолин обладает однородной мелкодисперсной структурой (размер зерен 0,5–3,0 мкм),

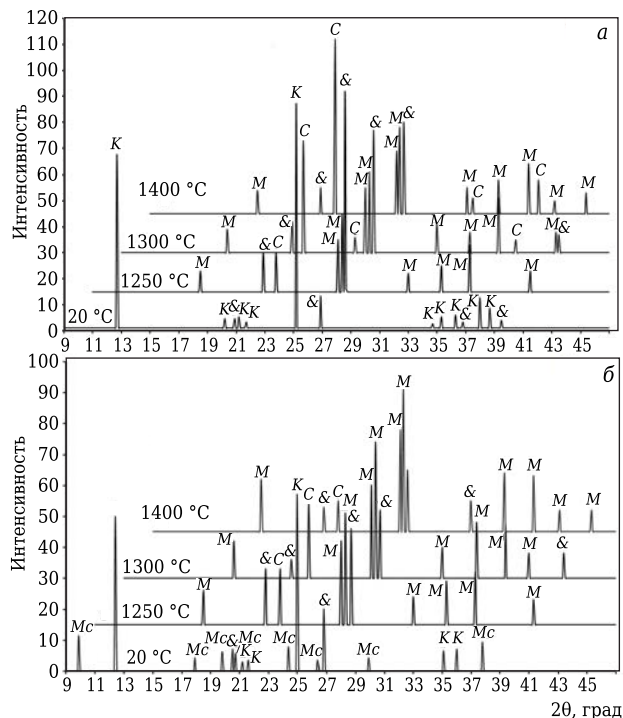


Рис. 1. Дифрактограммы исходных и обожженных при разных температурах обогащенных первичных каолинов АКС-30 Ангренского (а) и АКС Самаркандского (б) месторождений: К — каолинит; М — муллит; С — кристобалит; Мс — мусковит; & — α -кварц

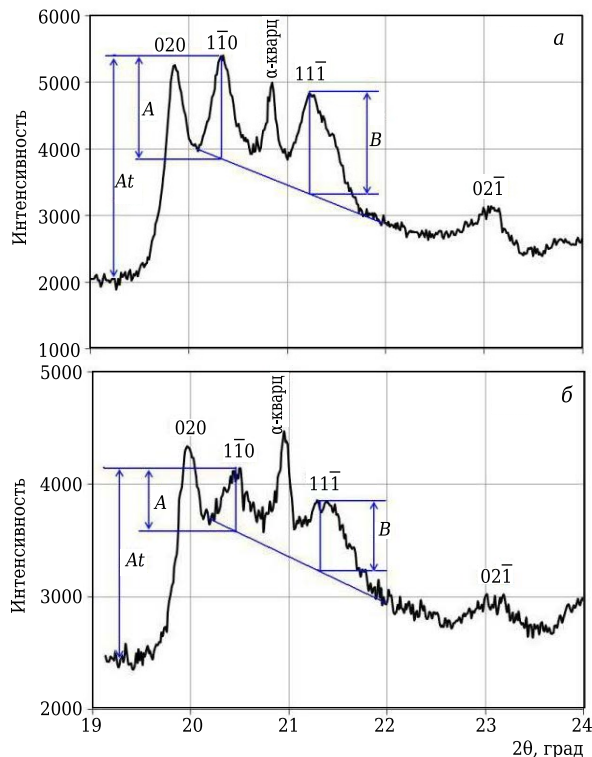


Рис. 2. Область дифрактограмм обогащенных каолинов Ангренского и Самаркандского месторождений для расчета индекса Хинкли

которая сохраняется после обжига. Самаркандский обогащенный каолин менее однородный, имеет выраженную слоистую структуру, размер

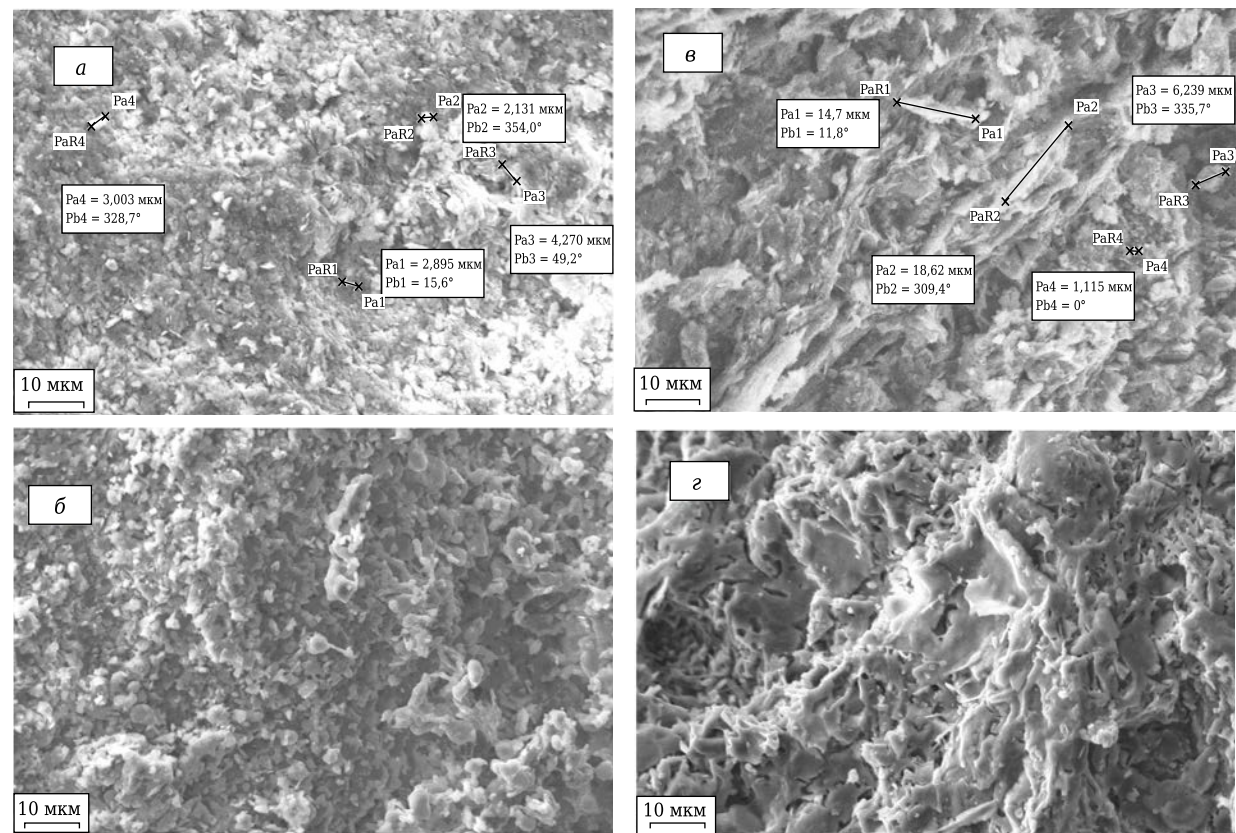


Рис. 3. Микроструктура исходных (а, б) и обожженных при 1300 °С (в, г) обогащенных первичных каолинов Ангренского и Самаркандского месторождений

зерен изменяется в широких пределах — от 1–2 до 15–18 мкм (рис. 3).

Анализ элементного состава в пересчете на оксиды показал, что отношение Al_2O_3/SiO_2 в обоих каолинах имеет близкие значения и составляет 0,79 и 0,81, сохраняясь достаточно постоянным при сканировании зерен различного размера и габитуса. При этом не выявлено при-

сутствия кристаллов, для которых соотношение фазообразующих оксидов соответствует муллит-у 3:2 ($Al_2O_3/SiO_2 = 2,55$), что свидетельствует о субмикронной кристаллизации первичного муллита [10]. При этом область зондирования в процессе анализа составляла более 5 мкм.

Сравнение некоторых свойств обожженных образцов, полученных методом пластического формования, показало, что при температуре обжига 1250 °С каолин АКС спекается лучше, чем каолин АКС-30. Вместе с тем при повышении температуры обжига (>1250 °С) спеченный самаркандский каолин обладает большим водопоглощением (табл. 2), чем ангренский, при сопоставимых значениях усадки. Это может быть обусловлено протеканием двух процессов. Ангренский каолин имеет большие кремнеземистый модуль и модуль кислотности, что обеспечивает ему лучшее спекание (табл. 3). Однако при дальнейшем повышении температуры превалирующим фактором становится более активная муллитизация в самаркандском каолине, которая приводит к изменению свойств [11]. Для легковесных огнеупоров это может стать положительным фактором, так как полученный из каолина шамот позволит уменьшить плотность готовых изделий.

Таким образом, проведенные исследования показали, что благодаря особенностям минерального и химического составов, а также ми-

Таблица 2. Свойства каолиновых образцов, обожженных при разных температурах

Каолин	Водопоглощение, %	Усадка, %
<i>Температура обжига 1250 °С</i>		
АКС-30	21,8	12,9
АКС	16,5	16,7
<i>Температура обжига 1300 °С</i>		
АКС-30	5,7	21,0
АКС	7,2	19,3
<i>Температура обжига 1400 °С</i>		
АКС-30	1,5	23,0
АКС	3,5	21,0

Таблица 3. Соотношение фазообразующих оксидов в обогащенных каолинах

Модуль	Ангренский каолин АКС-30	Самаркандский каолин АКС
Кремнеземистый:		
SiO_2/Al_2O_3	2,01	1,34
$SiO_2/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$	1,96	1,32
Кислотности	1,83	1,24
Мк = $SiO_2/(R_2O_3 + RO + R_2O)$		

коструктуры обогащенный первичный каолин АКС Самаркандского месторождения является перспективным материалом для изготовления шамотных легковесных огнеупоров.

Работа выполнена по гранту ФА-Атех-2018-88.

Библиографический список

1. **Масленникова, Г. Н.** Керамическое сырье Центральной Азии / Г. Н. Масленникова, С. Ж. Жекишева, Н. И. Кудряшов ; под ред. проф. Г. Н. Масленниковой. — Бишкек : Технология, 2002. — 231 с.
2. Минерально-сырьевые ресурсы Узбекистана ; под ред. В. И. Попова, Х. Т. Туляганова. — Ташкент : Фан, 1977. — Ч. 2. — 271 с.
3. **Эминов, А. М.** Каолины Султан-Увайского месторождения для производства керамики / А. М. Эминов, З. Р. Кадырова, И. Р. Бойжанов, Г. Н. Масленникова // Стекло и керамика. — 2001. — № 9. — С. 21, 22.
4. **Эминов, А. А.** Изучение химико-минералогического состава каолинов месторождения «Альянс» и их керамико-технологические свойства / А. А. Эминов ; науч. рук. М. И. Искандарова // Проблемы геологии и освоения недр : тр. XXI Междунар. симп. им. акад. М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения проф. М. И. Кучина. Томск, 3–7 апреля 2017 г. В 2 т. — Томск : Изд-во ТПУ, 2017. — С. 445–447. http://earchive.tpu.ru/bitstream/11683/45100/1/conference_tpu-2017-C11_V2_p445-447.
5. **Hinckley, David N.** Variability in «Crystallinity» values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina / David N. Hinckley // Clays and Clay Minerals. — 1962. — Vol. 11, № 1. — P. 229–235.
6. **Алексеев, Е. В.** Ангобирование — эффективный способ декорирования керамических изделий строительного назначения / Е. В. Алексеев, В. В. Коледа, Е. С. Михайлюта, Ю. А. Янцевич // Строительство. Материаловедение. Машиностроение. Сер. Стародубовские

чтения. — 2010. — Вып. 55. — С. 85–89. http://nbuv.gov.ua/UJRN/smmssc_2010_55_18.

7. **Погребенкова, В. В.** Получение муллита из каолина просяновского месторождения / В. В. Погребенкова, В. В. Горбатенко // Проблемы геологии и освоения недр : сб. науч. тр. XIII Междунар. симп. им. акад. М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 110-летию со дня рождения проф., лауреата Государственной премии СССР К. В. Радугина. Томск, 2008. — 993 с. portal.tpu.ru:7777/science/konf/usovma/trud-13/sec16-09.pdf.

8. **Павлов, В. Ф.** Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В. Ф. Павлов. — М. : Стройиздат, 1977. — 240 с.

9. **Никифорова, Э. М.** Фазовые превращения в системах полиминеральное глинистое сырье – примеси – минерализатор / Э. М. Никифорова, Р. Г. Еромасов, М. Н. Васильева [и др.] // Современные проблемы науки и образования. — 2012. — № 3. — С. 119–127. <http://www.science-education.ru/103-6206>.

10. **Мороз, И. И.** Технология фарфоро-фаянсовых изделий / И. И. Мороз. — М. : Стройиздат, 1984. — 334 с.

11. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 4. Влияние добавок огнеупорной глины на свойства ВКВС композиционного состава, отливок и материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 2. — С. 25–33.

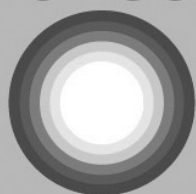
Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 4. Effect of refractory clay additions on properties of compound composition HCBS, castings, and materials based on them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 70–76. ■

Получено 23.10.18

© М. Х. Руми, Ш. К. Ирматова, Ш. А. Файзиев, Э. П. Мансурова, Э. М. Уразаева, М. А. Зуфаров, Г. М. Арушанов, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**THERM
PROCESS**



Thermoprocess 2019 — международная выставка и симпозиум по оборудованию и технологиям термической обработки

25–29 июня 2019 г.

Messe Düsseldorf, г. Дюссельдорф, Германия

Тематика

- термическая обработка (обжиг, кальцинация, прокаливание, спекание, агломерация)
- плавка, литье (обработка в жидкой фазе)
- нагрев, термическая и поверхностная обработка
- покрытие, присоединение, соединение
- технологии термической переработки и обезвреживания отходов
- термические процессы под защитным и реакционным газом
- выработка тепла
- термическое оборудование для регенерации ценных веществ и термическое дожигание

www.thermoprocess.de