

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НИЗКОСОРТНОГО КАРБОНАТНОГО ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ В КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

Ворошилова У.Ю., Боргоякова Л.А.

Научный руководитель: канд. техн. наук Вострикова Н.М.,

канд. техн. наук Никифорова Э.М.,

ст. преп. Еромасов Р.Г.

Сибирский Федеральный Университет

Применяемое для изготовления керамики низкосортное глинистое сырье Красноярского края в большинстве случаев не соответствует технологии получения эффективной керамики хорошего качества и нуждается в улучшении и направленном регулировании его свойств. Распространенной примесью в глинах, особенно в низкокачественном глинистом сырье Сибирского региона, являются карбонаты кальция и магния, распределенные в глинах в виде мелких и крупнозернистых (более 0,5 мм) включений.

В процессе обжига сырца крупные карбонатные включения CaCO_3 и MgCO_3 , разлагаясь на CO_2 , CaO и MgO , определяют реакции поглощения оксидов влаги из воздуха с образованием гидроксидов с увеличением в объеме и разрывом сплошности изделия [1,2].

Так как процесс образования $\text{Ca}(\text{OH})_2$, или, как обычно принято говорить, гашение извести в обожженных изделиях протекает крайне медленно, то очень часто вредное действие карбонатных включений сказывается не сразу после обжига, а иногда только через 20-40 дней и более, часто в кладке стен или в готовых изделиях.

Особенности неравномерного распределения карбонатных включений в глинах, а также характер их воздействия на готовую продукцию показывают необходимость разработки методов обезвреживания этих включений.

Одним из возможных методов механического обезвреживания карбонатных включений является отмучивание глины с выделением всех каменистых включений в пропеллерных мешалках с последующей подачей по трубопроводу в башенную сушилку, распылением при помощи вращающегося диска и высушиванием горячим теплоносителем.

Другим способом обезвреживания карбонатных включений является введение в глину корректирующих добавок в виде поваренной соли и хлористого кальция. [1–3]

В работе исследованы глины Садового и Бадалыкского месторождений, используемые в производстве керамического кирпича в г. Красноярске. Химический и минералогический состав глин приведен в таблице 1 и 2.

Таблица 1–Химический состав исходного глинистого сырья, масс. %

Наименование сырья	Содержание оксидов								
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	п.п.п.
Суглинок садовый	54,02	13,61	-	6,60	8,17	3,22	2,44	1,95	9,99
Суглинок бадалыкский	57,38	13,84	0,20	6,40	5,33	2,82	3,22	2,20	8,34

Таблица 2 – Минералогический состав исходного глинистого сырья, %

Наименование сырья	Содержание минералов									
	Каолинит	Монтмориллонит	Гидролюда	Хлорит	Кварц	Полевой шпат	Карбонаты	Слюда	Гидроксиды железа	Органическое вещество
Суглинок садовый	15-20	23-25	10-12	1-2	15-20	7-10	10-15	2-3	3-5	5-6
Суглинок бадалыкский	5	40-45	5-7	-	10-15	10-13	10-11	2-3	2-3	4-5

Анализ представленных в таблицах данных свидетельствует о наличии в обоих пробах глинистого сырья карбонатов кальция и магния и целесообразности разработки рекомендаций по их обезвреживанию на стадии ведения технологического процесса с целью предотвращения дутика.

Примеси CaCO_3 легко обнаружить по выделению углекислого газа при действии на влажную глину 10 % раствором соляной кислоты (вскипание); примеси MgCO_3 – при действии горячим 10 % раствором соляной кислоты.

Для обнаружения карбонатных включений на увлажненное глинистое сырье воздействовали 10 % раствором соляной кислоты, при этом наблюдали активное вскипание и выделение углекислого газа в суглинках Садового и Бадалыкского месторождений по реакциям:



Из проб глинистого сырья массой 500 г выделяли грубозернистые включения путем мокрого отсева через сито 0,5 мм. Частный остаток крупнозернистых включений (более 0,5 мм) подвергли сушке в течение 24ч.

Полученную фракцию крупнозернистых включений садового и бадалыкского суглинка исследовали визуально и под микроскопом. На микрофотографиях (рисунок 1) обоих суглинков видно наличие зерен карбонатных включений белого и светло-серого цвета.

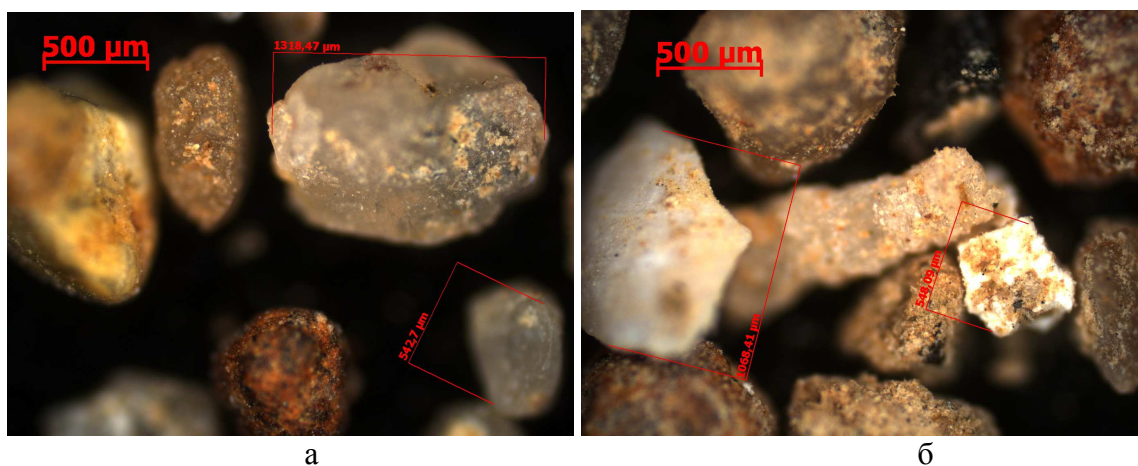


Рисунок 1 – Микрофотографии грубозернистых включений в глинистом сырье: (а) – крупнозернистые включения садового суглинка; (б) – крупнозернистые включения бадалыкского суглинка

Для определения количества карбонатных включений в соответствии с методикой института ВНИИстром крупнозернистую фракцию тонко измельчали и выделили пробу массой от 0,2 до 1,0 грамма на аналитических весах. Навеску перенесли в коническую колбу емкостью 250 мл, в которую добавили из бюретки 25 мл однонормального раствора соляной кислоты. Содержимое колбы кипятили в течение 5 минут. Избыток соляной кислоты титровали однонормальным раствором щелочи (NaOH) в присутствии 6 - 8 капель 1% - ного спиртового раствора фенолфталеина до появления бледно - розового окраса [2].

Расчет содержания $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ в процентах производили по формуле:

$$\frac{(25N_1 - V_2N_2) \cdot 5}{q}, \text{ где}$$

N_1 - нормальность соляной кислоты,

N_2 - нормальность щелочи (NaOH),

V_2 - объем щелочи (NaOH), пошедшей на обратное титрование,

q - масса навески, г.

В результате проведенных исследований установлено общее содержание крупнозернистых включений, соответствующее суглинку Бадалыкского месторождения в 0,91 %. При этом, содержание карбонатных включений в крупнозернистых включениях составляет 66,66 %, что соответствует по диаграмме ВНИИстрома средней активности карбонатных включений. Известняк средней активности соответствует 50 – 70 % карбонатов от общего количества крупнозернистых включений.

Установлено общее содержание крупнозернистых включений, соответствующих суглинку Садового месторождения в 0,53 %. При этом, содержание карбонатных включений в крупнозернистых включениях для этого вида сырья составляет 53,33 %, что соответствует по диаграмме средней активности карбонатных включений.

В соответствии с требованиями ОСТ 21 – 78 – 88 «Сырье глинистое для производства керамических кирпича и камней» по содержанию в глинистой породе крупнозернистых включений оба суглинка соответствуют требованиям стандарта (не более 5 % по массе). Содержание в глинистой породе карбонатных включений (в составе крупнозернистых включений) не должно превышать при их средней активности и размере свыше 0,5 – 2 мм 0,4 %. [4]

Таким образом, исследованное глинистое сырье не соответствует требованиям стандарта и требует корректировки технологических свойств за счет его измельчения. Разработаны рекомендации по обезвреживанию карбонатов в направлении измельчения глинистого сырья до фракции менее 1 мм на каскаде валцов тонкого помола (не менее 2-х агрегатов) с зазором 0,5 – 1 мм.

Литература

1. Кондратенко, В.А. Керамические стеновые материалы: оптимизация их физико-технических свойств и технологических параметров производства [Текст] / В.А. Кондратенко.-М.: Композит, 2005. –508с.

2. Никифорова, Э.М. Санитарно-техническая и строительная керамика: Метод. указания к лабораторным работам для студентов специальности 110800 «Композиционные и порошковые материалы, покрытия» / Сост. Э.М. Никифорова, А.Ф. Шиманский, ГАЦМиЗ. – Красноярск, 1999. – 44 с.

3. ГОСТ 9169-75 «Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация». – Введен 01.07.76. –Москва: Стандартинформ, 2001. – 6 с.

4. ОСТ 21-78-88 «Сырье глинистое (горные породы) для производства керамических кирпича и камней. Технические требования. Методы испытания.» – Введен 01.07.88.–Москва: ВНИИстром им. П.П. Будникова, 1988. – 25 с.