

О. В. Яковлева, д. т. н. И. Д. Кащеев, к. т. н. К. Г. Земляной (✉)

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»,
Екатеринбург, Россия

УДК 622.361.2:66.046.44].001.5

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ОБЖИГА НА СВОЙСТВА ШАМОТА ИЗ КАОЛИНА КЫШТЫМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Исследовано влияние скорости обжига обогащенного каолина Кыштымского месторождения на свойства шамота. Спецификой каолина Кыштымского месторождения является петрографическое разнообразие исходных пород, что отрицательно сказывается на его качестве как огнеупорного сырья. Изучены пластические свойства каолина, позволяющие формовать брикет без дополнительного использования связующих, включая воду. Исследования скорости, конечной температуры обжига и длительности выдержки при конечной температуре показали, что скорость подъема температуры в процессе обжига шамота несущественно влияют на качество получаемого шамота. В то же время повышение конечной температуры обжига и выдержки существенно влияет на качество и фазовый состав шамота, закономерно снижая его водопоглощение, увеличивая выход муллита и уменьшая количество непереродившегося свободного SiO_2 . Установлено, что максимальная температура обжига обогащенного каолина Кыштымского месторождения на шамот составляет 1350–1400 °С, скорость подъема температуры 35–45 °С/мин.

Ключевые слова: каолин, пластичность, скорость обжига, шамот, муллит, плотность, водопоглощение.

В настоящее время в связи с интенсификацией технологических процессов в металлургии и химической промышленности возрастают требования к повышению качества огнеупорных материалов, в том числе и рядовых алюмосиликатных. Одно из основных направлений повышения качества огнеупорных материалов — использование более чистых исходных материалов [1–5]. Использование для производства высокочистых каолинов вместо огнеупорных глин позволяет решать эту проблему, но требует модернизации технологий производства шамота. Настоящая работа посвящена оптимизации процесса обжига каолина Кыштымского месторождения для производства алюмосиликатного шамота для разных применений. Обжиг природного алюмосиликатного сырья для получения огнеупорного заполнителя должен обеспечивать получение плотноспеченной керамической структуры с максимальным содержанием муллита и минимальным количеством стеклофазы.

Традиционно шамот получают во вращающихся печах длиной 40–60 м при максимальной

температуре обжига 1350–1450 °С [1]. Критериями качества шамотного заполнителя по ГОСТ 23037–99 «Заполнители огнеупорные. Технические условия» являются химический состав, огнеупорность и водопоглощение. Остается открытым вопрос о возможности и целесообразности скоростного обжига алюмосиликатного сырья на шамот для снижения его себестоимости.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав определяли атомно-эмиссионным спектральным анализом с индуктивно-связанной плазмой на приборе Optima 4300 DV (PerkinElmer, США) в области длин волн 150–800 нм. Минеральный состав сырья и синтезированной керамики определяли комплексным исследованием с использованием рентгенофазового анализа (РФА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Фазовый состав материала при нагревании определяли термогравиметрическим методом с помощью дифференциального сканирующего дериватографа STA 449 F3 Jupiter (Netzsch Gerätebau, GmbH) с использованием пакета Proteus Analysis 5,2 в интервале 20–1300 °С.

РФА проводили на дифрактометре с вращающимся анодом Miniflex 600 (Cu K_α -излучение, $\lambda = 1,541862 \text{ \AA}$, интервал съемки 3–90 град, шаг сканирования 0,02 град, Rigaku – Carl Zeiss, Япония) с программами управления и сбора данных Miniflex guidance и пакетом обработки



К. Г. Земляной
E-mail: kir77766617@yandex.ru

данных PDXL Basic. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JSPDS, полуколичественную оценку содержания фаз — с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio) по методу Чанга (Chung) [6].

Гранулометрический состав тонкоизмельченных порошков определяли седиментационным анализом на лазерном дифракционном анализаторе частиц SLAD 2201 (Shimadzu Corp.) по ГОСТ 8.777–2011 «Государственная система обеспечения единства измерений. Дисперсный состав аэрозолей и взвесей. Размеры частиц по дифракции лазерного излучения» и по ГОСТ 21216–2014 «Сырье глинистое. Методы испытаний». Число пластичности глинистого сырья определяли по ГОСТ 21216–2014, истинную плотность материалов — пикнометрическим методом по ГОСТ Р 56300–2014 «Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения истинной плотности», удельную поверхность — по ГОСТ 21043–87 (СТ СЭВ 5499–86) «Руды железные и концентраты. Метод определения внешней удельной поверхности» на приборе ПСХ-11М, водопоглощение — по ГОСТ 18847–2020 «Огнеупоры неформованные зернистые. Методы определения водопоглощения, кажущейся плотности и открытой пористости», линейную усадку — по ГОСТ 5402.1–2000 «Изделия огнеупорные с общей пористостью менее 45 %. Метод определения остаточных изменений размеров при нагреве».

Исследовали влияние скорости обжига обогащенного каолина Кыштымского месторождения на свойства брикета. Каолин — осадочная горная порода, образующаяся в природе при эрозии изверженных горных пород [7]. Спецификой каолина Кыштымского месторождения является петрографическое разнообразие исходных пород, которое сказывается на качестве каолинов, представленных продуктами их выветривания. В пределах одной залежи отмечается непрерывное чередование высококачественных светлоокрашенных каолинов, возникших за счет каолинизации маложелезистых существенно полевошпатовых пород (лейкократовых гнейсов, аплитов, пегматитов) с низкокачественными каолинами по биотито-амфиболовым, биотитовым гнейсам и амфиболитам, характеризующимся относительно высоким содержанием красящих оксидов.

Наряду с каолинитами, глинистая фракция которых почти полностью представлена каоли-

нитом, встречаются разности с повышенным содержанием слюд (до 40 %). Такое разнообразие в вещественном составе кыштымских каолинов отрицательно сказывается на качестве сырья.

По минеральному составу кыштымский каолин-сырец представляет собой сильно песчанистую гидрослюдисто-каолинитовую массу светло-желтого цвета, состоящую в основном из каолинита, кварца, мусковита и гидроксидов железа. В ничтожном количестве в каолине присутствуют тремолит, биотит, хлорит, гранат, карбонаты, турмалин, корунд и рутил. Кварц встречается как в виде кусков гальки (3–5 см), так и в виде мелких зерен размерами от 2–3 мм до 10–15 мкм. Химический состав каолина приведен в табл. 1. Видно, что каолин характеризуется повышенным содержанием красящих оксидов. Результаты РФА каолина приведены в табл. 2. Основными фазами в каолине являются каолинит, мусковит, кварц.

Результаты дифференциально-сканирующей калориметрии показаны на рис. 1. На кривой ДСК наблюдается эндотермический эффект при 513 °С, соответствующий разложению каолинита с удалением химически связанной воды и образованием метакаолинита [8, 9]; $\Delta m_{\text{прк}}$ при этом составляют 8,5 %. Второй экзотермический эффект наблюдается при 995 °С и связан с кристаллизацией муллита.

По результатам дифференциально-термического и химического анализов, а также по

Таблица 2. Фазовый состав кыштымского каолина

Формула каолина	Фаза	Содержание фазы, мас. %
$\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$	Каолин	82,8
$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Мусковит	16,8
SiO_2	α -Кварц	0,417

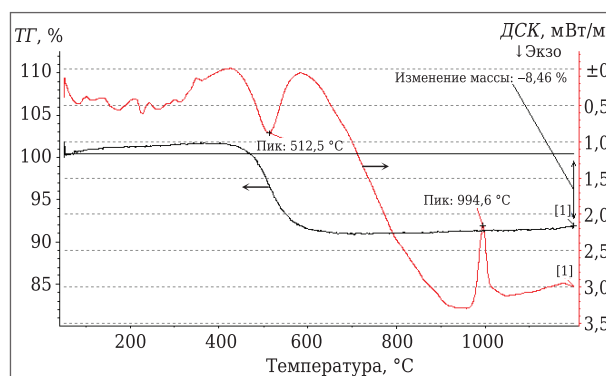


Рис. 1. Результаты ДСК каолина Кыштымского месторождения

Таблица 1. Химический состав обогащенного кыштымского каолина

Каолин	Содержание, мас. %								
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	$\Delta m_{\text{прк}}$
На сухое вещество	49,6	36,8	0,62	1,17	0,18	0,12	0,07	0,61	13,5
На прокаленное вещество	56,3	42,5	0,71	1,35	0,20	0,18	0,10	0,71	—

данным РФА, фазовый состав каолина Кыштымского месторождения включает 77–82 % каолинита, 11–14 % мусковита и 8–12 % кварца. Дисперсный состав каолина представлен частицами размерами менее 1 мкм 6 %, менее 2 мкм 15 %, менее 5 мкм 35 %, менее 10 мкм 50 %. Максимальный размер частиц 112 мкм, минимальный 0,297 мкм.

Удельная поверхность частиц каолина в состоянии поставки составляет 16035 см²/г при истинной плотности 2,65 г/см³. Среднемассовый размер частиц 1,5 мкм. Число пластичности кыштымского каолина составляет 9,1; в соответствии с ГОСТ 9169–75 каолин относится к умереннопластичному сырью. Относительная влажность каолина, соответствующая верхнему пределу пластичности (граница текучести), составляет 37,5 %, нижнему пределу текучести (граница раскатывания) — 28,0 %.

Влияние скорости обжига на свойства шамота исследовали на брикетах высотой и диаметром 25 мм, полученных полусухим прессованием при давлении 250 кг/см² из воздушно-сухого обогащенного каолина влажностью 16 % без дополнительного измельчения. Обжиг проводили при максимальной температуре $T_{\text{обж}}$ 1350, 1400 и 1450 °C со скоростью подъема температуры V_T

25, 35 и 45 °C/ч и выдержкой при конечной температуре обжига $\tau_{\text{кон}}$ 5, 10, 15 и 20 мин. Результаты приведены в табл. 3 и показаны на рис. 2, 3.

Из табл. 3 и рис. 2, 3 видно:

– скорость подъема температуры в процессе обжига шамота несущественно влияет на свойства получаемого шамота: его физико-керамические показатели при всех режимах обжига остаются в узком интервале (см. табл. 3);

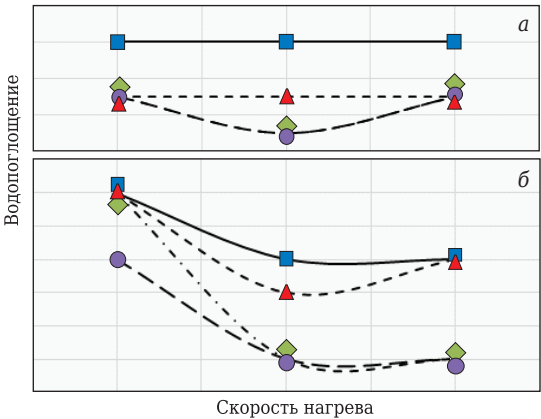


Рис. 2. Влияние скорости нагрева шамота на его водопоглощение при $T_{\text{обж}}$ 1350 (а) и 1400 °C (б) и $\tau_{\text{кон}}$ 5 (■), 10 (▲), 15 (◆) и 20 мин (●)

Таблица 3. Результаты определения свойств шамота*1

$T_{\text{обж}}$, °C	$\tau_{\text{кон}}$, мин	V_T , °C/мин	Пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Усадка, %	Содержание*2, %	
							муллит	кристобалит
1350	5	25	3,9	2,62	1,5	13	63	37
	10		3,3	2,65	1,2	12	78	21
	15		3,2	2,66	1,2	12	80	18
	20		3,1	2,66	1,2	12	84	15
	5	35	3,8	2,60	1,5	12	74	26
	10		3,8	2,60	1,2	12	77	21
	15		3,1	2,61	1,0	12	79	18
	20		2,5	2,63	1,0	12	82	16
	5	45	3,9	2,62	1,5	13	72	17
	10		3,3	2,65	1,2	12	74	15
	15		3,2	2,66	1,2	12	81	18
	20		3,1	2,66	1,2	12	83	15
1400	5	25	3,2	2,70	1,2	12	75	24
	10		3,2	2,72	1,2	12	79	20
	15		2,6	2,71	1,2	12	82	17
	20		1,9	2,73	1,0	13	83	15
	5	35	2,6	2,73	1,0	12	77	22
	10		2,5	2,73	0,9	12	78	21
	15		2,0	2,71	0,7	13	81	18
	20		1,9	2,71	0,7	13	83	16
	5	45	2,6	2,68	1,0	12	77	22
	10		2,6	2,69	1,0	12	76	23
	15		2,0	2,73	0,7	12	81	16
	20		2,0	2,72	0,7	13	83	15
1450	5	35	1,9	2,72	1,0	12	82	17
	10		2,0	2,72	0,9	13	82	17
	15		2,0	2,74	0,7	11	83	16
	20		2,0	2,90	0,7	13	83	16
				(17,0)	(2,22)	(7,5)	(–)	(73)

*1 В скобках указаны показатели шамота, полученного в промышленных условиях из каолина Кыштымского месторождения.

*2 Полуколичественно, без учета стеклофазы.

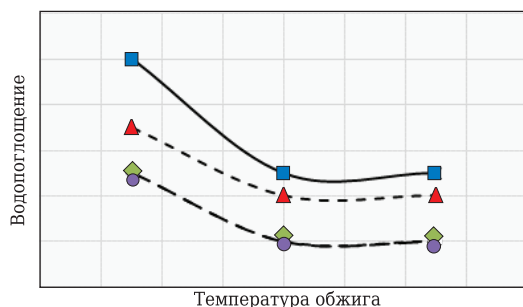


Рис. 3. Влияние $T_{\text{обж}}$ при скорости подъема температуры 35 °С/мин и $t_{\text{кон}}$ 5 (■), 10 (▲), 15 (◆) и 20 мин (●) на водопоглощение шамота

– повышение конечной температуры и выдержки при конечной температуре обжига

Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
2. **Хорошавин, Л. Б.** Состояние и перспективы развития огнеупорной промышленности России [Электронный ресурс] URL: <http://pandia.ru/text/77/320/43443.php>.
3. **Энтин, В. И.** Состояние и перспективы развития производства на огнеупорных предприятиях России / В. И. Энтин // Новые огнеупоры. — 2005. — № 7. — С. 73–77.
4. **Стрелов, К. К.** Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Металлургия, 1978. — 376 с.
5. Производство огнеупорных материалов [Электронный ресурс]. URL: <http://ogneupor.ru/ogneupornye-materialy>.

существенно влияет на качество и фазовый состав шамота, закономерно снижая водопоглощение, увеличивая выход муллита и уменьшая количество непереродившегося свободного SiO_2 ;

– повышение конечной температуры обжига закономерно приводит к увеличению содержания муллита и снижению водопоглощения шамотного брикета при всех скоростях подъема температуры и выдержках при конечной температуре обжига.

Оптимальными режимами обжига обогащенного каолина Кыштымского месторождения на шамот можно считать максимальную температуру 1350–1400 °С и скорость подъема температуры 35–45 °С/мин.

6. **Hubbard, C. R.** The reference intensity ratio for computer simulated powder patterns / C. R. Hubbard, E. H. Evans, D. K. Smith // J. Appl. Cryst. — 1976. — Vol. 169, № 9. — P. 169–174.

7. Каолинистая глина и каолин [Электронный ресурс]. URL: http://www.ecosystema.ru/08nature/min/2_5_2_6_1.htm.

8. **Топор, Н. Д.** Дифференциально-термический и термовесовой анализ материалов / Н. Д. Топор. — М. : Недра, 1964. — 235 с.

9. **Иванова, В. П.** Термический анализ минералов горных пород / В. П. Иванова, Б. К. Касатов, Т. Н. Красавина, Е. Л. Розина. — Л. : Недра, 1974. — 399 с. ■

Получено 23.03.22

© О. В. Яковлева, И. Д. Кащеев,
К. Г. Земляной, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**УГЛЕРОДНОЕ
ОБЩЕСТВО**

ЧЕТЫРНАДЦАТАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

УГЛЕРОД:

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАУКИ,
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, ТЕХНОЛОГИЯ

Тематика:

7–9 июня 2022 г.

Москва, г. Троицк

- ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА АЛМАЗОВ
- МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АЛМАЗОВ И НОВЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА
- УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИТЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ, ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ
- НОВЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ПРИ СОЗДАНИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ, ПРИМЕНЕНИЕ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ
- СОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ, В ТОМ ЧИСЛЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ, МАТЕРИАЛОВ
- МЕТОДЫ СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

www.ruscarbon.org/