

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Х. О. ГЕВОРКЯН, О. А. МАРТИРОСЯН, Г. А. ПИЛЮЦ, Л. А. ТОВМАСЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕРПЕНТИН-ГЛИНИСТЫХ
КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС

Ограниченность запасов качественных разновидностей керамического сырья выдвигает проблему расширения сырьевой базы керамической промышленности за счет изыскания местных видов керамического сырья. В настоящее время в керамической промышленности возрос интерес к легкоплавким глинам, как к возможному сырью для производства разнообразных керамических изделий. Однако вопрос о применении легкоплавких глин в керамике изучен в недостаточной степени. Легкоплавкие глины еще не занимают четкого места в классификации глинистого сырья и характеризуются следующими особенностями:

- а) монтмориллонитовым или гидрослюдистым минералогическим составом глинистого вещества, гораздо реже — каолинитовым;
- б) сложностью состава; сравнительно невысоким содержанием глинистых и значительным — неглинистых минералов; невысоким содержанием глинозема и повышенным — кремнезема и окислов железа;
- в) низкой огнеупорностью;
- г) темной окраской обожженного черепка.

Следовательно, замена огнеупорной глины в керамических массах легкоплавкой вызывает необходимость предварительного исследования ее керамических свойств. В данной работе одним из компонентов изучаемых серпентин-глинистых составов являлась легкоплавкая бентонитовая глина.

Другой интересной разновидностью сырья для производства керамических изделий могут быть ультраосновные породы, представляющие собой темноокрашенные породы магнезиально-силикатного состава с содержанием SiO_2 не более 40%. Подробные данные о применении магнезиально-силикатного сырья для производства огнеупоров приведены в исследованиях А. С. Бережного [1, 2]. Главными магнезиально-силикатными соединениями являются ортосиликат-форстерит $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ и метасиликат-клиноэнстатит $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ [3]. Первый отличается высокой огнеупорностью и на его основе получают форстеритовые огнеупоры.

Широко распространены в природе также гидросиликаты магния, являющиеся продуктами изменения безводных силикатов магния под

действием CO_2 и H_2O . Среди гидросиликатов магния большой интерес представляет серпентин $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, обжиг которого также приводит к образованию форстерита. По данным Мчедлова—Петросяна [4] схему изменения серпентина при нагревании можно представить следующим образом:



Основанное на этих процессах использование гидросиликатов магния для производства огнеупоров требует применения сырья с повышенным содержанием MgO . Одновременно возникает задача изыскания способов промышленного использования разновидностей магнезиально-силикатных пород с пониженным содержанием окиси магния ($<37\%$). Исследованием [5] Шоржинского серпентинита с пониженным содержанием MgO , проведенным с указанной целью, была установлена возможность его применения в качестве керамического сырья.

На основе изложенного и было выполнено настоящее исследование серпентин-глинистых керамических масс. Для приготовления опытных керамических масс применяли бентонитовую глину Саригюхского месторождения (Иджеванский район), серпентинит Шоржинского месторождения и вулканический песок Ланджахпюрского месторождения (район Камо); их химический состав и физические характеристики приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Химический состав компонентов керамических масс

Наименование материала	Содержание окислов в %							п.п.
	SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	
Бентонитовая глина	56,58	13,94	5,20	3,00	0,64	1,20	1,30	15,00
Серпентинит	39,12	3,22	6,20	3,52	33,81	0,02	0,05	14,29
Вулканический песок	74,76	14,34	1,40	0,60	0,86	2,80	2,60	3,22

Таблица 2

Физические свойства компонентов керамических масс

Наименование материала	Удельный вес в г/см^3	Объемный вес в г/см^3	Огнеупорность в $^\circ\text{C}$
Бентонитовая глина	2,623	1,017	1150
Серпентинит	2,709	2,66	1690
Вулканический песок	2,407	1,23	1260

Дифференциальные температурные кривые (рис. 1, 2) показывают следующие тепловые эффекты. Нагрев серпентинита сопровождается характерным эндотермическим тепловым эффектом с максимумом при 730° . На термограмме бентонитовой глины наблюдаются три эндотермических тепловых эффекта с максимумами при 120, 675 и 840°C , обусловленные: первый — удлинением адсорбционной воды; вто-

рой—удалением конституционной воды. Природа третьего эффекта может быть объяснена как изменениями кристаллической алюмосиликатной

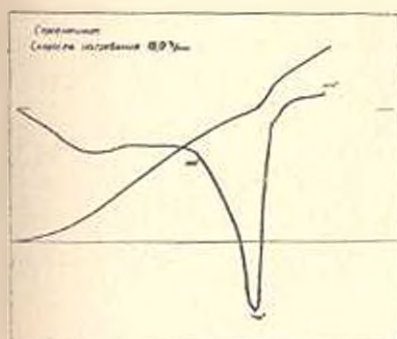


Рис. 1 Термограмма серпентинита.

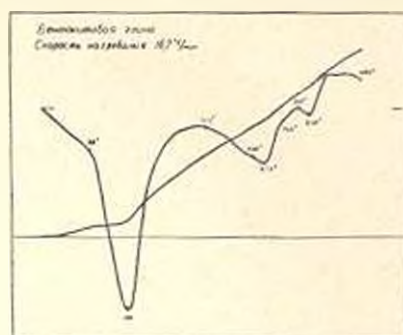


Рис. 2. Термограмма бентонитовой глины.

решетки, так и диссоциацией примесей карбонатных минералов. Термограмма указывает на монтмориллонитовую природу изучаемой глины.

В табл. 3 приведена характеристика керамических свойств бентонитовой глины.

Таблица 3

Керамические свойства глины

Число пластичности (по Аттербергу)	31,0
Нормальная формовочная влажность в %	71,81
Воздушная усадка в %	22,1
Коэффициент чувствительности	3,7
Гранулометрический состав: содержание фракций в %:	
0,01 мм	11,2
0,01—0,005 мм	22,7
0,005—0,001 мм	37,8
0,001—0,0005 мм	13,8
0,0005 мм	14,5
Водопоглощение образца, обожженного при 1050°C в %	3,8

По существующей классификации глинистого сырья, бентонитовая глина Саригюхского месторождения может быть охарактеризована как высокопластичная, дисперсная, легкоплавкая глина монтмориллонитового состава. Эти характеристики показывают, что исследование бентонитовой глины в качестве связующего компонента в массах на основе серпентинита для производства керамических изделий представляет интерес.

Для исследования керамических масс были приготовлены составы (табл. 4) путем мокрого помола сырьевой смеси с последующим высушиванием.

Образцы ($d = 25$ мм; $h = 25$ мм) формовались полусухим прессованием массы с влажностью 9%, под давлением 250 кг/см². После высушивания образцы обжигались в температурном интервале 850—1250°C со скоростью нагрева 5°C в минуту и с выдержкой при максимальной температуре в течение 30 минут. Результаты испытания приведены в табл. 5. Кривые спекания для разных составов мало отличаются от кривой спекания состава 4 (рис. 3).

Таблица 4

Составы керамических масс

Материалы	Номера составов											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Бентонитовая глина	10	20	30	40	10	20	30	40	10	20	30	20
Серпентинит	50	50	50	50	60	60	60	60	70	70	70	70
Вулканический песок . . .	40	30	20	10	30	20	10	0	20	10	0	0

Таблица 1

Результаты испытания обожженных образцов

	Номера составов											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Огнеупорность в °С	1310	1300	1290	1280	1330	1320	1310	1290	1335	1330	1320	1390
Интервал спекания—плавления	140	130	120	110	130	120	110	90	115	110	100	170
Интервал спекшегося состояния	70	70	40	40	70	50	50	30	50	50	90	50

Приведенные данные показывают, что на основе серпентинита с добавками легкоплавкой глины и вулканического песка могут быть получены массы, образующие керамические черепки, которые по своим физико-механическим свойствам соответствуют изделиям строительной керамики.

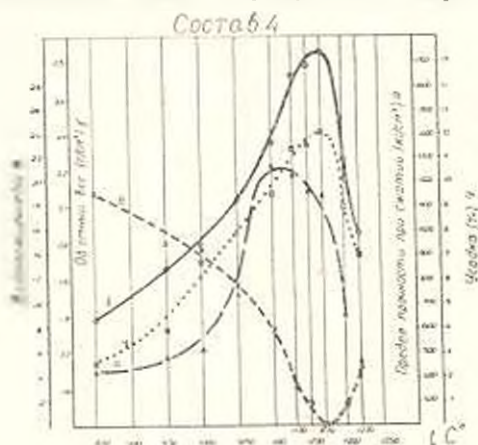


Рис. 3. Кривые спекания образцов.

Фазовый состав продуктов обжига изучался термографическим и рентгенографическим способами. Полученные дифференциальные температурные кривые нагревания показывают, что изучаемые массы имеют сходные тепловые эффекты и их термограммы мало отличаются от приведенной на рис. 4 термограммы массы 5. Эти кривые характеризуются следующими эффектами

Эндотермический эффект от 125 до 145°C, обусловленный удалением адсорбционной воды.

Эндотермический эффект от 675 до 690°C, слабо выраженный, обусловленный удалением конституционной воды из глинистого компонента, отчасти совпадающий с границами следующего теплового эффекта, обусловленного изменениями серпентинита.

Эндотермический эффект от 725 до 765°С, характерный для серпентинита. По данным работы Х. О. Геворкяна и П. А. Товмасын [5] в этой области происходит интенсивная дегидратация Шоржин-

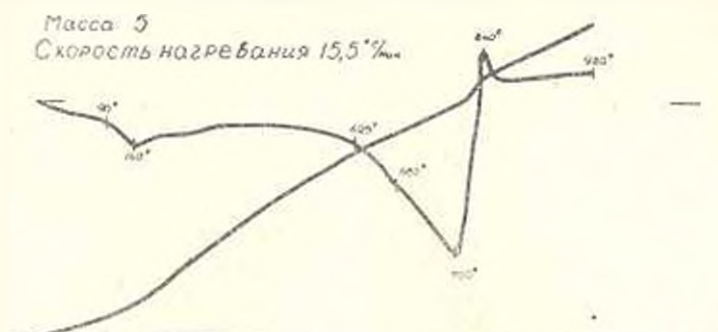


Рис. 4. Термограмма серпентин-глинистой массы.

ского серпентинита и до 800° удаляется значительная часть конституционной воды.

Экзотермический эффект от 825 до 850°C, величина которого меняется в зависимости от количественного соотношения компонентов и массы. Толкование этого эффекта осложняется совпадением одновременно протекающих нескольких процессов: изменения серпентинита, взаимодействия продуктов его обжига с глинистым остатком и образования новых кристаллических фаз.

Как известно [6], последующие изменения продуктов обжига глинистого вещества приводят к образованию муллита и в меньшей степени — кристобалита.

Рентгенографическое исследование обожженных образцов производилось на ионизационной установке УРС—50 ИМ. Для всех составов полученные рентгенограммы имеют такой же характер, как и приведенная на рис. 5 рентгенограмма состава 7, обожженного при 1220°. Идентификацией межлоскостных расстояний было установле-

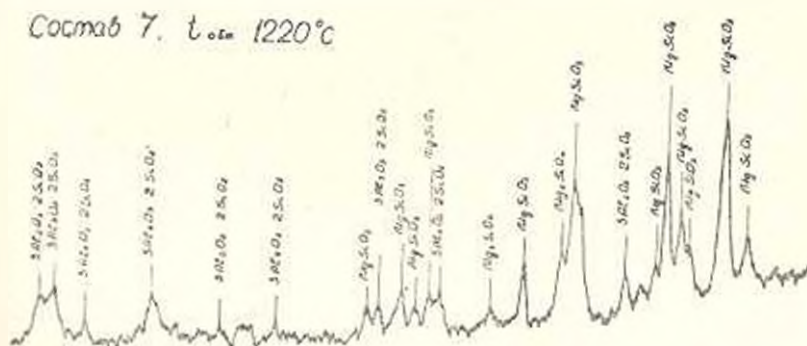


Рис. 3. Рентгенограмма обожженных образцов.

но, что изучаемые продукты обжига серпентинит-глинистых составов включают следующие кристаллические фазы: метасиликат $MgSiO_3$, который в рассматриваемом температурном интервале является пре-

обладающим компонентом, муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и в меньшей степени наблюдается форстерит Mg_2SiO_4 .

На основании описанных рентгенографических и термографических исследований можно считать установленным, что рассматриваемые серпентинит-глинистые составы при обжиге до спекания образуют кристаллические фазы: метасиликат MgSiO_3 , муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и форстерит Mg_2SiO_4 , а также стекловидную фазу сложного состава. Последняя способствует образованию спекшегося керамического черепка.

С целью проверки результатов исследования были изготовлены опытные образцы изделий: метлахские плитки стандартных размеров.

Для опытных образцов была выбрана керамическая масса, содержащая 70% серпентинита, 20% бентонитовой глины и 10% вулканического песка. Масса была изготовлена мокрым помолом с последующим высушиванием шликера при 110°C . После измельчения и увлажнения была получена полусухая масса влажностью 10%; формование плиток производилось полусухим прессованием под давлением 200 кг/см^2 . Высушенные до остаточной влажности 2% плитки обжигались при температурах 1050, 1150, 1170 и 1185°C со скоростью нагрева 5°C в минуту и выдержкой при максимальной температуре в течение 90 минут.

Опытные плитки были испытаны в соответствии с ГОСТ 6787—53 (издание 1963 года). Результаты испытаний приведены в табл. 6.

Таблица 6

Результаты испытания опытных изделий

Свойства	Температура обжига, $^\circ\text{C}$			
	1050	1150	1170	1185
Водопоглощение в %	12,9	8,2	3,75	3,24
Объемный вес в г/см^3				
Истираемость (потери песка при истирании в г/см^2)	2,14	2,30	2,52	2,53
	0,21	0,08	0,09	0,06
Наличие трещин, зазубрин и «мушки»	нет	нет	нет	нет

Данные табл. 6 показывают, что обожженные при 1170°C и 1185°C плитки отвечают требованиям стандарта на метлахские плитки.

На основании лабораторных исследований керамических масс и опытных образцов изделий можно сделать следующие выводы:

1. Глина Саригюхского месторождения является легкоплавкой, бентонитовой глиной монтмориллонитового характера, отличается высокой пластичностью, хорошей связующей способностью и может быть использована в качестве пластичного компонента для производства каменно-керамических изделий.

2. Керамические массы, изготовленные на основе Шоржикского серпентинита с местными легкоплавкими глинами при обжиге выше

1100—1130°C спекаются, образуя каменно-керамический черепок с удовлетворительными физико-механическими свойствами.

3. Фазовый состав продуктов обжига серпентин-глинистых масс включает кристаллические фазы: $MgSiO_3$, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, Mg_2SiO_4 , а также стекловидную фазу сложного состава; последняя способствует спеканию изделий.

4. Для образования каменно-керамического черепка оптимальное содержание серпентинита составляет 50—70%. Чрезмерное снижение содержания серпентинита и соответствующее увеличение содержания легкоплавкой глины вызывают вспучивание и деформацию образцов за счет повышенного образования маловязкой жидкой фазы.

5. Результаты испытания опытных образцов изделий, подтверждают, что обжигом серпентинит-глинистых масс получают каменно-керамические изделия (метлахские плитки), физико-механические свойства которых соответствуют требованиям стандарта. Это подтверждает возможность применения серпентинита совместно с легкоплавкими глинами в качестве керамического сырья.

Ереванский политехнический институт
им. К. Маркса

Поступило 16.XII.1966.

Խ. Հ. ՉԵԼՈՐՅԱՆ, Ս. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՅԱՆ, Դ. Ա. ՓԻՂՈՅԱՆ, Պ. Ա. ԹԻՄԱՅԱՆ

ՍԵՐՊԵՆՏԻՆ-ԿԼԱՎԱՅԻՆ ԿԵՐԱՄԻԿԱԿԱՆ ՄԱՍՍԱՆԵՐԻ ՌԵՍՈՐՏԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ լ ր ո ւ փ ո ւ մ

Ուսումնասիրված են Շորժայի սերպենտինիտը, Մարիպուդի հանքավայրի բենտոնիտային կավը և նրանց խառնուրդներից պատրաստած կերամիկական մասաները, որոշված են այդ խառնուրդների ֆիզիկա-մեխանիկական հատկությունները և բնտրված են իրժման պայմանները:

Կատարված է սերպենտին-կավային խառնուրդների բարձրջերմաստիճանային իրժման ժամանակ կատարվող ֆիզիկա-քիմիական պրոցեսների ուսումնասիրություն: Պարզված է, որ սերպենտին-կավային խառնուրդները մինչև մասնակի հալումը իրժեցույց ստացանում են՝ մաղնեղիով մեթասխիկատ, մուրիտ, ֆորստերիտ և բարդ կալցիոսիլիկատ ապակյա ֆազա:

Պարզված է, որ սերպենտինիտի և բենտոնիտային կավի խառնուրդները պիտանի են կերամիկական սալիկների արտադրության համար:

Սերպենտինիտի օգտագործման պայմանների համար, մշակված է մետալախանային սալիկների արտադրության տեխնոլոգիական պրոցես:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бережной А. С. ЖПХ, 6, 800, 1940.
2. Бережной А. С. Огнеупоры, 4, 147, 1955.
3. Andersen O. N., Bowen N. L. Z. anorg. allg. Chem. 87, 283, 1914.
4. Мечлов—Петросян О. П. Огнеупоры, 9, 1950.
5. Геворкян Х. О., Товмасын И. А. Известия АН АрмССР* (серия хим. наук), т. XI, 2, 1958.
6. Геворкян Х. О. Известия АН АрмССР* (серия ФМЕТ), 5—6, 1941.