УДК 666.5

Комплексное использование минерального сырья. № 2. 2013.

Е.С.ДУБИНИНА, Т.А.АДЫРБАЕВА, Б.О.ЕСИМОВ, Ж.Т.СУЛЕЙМЕНОВ*

Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова, г. Шымкент
* tatianaadyrbaeva@mail.ru

ФАРФОР НА ОСНОВЕ КЕРАМИЧЕСКОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Проведены исследования по химико-минералогическому строению, физико-механическим свойствам технологических проб полезных ископаемых: каолинов, беложгущихся глин, кварцевых песков, полевых шпатов, кварцитов и мела, отобранных на месторождениях Союзное, Берлинское, Мугоджарское, Сарыбулакское, Грунч-булакское и Шетпе. С использованием вышеперечисленного керамического минерального сырья из отечественных месторождений разработаны составы и технологическая схема получения импортозамещающего фарфора на их основе. Получена опытно-промышленная партия продукции фарфоровых изделий. Проведен комплекс исследований по химико-минералогическому строению, физико-механическим свойствам составов фарфоровых масс на основе отечественных керамических минеральных полезных ископаемых. Разработанные составы фарфоровых масс отличаются от традиционных меньшим количеством видов сырьевых компонентов, имеют более низкую температуру спекания, благоприятным соотношением кристаллической и стекловидной фаз в фарфоровых черепках, большей степенью муллитизации и, как следствие, обладают высокими физико-механическими показателями.

Ключевые слова: фарфор, глазурь, керамическая масса, каолин, глины, кварцевые пески, полевые шпаты

Введение. Государственная программа форсированного индустриально-инновационного развития Республики ставит конкретные задачи по увеличению доли всех отечественных промышленных товаров на рынке. В области фарфоровой промышленности успешное их решение зависит от дальнейшей модернизации производства и умения поднять конкурентоспособность продукции путем ускоренного внедрения инновационных технологий и полного обеспечения отрасли доступными, не дорогостоящими высококачественными отечественными сырьевыми материалами.

Казахстанские фарфоровые заводы со дня своего основания использовали и до сих пор продолжают работать на импортных тугоплавких и огнеупорных глинах, каолинах, кварцевых песках и полевых шпатах из России, Украины, Узбекистана и других. По данным аналитиков в последние годы в странах СНГ отмечается заметное истощение запасов качественного сырья для данной отрасли промышленности.

В сложившейся ситуации исследования по вовлечению сырьевых материалов из наиболее перспективных местных месторождений для развивающейся фарфоровой промышленности страны представляются весьма актуальными.

Казахстан располагает большими промышленными запасами каолинов. По данным «Research group Info Mine» 19 % всех балансовых запасов каолинов СНГ в 1,3 млрд. тонн сосредоточены в Казахстане, и они составляют основу сырьевой базы каолинов в странах содружества [1]. По данным анализа качественных характеристик

каолины месторождения «Союзное», безусловно, перспективны как основное сырье для производства фарфора.

В Казахстане ныне известно восемь промышленных месторождений огнеупорных глин [2], среди них наибольший интерес для тонкой керамики представляют пластичные беложгущиеся огнеупорные глины Берлинского месторождения.

По отощающим сырьевым компонентам фарфоровых масс потенциал Республики огромен [2]. По мономинеральности и химической чистоте кварцевые пески Мугоджарского месторождения уникальны и сопоставимы с таковыми, применяемыми в мировой практике производства фарфоровых изделий.

Одними из важнейших и сложных по составу и кристаллохимической структуре компонентов керамических масс являются калий-натриевые полевые шпаты, применение которых основано на том, что основная фазовая составляющая фарфора – муллит формируется путем растворения кварца и продуктов разложения каолинита в сравнительно низкотемпературном полевошпатовом расплаве [3]. Традиционным источником полевых шпатов для керамической промышленности пока остаются пегматиты. Месторождения полевошпатового сырья открыты в Жамбылской, Карагандинской, Восточно-Казахстанской, Алматинской и Южно-Казахстанской областях. В Центральном Казахстане известны обширные пегматитовые провинции [4]. Однако целенаправленные исследования по их оценке и использованию в керамической промышленности не проводились. В настоящей работе использовано полевошпатовое сырье одного из типичных пегматитовых месторождений Прибалхашья – Сарыбулакское.

Экспериментальная часть. Комплекс исследований по химико-минералогическому строению, физико-механическим свойствам и разработке составов фарфоровых масс проводился на представительных технологических пробах полезных ископаемых, отобранных на месторождениях Союзное, Берлинское, Мугоджарское, Сарыбулакское, Грунч-булакское и Шетпе.

Каолины месторождения Союзное обладают огнеупорностью 1600-1640^{0}С; по содержанию глинозема относятся к группе основных; красящие оксиды почти отсутствуют; по минеральному составу – каолинитовые; среднедисперсные; содержат кварцевые включения; обладают умеренной пластичностью - 8 и прочностью 0,4-4,89 МПа; температура спекания – 1350^{0}С; по степени спекаемости средние - от 2 до 5 %.

Установлено, что после не сложного лабораторного обогащения по основным физико-химическим показателям они соответствуют требованиям ГОСТ 21286-82 «Каолин обогащенный для керамических изделий. Технические условия». У обогащенного каолина повышаются огнеупорность до 1680-1740^{0}С, число пластичности до 15 и механическая прочность до 7,1 МПа.

Глины беложгущиеся Берлинского месторождения имеют огнеупорность 1580-1640^{0}С. По содержанию глинозема относятся к группе основных; содержание красящих оксидов – среднее. По минеральному составу – каолинит-гидрослюдистые: каолинит – 40-70 %, гидрослюдистые минералы – 5-15 %, монтмориллонит – 5-15 %, кварц – 5-32 %; высокодисперсные - 99,1%; содержание крупнозернистых включений кварца высокое - 22,2 %. Обладают умеренной пластичностью в пределах 10-15,9 и

механической прочностью 20,35-4,62 МПа; имеют среднетемпературное спекание - 1250^{0}С; относятся к сильноспекающимся глинам.

Установлено заметное улучшение технических и технологических качеств сырья после его обогащения, вызванное снижением до 2,5 % содержания свободного кремнезема и повышением пластичности до уровня 15-22.

Кварцевые пески Мугоджарского месторождения отвечают требованиям ГОСТ 7031-75 и в естественном виде могут быть рекомендованы в качестве керамического минерального сырья для производства фарфора.

Полевошпатовое полезное ископаемое Сарыбулакского месторождения имеет микроклин-ортоклазовый состав; после обогащения отвечает требованиям ГОСТ 7030-75 на материалы кварц-полевошпатовые для фарфоровой промышленности.

На основе данных экспериментальных исследований из 12 разработанных и изученных составов масс для дальнейшего детального изучения были выбраны 4 наиболее оптимальные (таблица 1).

Таблица 1 – Шихтовой состав разработанных масс

Вид минерального сырья, месторождение	Номера разработанных масс, составы масс, в масс. %			
	М -1	М-2	М-3	М-4
Каолины, Союзное	30	40	35	32
Глины беложгущиеся, Берлинское	20	12	16	23
Кварцевые пески, Мугоджарское	30	32	28	32
Полевые шпаты, Сарыбулакское	20	16	21	13
Сумма	100	100	100	100

Разработана технологическая схема получения фарфора на их основе. Одной из основных стадий в ней является приготовление рабочей массы, представляющей собой однородную тонкодисперсную смесь, получаемой одновременным тонким измельчением и смешением исходных компонентов в шаровой мельнице. При этом соотношения «сырьевые материалы-шары-вода» составляли 1:1,5:1. Процесс помола длился в течение 6 часов. Ситовое обогащение осуществлялось с помощью сита № 0056 (10085 отв/см^2) до остатка на сите 0,5-1 %. Влажность керамических суспензий после помола в шаровых мельницах составляла 55-60 %. Обезвоживание для получения пластичных формовочных масс осуществлялось до влажности 20-22 %. Далее пластичную массу тщательно проминали и после вылеживания она поступала на формование.

Отформованные изделия подвяливались до влажности 10-12 %, затем в течение 12 часов подвергались сушке в лабораторных условиях до влажности 2-4 %. Воздушная усадка фарфоровых полуфабрикатов, полученных из масс, составляла для М-1–9,7; М-2–10,3; М-3-8,9 и М-4–10,5 %. Далее полученные изделия подвергались предварительному (утельному) обжигу при 900-1000 ^{0}С, что необходимо для повышения прочности изделий до их глазурования. Водопоглощение обожженных на утель фарфоровых изделий составляло 15-18 %.

В качестве сырьевых компонентов для синтеза глазури использованы те же сырьевые материалы, что были в составе фарфоровых масс, а также кварциты Грунч-Булакского месторождения и мел месторождения Шетпе. Шихтовой состав разработанной глазури, %: каолины – 6, глины -3, полевые шпаты – 44, кварцевые пески -12, кварциты -20 и мел -2, а химический состав, в масс.%: SiO_2 – 68,303-70,160; Al_2O_3 - 11,00-11,469; Fe_2O_3 – 0,283-0,287; TiO_2 – 0,001-0,002; CaO - 7,463-8,10; MgO – 0,140-0,142; K_2O - 0,092-0,093; Na_2O - 3,841-4,134. Глазурную суспензию получали совместным помолом всех компонентов в шаровой мельнице при соотношениях «сырьевые материалы-шары-вода» 1:1:0,8 в течение 10-12 часов. Она имела пикнометрическую плотность 1,36 – 1,40 г/см^3, остаток на сите № 0063 – 0,08-0,12 % и влажность – 35-37 %. По коэффициенту теплового расширения полученная глазурь подходит для разработанных фарфоровых масс, так как расхождение между коэффициентами термического расширения полученных черепка и глазури составляло всего 6,6 – 10,5 %.

Режим обжига определялся особенностями возможных твердофазовых реакций в разработанных массах и был нацелен на получение требуемого фазового состава и соотношения, а также строения конечного продукта.

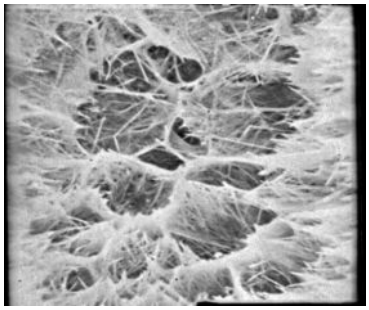
Отличительная черта разработанного режима обжига фарфоровых изделий заключалась в нижеследующем. Начальный период процесса протекает при подъеме температуры до 800–830 ^oC со скоростью 150-200 ^oC в час, где достигается весьма незначительное, но необходимое затравочное спекание материала. Второй период подъема температуры заканчивается на уровне 1000-1080 ^oC и характеризуется медленным подъемом температуры со скоростью лишь 30-50 ^oC в час. Затем заключительный подъем в режиме 60-100 ^oC в час до установленной оптимальной отметки обжига - 1350 ^oC и 2-3 часовая выдержка при этой температуре. Завершается процесс термообработки охлаждением образцов путем снижения температуры до 800-700 ^oC со скоростью 200-250^oC в час и далее продолжается в более медленном режиме остывания.

Обсуждение результатов. В процессе обжига фарфоровой массы протекают химические взаимодействия и фазово-структурные превращения каолина, кварца, полевого шпата и других составных частей разработанных керамических масс, в результате которых происходит синтез новых кристаллических образований типа муллита, формирование стекловидной фазы и одновременное спекание изделий.

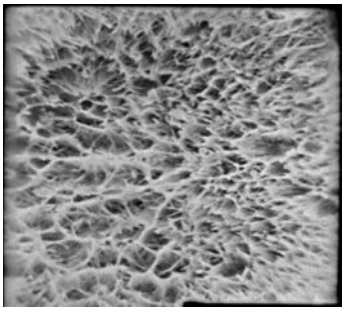
В разработанных нами фарфоровых составах муллит представлен спутанно-волокнистой, игольчатой и удлиненно-призматической формой выделений, а также короткопризматическими кристаллами. Электронно-растровая микроскопия (рисунок 1) показала, что все 4 образца фарфора имеют весьма плотную структуру, колебания химического состава на различных участках минимальны.

Образец М-4 имеет по сравнению со всеми предыдущими более плотную структуру. Муллитовые образования составляют более 50 % объема образца, а размеры муллитовых зерен находятся в пределах 0,7-2 мкм. Отмечаются отдельные зерна кварца и пластинчатые и чешуйчатые кристаллы кристобалита.

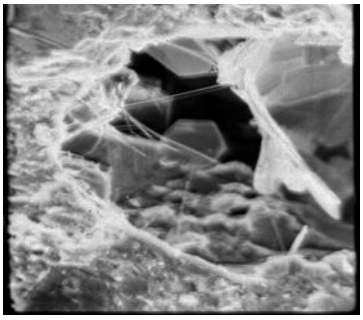
Установлено, что образцы из разработанных опытных масс отличаются между собой как по фазовому составу, так и физико-механическим свойствам.



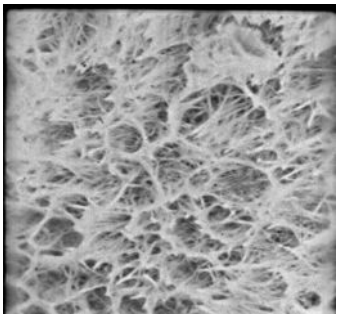
М-1 - увел. ×4000



М-2 - увел. ×4000



М-3 - увел. ×3000



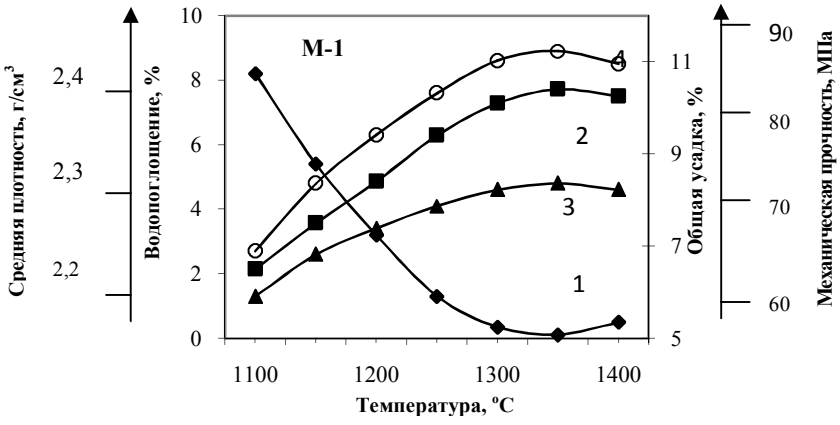
М-4 - увел. ×3000

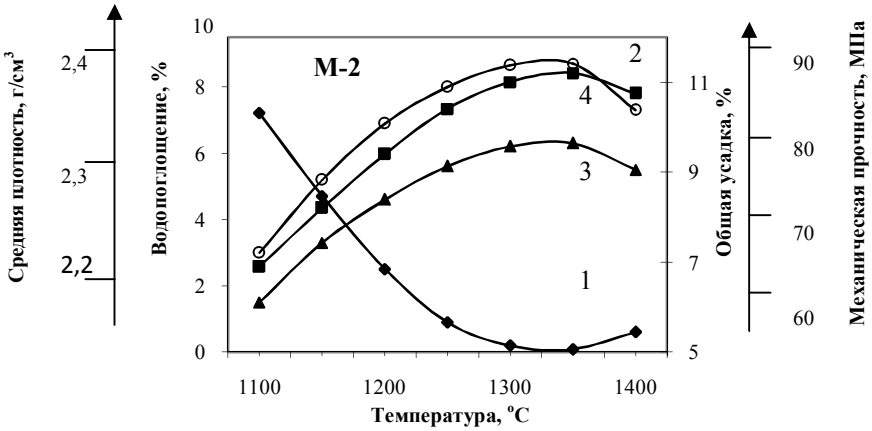
Рисунок 1 – Электронно-микроскопические снимки опытных образцов

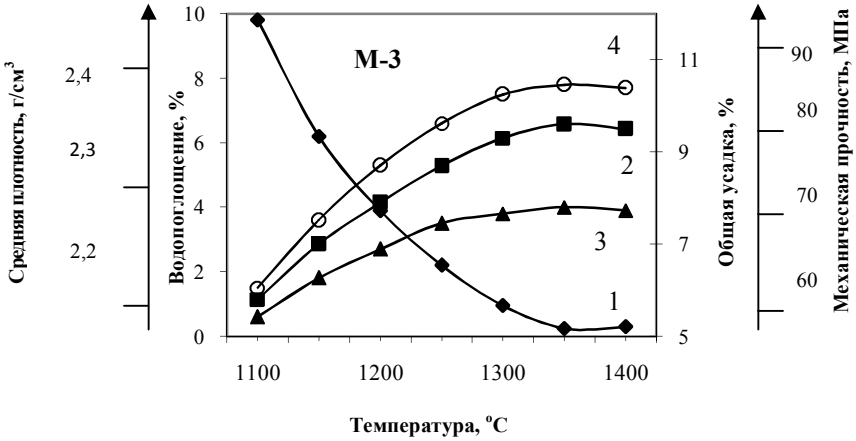
Для подтверждения возможности использования исследуемых сырьевых материалов в производстве фарфора исследована их кинетика спекания. Интервал спекания и оптимальные температуры обжига исследовались до различных конечных температур – 1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250, 1300, 1350, 1400 ^{o}C по разработанным режимам. Кинетика спекания оценивалась по результатам определения средней плотности, водопоглощения и механической прочности опытных образцов. Установлено, что, начиная с 1100 ^{o}C свойства фарфоровых масс претерпевают заметные изменения. Зависимости их физико-механических свойств от температуры обжига показаны на рисунке 2.

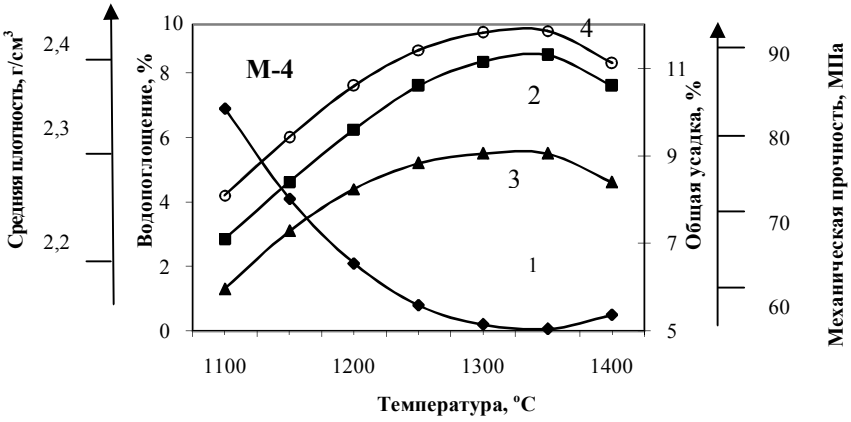
В интервале 1100 – 1250 ^{o}C у образцов из масс М-2 и М-4 наблюдается интенсивный рост линейной усадки, механической прочности и существенное снижение их водопоглощения. С увеличением температуры от 1250 до 1350 ^{o}C у образцов из масс М-2 и М-4 темпы роста общей усадки, средней плотности и механической прочности снижаются. Кривые зависимости водопоглощения, общей усадки, объемной массы и механической прочности плавно переходят в горизонтальную линию, что свидетельствует о завершении процесса спекания.

Дальнейшее повышение температуры обжига образцов из масс М-2 и М-4 ведет к некоторому росту водопоглощения и снижению линейной усадки. При этом механическая прочность при изгибе образцов из масс М-2 и М-3 также падает. В образцах появляются признаки вспучивания, повышается пористость, что свидетельствует о пережоге образцов.


М-1
Средняя плотность, г/см3
2,4
2,3
2,2
Водопоглощение, %
10
8
6
4
2
0
Общая усадка, %
11
9
7
5
Механическая прочность, МПа
90
80
70
60
1
2
3
4
1100
1200
1300
1400
Температура, °С


М-2
Средняя плотность, г/см3
2,4
2,3
2,2
Водопоглощение, %
10
8
6
4
2
0
Общая усадка, %
11
9
7
5
Механическая прочность, МПа
90
80
70
60
1
2
3
4
1100
1200
1300
1400
Температура, °С


М-3
Средняя плотность, г/см3
2,4
2,3
2,2
Водопоглощение, %
10
8
6
4
2
0
Общая усадка, %
11
9
7
5
Механическая прочность, МПа
90
80
70
60
1
2
3
4
1100
1200
1300
1400
Температура, °С



1 – водопоглощение; 2 – общая усадка; 3 – средняя плотность; 4 – механическая прочность

Рисунок 2 – Зависимость физико-механических свойств фарфоровых материалов от температуры обжига

По результатам определения физико-механических свойств установлено, что опытные образцы из масс М-2 и М-4 обладают наиболее высокими показателями и отвечают требованиям ГОСТа 28390-89. Температура спекания данных масс 1340-1350 °С.

Масса М-1 спекается при температуре несколько выше, чем 1350 °С и обладает высокими характеристиками, отвечающими требованиям ГОСТ 28390-89. Масса М-3 характеризуется самыми низкими показателями среди разработанных и спекается при температуре 1360 -1380 °С.

Таким образом, процесс спекания опытных фарфоровых масс завершается в интервале температур 1340 -1360 °С. В результате анализа полученных данных установлен интервал температур спекания фарфоровых масс, равный 230-280 °С.

На базе АО «Капчагайский фарфор» выполнены испытания лабораторных образцов фарфоровых изделий, полученных из разработанных составов масс. Основные физико-технические показатели соответствуют (таблица 2) требованиям ГОСТ 28390-89 «Изделия фарфоровые. Технические условия» [5].

Таблица 2 – Физико-технические свойства разработанного фарфора

Наименование показателей	ГОСТ 28390-89 [5]	Номера разработанных масс			
		М-1	М-2	М-3	М-4
Температура обжига, °С	-	1350	1340	1360	1340
Водопоглощение по черепку, %	не более 0,2	0,11	0,09	0,25	0,06
Белизна неглазурованного черепка, %	не менее: 64 для 1-го сорта и 58 – для 2-го сорта	63	67	65	68
Просвечиваемость для изделий с толщиной черепка не более 2,5 мм, %, не менее	30 для 1-го сорта и 15 – для 2-го сорта	26	30	27	32

Термостойкость, °С	185	180-185	185-190	175-185	185-190
Предел прочности при статическом изгибе, $\sigma_и$, МПа (неглазурованного образца)	не нормируется	89	92	84	93

Выводы. Разработанные составы фарфоровых масс отличаются от традиционных меньшим количеством видов сырьевых компонентов, имеют более низкую температуру спекания, благоприятным соотношением кристаллической и стекловидной фаз в фарфоровых черепках, большей степенью муллитизации и, как следствие, обладают высокими физико-механическими показателями.

Впервые разработаны эффективные импортозамещающие составы и технология фарфора хозяйственно-бытового назначения на основе отечественных керамических минеральных полезных ископаемых и доказана возможность создания его собственной минерально-сырьевой базы.

ЛИТЕРАТУРА

1 Обзор рынка каолина в СНГ. Демонстрационная версия. – М.:Research Group, Info Mine., 2007. – 120 с.

2 Кулинич В.В., Ужкенов Б.С., Баяхунова С.Я., Антоненко А.А., Каббо М.Д. Месторождения горнорудного сырья Казахстана. Справочник. - Алматы, 2000. – Т. II. - 251 с.

3 Химическая технология керамики. /Под ред. проф. И.Я.Гузмана. – М.:ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. – 496 с.

4 Кулинич В.В., Сагунов В.Г., Ужкенов Б.С., Гуляева Н.Г., Бейсеев О.Б., Ведерников Н.Н., Антоненко А.А., Баяхунова С.Я. Месторождения горнорудного сырья Казахстана. Справочник. - Алматы, 2000. – Т. I. - 372 с.

5 ГОСТ 28390-89. Изделия фарфоровые. Технические условия. //Издание 3 с изменениями, введенными в 2001. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 10 с.

REFERENCES

1 *Obzor rynka kaolina v SNG*. Demo versiya. Research Group, Info Mine. Moscva, **2007**. 120 p .(in Russ.)

2 Kylinich V.V., Uzhkenov B.S., Bayahunova S.J., Antonenko A.A., Kabbo M.D. *Mestorozhdenija gornorudnogo syr'ja Kazahstana. Spravochnik, Almaty*. **2000,** *V. 2*. 251 p.(in Russ.)

3 Guzman I.Ya. *Himicheskaya tehnologiya keramik,*. M.:RIF Strojmaterialy.**2003**, 496 p. (in Russ.)

4 Kylinich V.V., Sagunov V.G., Uzhkenov B.S., Gulyaev N.G., Beiseyev O.B., Vedernikov N.N., Antonenko A.A., Bayahunova S.J. *Mestorozhdenija gornorudnogo syr'ja Kazahstana. Spravochnik, Almaty.* **2000**, *V. 1*, 372 p. (in Russ.)

5 GOST 28390-89. *Izdeliya farforovye. Tehnicheskie uslovia*. M.:IPK Izdatel'stvo standartov, **2003,** 10 p. (in Russ.)

Түйіндеме

Союзное, Берлинское, Мугоджарское, Сарыбулакское, Грунч-булакское және Шетпе кен орындарынан алынған пайдалы қазбалардың технологиялық сынамаларыі: каолиндер, күйдірілген ақ саздар, кварц құмдары, дала шпаттары, кварциттер мен борлардың химия мине-

ралогиялық құрылысы, физика-механикалық қасиеттері бойынша зерттеулік жұмыстар жүргізілді. Жоғарыда аталған жергілікті керамикалық минералды шикізатты қолдана отырып құрамдары мен фарфор алу технологиялық схемасы және импорталмастыратын фарфорды алу технологиясы дайындалған Дайындалған массалар негізінде фарфор бұйымдарының тәжиребелік-өндірістік партиясы алынған. Жергілікті керамикалық минералды пайдалы қазбалар негізінде химия-минералогиялық құрылысы, физика-механикалық қасиеттері бойынша зерттеулік жұмыстар комплексті түрде жүргізілген. Фарфор массаларының дайындалғандары дәстүрліден шикізат компоненттерінің түрлерімен ажыратылады, оларда жымдасу температурасы төмендеу болады, фарфор қаңқасындағы шыны фазасымен кристалдық қатынасымен, үлкен дәрежедегі муллитизациямен, соған байланысты жоғары физика-механикалық көрсеткіштерге ие болып ажыратылады.

Түйін сөздер: фарфор, глазурь, керамикалық масса, каолин, саздар, кварц құмдары, дала шпатттары

Summary

The researches on chemical and mineralogical structure, physical and mechanical properties of technological samples of following minerals: kaolins, white-burning clays, silica sands, feldspars, quartzites and chalk, selected at the deposits Souzny, Berlinsky, Mugojar, Sarybulak, Grunch-Bulak and Shetpe are carried out. Compositions and technology for production of import-substituting porcelain, and based on them process flowsheet of porcelain production are developed with using the above listed ceramic minerals from domestic deposits. On the basis of the developed substance pilot batch of porcelain was produced. The complex studies of chemical and mineralogical structure, physical and mechanical properties of the porcelain substance compositions on the basis of domestic ceramic mineral products were conducted. The developed compositions of porcelain substances differ from traditional by fewer kinds of raw materials, have a lower sintering temperature, a favorable ratio of crystalline and glassy phases in porcelain shards, a greater degree of mullitization and, as a consequence, possess high physical and mechanical properties.

Key words: porcelain, glaze, ceramic substance, kaolin, clay, quartz sands, feldspar

Поступила 12. 03. 2013.

УДК 666.189.3

Комплексное использование минерального сырья. № 2. 2013.

Б.О.ЕСИМОВ, Т.А.АДЫРБАЕВА, Б.Е.ЖАКИПБАЕВ*

Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова, г. Шымкент
*tatianaadyrbaeva@mail.ru

АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ПЕНОМАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ОПОКОВОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Рассматривается возможность получения пеноматериала теплоизоляционного назначения на основе высококремнеземистых опоковых горных пород, исключив из традиционной технологии энергоемкий и экономически невыгодный процесс варки и грануляции специальной пеностекольной массы. Установлено, что опоки, ранее считавшиеся криптокристаллическими, фактически являются своеобразной кремнеземистой породой, сложенной из мельчайших шариков, которые в свою очередь состоят из округлых капель аморфного кремнезема,