

**О.С. МИХАЙЛЮТА**, канд. техн. наук, наук. співроб.,  
**В.В. КОЛЄДА**, канд. техн. наук, пров. наук. співроб.,  
**Є.В. АЛЕКСЄЄВ**, наук. співроб., ДВНЗ “УДХТУ”, Дніпропетровськ,  
**Е.С. ЦИБУЛЬКО**, гол. технолог, ООО ЕПК “Братья”, Одеса,  
**Т.А. КОСТЕНКО**, інж., ДВНЗ “УДХТУ”, Дніпропетровськ

## **КАОЛІНИ МАЙДАН-ВІЛЬСЬКОГО РОДОВИЩА – ПЕРСПЕКТИВНА СИРОВИНА ДЛЯ КЕРАМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ**

В статті приведені результати комплексних досліджень каолінів Майдан-Вільського родовища (Хмельницької області). Розглянуто особливості хімічного, гранулометричного та мінералогічного складів проб каолінів, отриманих на різних ділянках діючого кар'єру, а також їх основні технологічні властивості. Даються рекомендації щодо широкого використання каолінів в різних галузях керамічної промисловості.

В статье приведены результаты комплексных исследований каолинов Майдан-Вильского месторождения (Хмельницкой области). Рассмотрены особенности химического, гранулометрического, и минералогического составов проб каолинов, полученных на различных участках действующего карьера, а также их основные технологические свойства. Даются рекомендации по широкому использованию каолинов в различных отраслях керамической промышленности.

In the article is propose the results of comprehensive studies of kaolins Maidan-Vilsky deposit (Khmelnytsky region). The features of the chemical, mineralogical and granulometric composition of kaolin samples, who were selected in different parts of the existing quarry, were investigated. Also the technological properties of kaolin were studied. The recommendations of applications kaolins in different areas of the ceramic industry were provided.

Майдан-Вільське родовище каолінів (Хмельницька обл.) розвідане в 50-х роках минулого сторіччя, та деякі з них знайшли застосування як сировина для виробництва напівкислих вогнетривких виробів [1]. Попередні дослідження показали, що ці каоліни мають непостійний хімічний склад, але більша частина з них відрізняється підвищеним вмістом оксиду калію [2]. Оскільки в Україні спостерігається дефіцит вітчизняної висококалієвої сировини, то проведення більш глибоких комплексних досліджень вказаних глинистих матеріалів з метою розширення галузей їх промислового використання є дуже актуальним.

В роботі були вивчені каоліни, відібрані на трьох ділянках діючого кар'єру. Визначено хімічний, мінералогічний та гранулометричний скла-

ди каолинів, а також досліджені основні технологічні та фізико-керамічні властивості як вихідних матеріалів, так і випалених в інтервалі температур 1140 – 1230 °С зразків.

Аналіз хімічного складу дослідних проб показав (табл. 1), що вони значно відрізняються між собою за вмістом основних оксидів.

Таблиця 1

Хімічний склад каолинів Майдан-Вільського родовища, мас.%

№ проби	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	в.п.п.
1	66,2	21,5	0,82	0,13	0,10	0,16	0,13	3,30	0,035	6,66
2	56,4	29,5	1,40	0,46	0,12	0,33	0,05	0,60	0,025	11,49
3	69,0	18,0	1,54	0,35	0,24	0,30	0,67	3,50	0,023	5,27

У відповідності до класифікації за ДСТУ Б.В.2.7-60-97 [3] глиниста сировина № 1 та № 3 відноситься до напівкислої (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 21,5 та 18,0 % відповідно), а № 2 – до основної (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 29,8 %) групи каолинів. Проби № 1 та № 3 можна також віднести до лужних каолинів, оскільки вони вміщують більше 2,5 % K<sub>2</sub>O [4], при чому калієвий модуль (співвідношення K<sub>2</sub>O : Na<sub>2</sub>O) складає відповідно 25 та 5.

В залежності від кількості Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub>, що, як відомо [5], впливають на забарвлення керамічного зразка, майдан-вільські каолини класифікуються наступним чином: №1 – каолін з вельми низьким, а № 2 та № 3 – з середнім вмістом забарвлюючих оксидів.

Вказане дозволяє припустити, що введення каоліну № 1 в фарфорофаянсові керамічні маси забезпечить одержання виробів з високою білизною, а каолинів № 2 та № 3 – надасть черепку сірувато-жовте забарвлення та, відповідно, виготовлені вироби необхідно буде вкривати заглушеними поливами.

Вивчені глинисті матеріали мають також відмінності за гранулометричним складом (табл. 2).

Таблиця 2

Гранулометричний склад дослідних каолинів, мас.%

№ проби	Вміст фракції, мм					
	більше 10	10,00 – 1,00	1,00 – 0,25	0,25 – 0,05	0,05 – 0,01	менше 0,01
1	9	4	9	15	7	56
2	–	3	4	13	10	70
3	18	12	8	18	6	38

Найбільша кількість тонкодисперсної фракції (менше 0,01 мм) присутня в пробі № 2 (~ 70 %), при цьому розмір крупних включень досягає не більше 2 – 3 мм.

Проба № 1 містить приблизно 6 % фракції менше 0,01мм та ~ 22 % – більше 0,25 мм, з яких ~ 9 % складають включення розміром 10 – 15 мм.

Проба каоліну № 3 відрізняється підвищеним вмістом (38 %) грубодисперсної (більш 0,25 мм) фракції; при цьому ~ 18 % представлено твердою каменистою породою досить крупних розмірів – від 0,5 до 30 мм (іноді – до 70 мм), які за хіміко-мінералогічним складом відносяться до кварц-польовошпатових матеріалів.

Вміст фракцій середнього розміру (0,25 – 0,01 мм) в дослідних каолінах практично однаковий та складає 20 – 23 %.

Аналіз мінералогічного складу (табл. 3), встановленого на основі розрахункових даних та підтвердженого за допомогою комплексу тонких методів досліджень (рис. 1, 2), показав, що основними мінералами, які присутні в дослідних каолінах, є каолініт та кварц, а у вигляді домішок виступають залізо- та титанвміщуючі сполуки.

Таблиця 3

Мінералогічний склад дослідних каолінів, мас. %

№ проби	каолініт	кварц	мікроклін	альбіт	мусковіт	Домішки кальциту, залізо- та титанвміщуючих мінералів
1	42 – 46	18 – 22	30 – 34	0 – 1	0 – 2	0 – 1
2	72 – 76	19 – 23	0 – 4	–	0 – 1	0 – 2
3	31 – 35	34 – 38	18 – 22	0 – 5	0 – 4	0 – 2

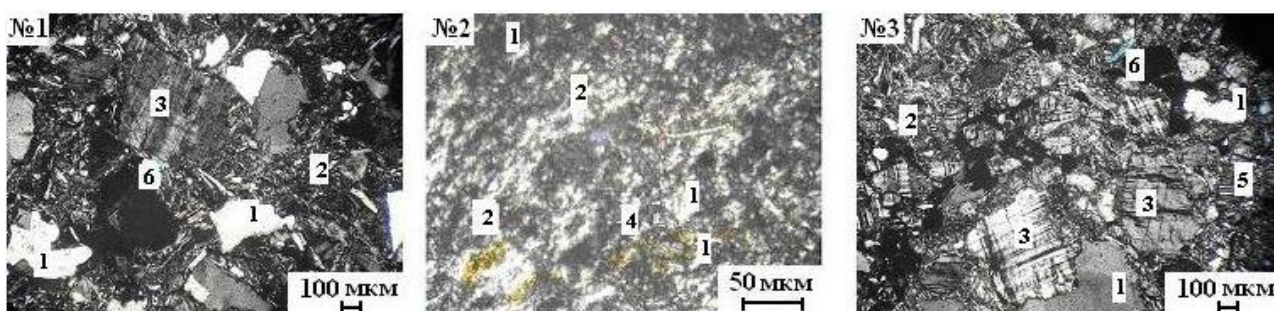


Рис. 1. Мікроструктура майдан-вільських каолінів (з аналізатором), шліф:  
1 – кварц, 2 – каолініт, 3 – мікроклін, 4 – сполуки заліза, 5 – альбіт, 6 – мусковіт.

Для проб № 1 та 3, окрім зазначених мінералів, встановлено також наявність мікрокліну і в незначних кількостях – альбіту та мусковіту.

Однією з важливих властивостей каолінів, які визначають можливість виго-

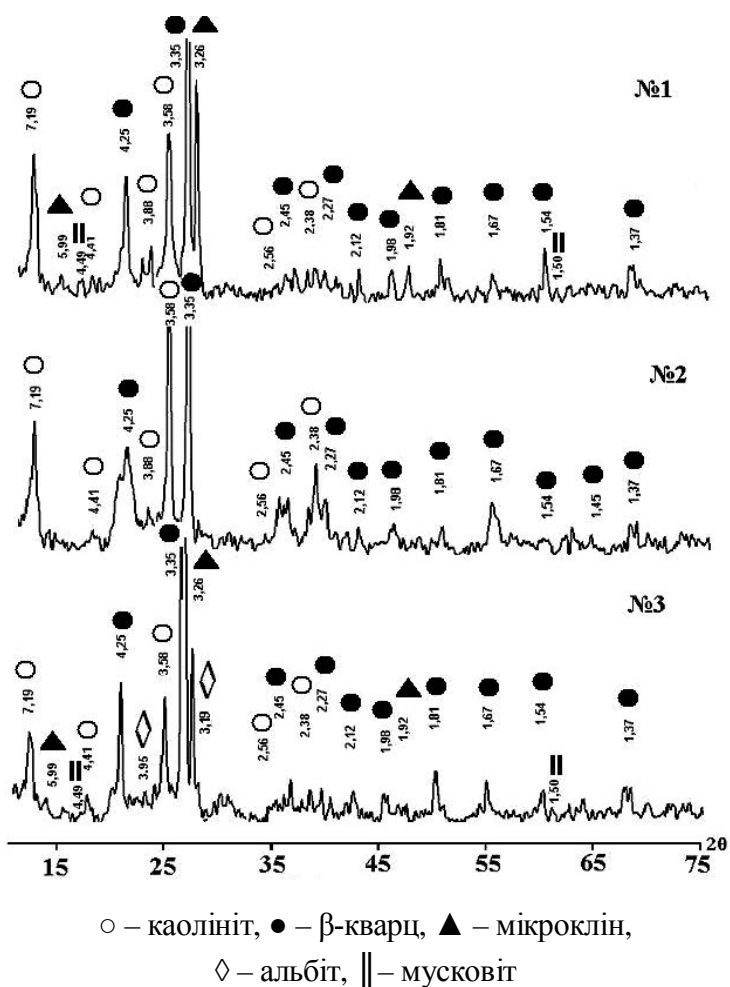


Рис. 2. Рентгенограми каолінів

○ – каолініт, ● –  $\beta$ -кварц, ▲ – мікроклін,  
◇ – альбіт, || – мусковіт

Виготовлення виробів на їх основі методом пластичного формування, є пластичність. У відповідності з даним показником, дослідні каоліни можна віднести [3]: проба № 1 – до малопластичних (число пластичності 6); проби № 2 та № 3 – до помірнопластичних (число пластичності відповідно 12 та 8). Вказане дозволяє знайти застосування каолінів № 2 та 3 при виготовленні керамічних стінових матеріалів, плитки, штучних поруватих заповнювачів, керамічної черепиці, а також клінкерної цегли.

Каоліни, які мають невисоку пластичність можуть застосовуватись у складах тонко-керамічних мас для виробів, що виготовляються методом шлікерного лиття [5]. При цьому показною властивістю є розрідженість дослідної сировини різними електролітами. На рис. 3 представлені криві розрідження глинистих складових, які були попередньо виділені з дослідних каолінів проціджуванням водних суспензій через сито № 0063. Потім в глинистий шлікер з вологістю 50 % порційно вводили рідке скло і реотан та за допомогою віскозиметру Енглера вимірювали його текучість. З одержаних результатів випливає, що кращу розрідженість рідким склом має проба № 1: для досягнення її текучості 18 с необхідно 1,0 мас. ч. рідкого скла. Для проби № 3 розрідженість дещо гірша – мінімального значення текучості (23 с) можна досягти лише при введенні 1,55 мас.ч. вказаного електроліту. Реотан для розрідження дослідних каолінів, особливо шлікерів № 1 та № 2, більш ефективний – для одержання текучості суспензії відповідно 8 та 15 с треба по 0,3 та 0,5 мас. ч. реотану. Проба № 3 для розрідження потребує не менше 0,75 мас. ч. реотану, але більш низького значення текучо-

сті, ніж 23 с досягнути не вдалось. Таким чином, для виготовлення тонкокерамічних виробів методом шлікерного лиття переважнішими є каоліни № 1 та № 2, глинисті складові яких добре розріджуються електролітами, що традиційно використовуються [9].

Однією з найбільш важливих операцій при одержанні керамічного матеріалу є випал, тому інтерес являло визначення ступеня спікання дослідних каолінів.

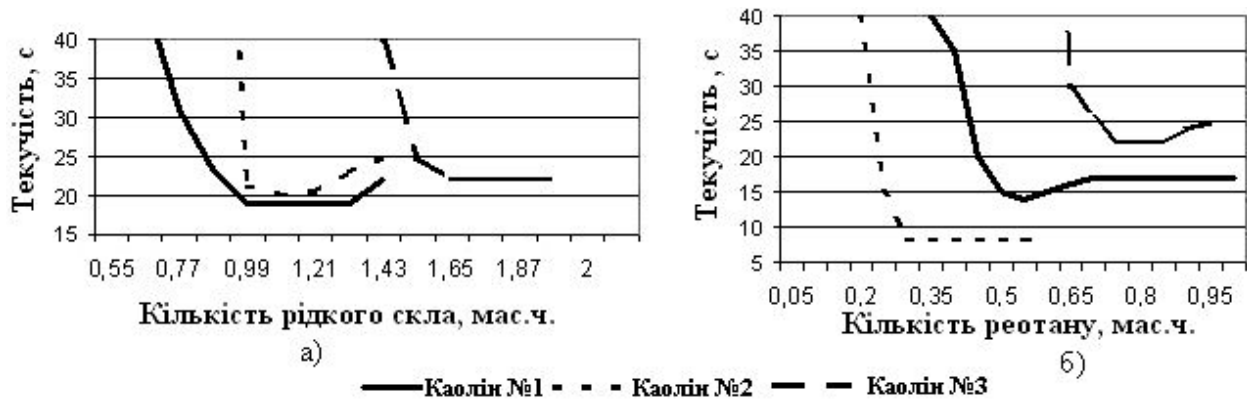


Рис. 3. Криві розрідження глинистої складової дослідних каолінів рідким склом (а) та реотаном (б)

Для цього їх піддавали подрібненню до повного проходження через сито № 01, затворяли водою до вологості 10 – 12 % та далі з одержаних мас виготовляли зразки-кубики розміром 30 x 30 мм, які після природного сушіння випалювали в інтервалі температур 1140 – 1230 °С. Аналіз одержаних результатів показав (рис. 4), що ступінь спікання головним чином залежить від хіміко-мінералогічного та гранулометричного складів дослідної сировини.

Слід зазначити, що каолін № 1 навіть після випалу при температурі 1230 °С має найбільш високе значення водопоглинання (12 %), незважаючи на підвищений вміст лужних оксидів ( $K_2O + Na_2O = 3,43\%$ ).

Вказане, на нашу думку, можна пояснити тим, що в даній сировині мікроклін і альбіт знаходяться в грубій фракції, та проведене подрібнення каоліну було недостатнім, щоб забезпечити повне розплавлення луговміщуючих компонентів, які обумовлюють появу достатньої кількості рідкої фази та, відповідно, одержання щільного, добре спеченого черепка.

Останньому перешкоджає велика кількість кварцу, який також присутній в грубій фракції, та, являючись одним з найбільш тугоплавких компонентів керамічної маси [6], практично не розчиняється в польвошпатовому розплаві при вказаних температурах.

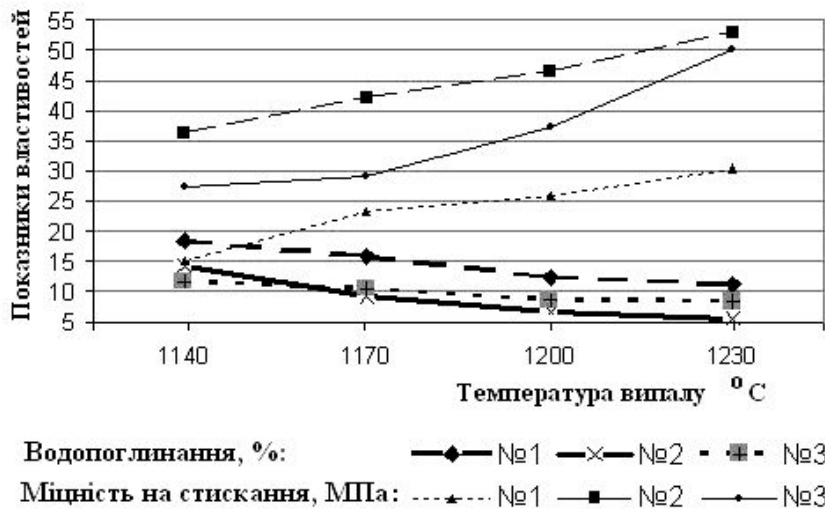


Рис. 4. Основні фізико-керамічні властивості дослідних каолінів, випалених при різних температурах

Отже, для досягнення більш високого ступеня спікання даного каоліну, необхідний його більш тривалий помел для одержання дисперсності компонентів не вище 15 – 20 мкм [7].

Аналогічна тенденція спостерігається для каоліну № 3, який містить  $K_2O + Na_2O$  4,17 % та при 1230 °C має водопоглинання 8 %.

При цьому необхідно зазначити, що більш низькі значення водопоглинання після термообробки, характерні для даного каоліну, у порівнянні з пробою лужного каоліну № 1, пов'язано з підвищеним вмістом оксидів заліза і титану, які є ефективними плавнями [5] та сприяють появі рідкої фази в матеріалі при більш низьких температурах.

Каолін № 2, незважаючи на незначний вміст лужних оксидів, характеризується більш високим ступенем спікання та після термообробки 1230 °C одержані зразки мають водопоглинання 5,5 %.

Відмічене можна пояснити високим вмістом в ньому тонкодисперсної фракції, яка є вельми активною при нагріванні.

Проведені дослідження також показали, що механічна міцність випалених зразків знаходиться в зворотній залежності від ступеня спікання матеріалу: при зниженні водопоглинання зразків на основі каоліну № 1 в інтервалі температур 1140 – 1230 °C от 18 до 12 % їх механічна міцність підвищується від 16 до 31 МПа.

Зразки з каоліну № 3 після випалу в дослідному температурному інтервалі мали міцність від 28 до 50 МПа.

Максимальною міцністю (35 – 53 МПа) характеризуються добре спечені зразки на основі каоліну № 2.

При цьому одержані дані погоджуються з характером спікання, встановленим авторами [8] для майдан-вильського каоліну.

Таким чином, результати досліджень показали, що майдан-вильські каоліни різних ділянок залягання кар'єру значно відрізняються за хіміко-мінералогічним та гранулометричним складом, що є визначним фактором при їх застосуванні в різних керамічних технологіях.

Так, високе значення калієвого модуля проби каоліну № 1 (25) та відносно невелика кількість забарвлюючих оксидів ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  не більше 1 %) передбачає можливість його використання в тонкокерамічному виробництві (низькотемпературна санітарна кераміка, фарфор, фаянс) у незбагаченому вигляді.

При цьому за рахунок високої в'язкості висококалієвого розплаву підвищується стійкість до деформації крупногабаритних виробів в процесі випалу, а вміст оксидів заліза та титану у вказаних кількостях не впливають негативно на білизну глазурованої продукції.

Необхідно зазначити, що, згідно традиційної технологічної схеми приготування керамічної маси [5], яка передбачає помел компонентів шлікеру до залишку на ситі № 0063 не більше 0,5 %, груба фракція в дослідному каоліні (~ 22 % часток більше 0,25 мм) також буде піддаватись подрібненню разом із іншими опіснювачами до вказаної дисперсності, що суттєво підвищить його реакційну здатність.

Проба № 3 має більшу кількість забарвлюючих оксидів  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  – до 1,9 %, тому в незбагаченому вигляді може використовуватись переважно у складах мас для виробництва різних видів будівельної кераміки, в тому числі й клінкерної цегли [8].

Проба № 2 відрізняється низьким вмістом лужних оксидів –  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  (до 0,65 %) та підвищеною кількістю  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  (до 1,86 %), що вказує на можливість використання даного каоліну в якості глинистої складової в керамічних масах для виготовлення виробів будівельного та господарчо-побутового призначення, де не висуваються високі вимоги до білизни виробів, а для забезпечення спікання додатково вводяться інші плавні.

При цьому необхідно відзначити, що наявність високого вмісту тонко дисперсної фракції дозволяє використовувати дану сировину без попереднього подрібнення.

**Список літератури:** 1. Каолины Украины: справочник / [под ред. *Ф.Д. Овчаренко*]. – К.: Наукова думка, 1982. – 366 с. 2. Месторождения каолинов СССР: энциклопедия. – М.: «Недра», 1974. – 248 с. 3. Сырье глинистое для производства строительных материалов. Классификация: ДСТУ Б.В.2.7-60-97. – [Введен 1997-07-01]. – К.: Государственный комитет Украины по делам градостроительства и архитектуры, 1997. – 12 с. 4. *Солодкий Н.Ф.* Щелочные каолины Урала / *Н.Ф. Солодкий, М.Н. Солодка, А.С. Шамриков* // Стекло и керамика. – 2001. – № 6. – С. 28 – 29. 5. *Августиник А.И.* Керамика / *А.И. Августиник*. – Л.: Стройиздат, 1975. – 592 с. 6. *Дудеров Г.Н.* Зависимость растворимости глинозема, кварца и каолинового шамота в полевошпатовом расплаве от температуры обжига смесей / *Г.Н. Дудеров, Чжан Сий-Цюю* // Стекло и керамика. – 1962. – № 7. – С. 25 – 29. 7. *Коледа В.В.* Влияние степени помола песка на свойства фарфора низкотемпературного обжига / *В.В. Коледа, Т.А. Шевченко, Е.С. Михайлюта* // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 4. – С. 52 – 55. 8. *Ходаковська Т.В.* Хіміко-мінералогічний склад та кераміко-технологічні властивості каоліну майдан-вільського родовища / *Т.В. Ходаковська, І.В. Огороднік, Н.Д. Дмитренко* // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – 2005. – № 20. – С. 37 – 39. 9. *Шаповалов Н.А.* Разжижение керамического шликера комплексными добавками / [*Н.А. Шаповалов, А.А. Слюсарь, О.А. Слюсарь и др.*] // Стекло и керамика. – 2005. – № 8. – С. 24 – 25.

Надійшла до редколегії 25.10.11

УДК 541.515

**А.Б. ЦЕЛИЩЕВ**, канд. техн. наук, доц.,  
**М.Г. ЛОРИЯ**, канд. техн. наук, доц.,  
**И.И. ЗАХАРОВ**, докт. хим. наук, проф., ТИ ВУНУ им. В. Даля,  
Северодонецк

## АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА

В статті виконано аналіз фізико-хімічних методів отримання гідроксильного радикалу. На підставі цього аналізу зроблено висновок, що для реалізації процесу прямої конверсії метану в метанол у «м'яких» умовах найбільш доцільно використовувати фотоліз ОН-вмістних сполук та кавітацію. На підставі експериментальних даних оцінено ефективність використання для цієї мети фотолізу.

В статье выполнен анализ физико-химических методов получения гидроксильного радикала. На основании этого анализа сделан вывод что для реализации процесса прямой конверсии метана в метанол в "мягких" условиях наиболее целесообразно использовать фотолиз ОН-содержащих соединений и кавитацию. На основании экспериментальных данных оценена эффективность использования для этой цели фотолиза.

The analysis of physics-chemical methods of a hydroxyl radical generation is presented in the article. On the basis of this analysis a conclusion is done, that for realization of process of direct conversion of meth-