

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

Институт новых материалов и технологий  
Кафедра химической технологии керамики и огнеупоров

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ ПЕРЕД ГЭК

Зав. кафедрой \_\_\_\_\_ Земляной К.Г.  
(подпись) (Ф.И.О.)  
« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2024 г.

## **ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**

Исследование свойств каолина Кампановского месторождения

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Павлова Ирина

Аркадьевна

Нормоконтролер: Земляной Кирилл Геннадьевич

Студент группы НМТМ-221801

Астрелина Анастасия Сергеевна

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Екатеринбург  
2024

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
образования  
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

Институт новых материалов и технологий  
Кафедра химической технологии керамики и огнеупоров  
Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология  
Образовательная программа Технология высокотемпературных неметаллических  
конструкционных и функциональных изделий и наноматериалов

а) УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой \_\_\_\_\_ Земляной К.Г.  
«16» января 2024 г.

## ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

студента Астрелиной Анастасии Сергеевны группы НМТМ-221801  
(фамилия имя отчество)

1. Тема выпускной квалификационной работы Исследование свойств каолина  
Кампановского месторождения

Утверждена распоряжением по институту НМТ от «16» января 2024 г. № 33.20-05/07.

2. Руководитель Павлова Ирина Аркадьевна, доцент, доцент, кандидат технических наук  
(Ф.И.О., должность, ученое звание, ученая степень)

3. Исходные данные к работе ГОСТ 21286–82, ГОСТ 9169–2021, ГОСТ 21216–2014.

4. Перечень демонстрационных материалов Презентация

### 5. Календарный план

№ п/п	Наименование этапов выполнения работы	Срок выполнения этапов работы	Отметка о выполнении
1.	<u>1 раздел</u>	До 08.04.2024 г.	
2.	<u>2 раздел</u>	До 13.05.2024 г.	
3.	<u>ВКР в целом</u>	До 27.05.2024 г.	

Руководитель \_\_\_\_\_  
(подпись)

Павлова И.А.  
Ф.И.О.

Задание принял к исполнению 12.02.2024 г.  
дата

\_\_\_\_\_  
(подпись)

6. Выпускная квалификационная работа закончена «27» мая 2024 г. Считаю возможным допустить Астрелину А.С. к защите выпускной квалификационной работы закончена в Государственной экзаменационной комиссии.

Руководитель \_\_\_\_\_  
(подпись)

Павлова И.А.  
Ф.И.О.

7. Допустить Астрелину Анастасию Сергеевну к защите магистерской диссертации в Государственной экзаменационной комиссии (протокол заседания кафедры № 08 от «28» мая 2024 г.).

Зав. кафедрой \_\_\_\_\_  
(подпись)

Земляной К.Г.  
Ф.И.О.

## РЕФЕРАТ

В состав магистерской диссертации входят:

- пояснительная записка на 98 с., включая 33 рисунка, 16 таблиц и 47 библиографических источников;
- демонстрационные материалы на 20 листах;
- презентация «Power Point» 20 слайдов.

КРАСНОЯРСКИЙ КАОЛИН, КАМПАНОВСКИЙ КАОЛИН, ПЛАСТИЧНОСТЬ, ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ, ВОДОПОГЛОЩЕНИЕ, ИСТИННАЯ ПЛОТНОСТЬ, РАЗЖИЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ, МИКРОСТРУКТУРА, ДИСПЕРСНЫЙ СОСТАВ, РЕОЛОГИЯ, КАОЛИНИТ, ЕМКОСТЬ КАТИОННОГО ОБМЕНА, МУСКОВИТ.

Целью магистерской диссертации является исследование физико-химических свойств каолина Кампановского месторождения. Для достижения данной цели были выполнены: химический, минеральный, дисперсный составы; технологические свойства (пластичность, истинная плотность, влажность и т.д.); реологические свойства; параметры образцов после обжига (усадка, водопоглощение, пористость и т.д.); микроструктура сырья.

## Содержание

ПЕРЕЧЕНЬ ЛИСТОВ ДЕМОНСТРАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	8
НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ .....	9
ВВЕДЕНИЕ.....	10
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	12
1. Применение каолинов .....	12
2. Свойства каолинов.....	17
2.1. Химический состав.....	19
2.2. Минеральный состав .....	20
2.3. Структура каолинита.....	20
2.4. Разжижение каолинов под действием электролитов .....	21
2.5. Поведение при нагревании .....	24
2.6. Отношение к спеканию .....	27
2.7. Огнеупорность .....	29
2.8. Белизна.....	30
2.9. Способы обогащения.....	31
2.10. Синтез каолинитов .....	36
3. Основные месторождения.....	43
Заключение к главе .....	53
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	54
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	58
1. Химический анализ.....	59
2. Минеральный состав .....	61
3. Дифференциально-сканирующая калориметрия.....	69
4. Электронная микроскопия.....	71
5. Дисперсный состав .....	73
6. Технологические свойства материалов .....	76
7. Реология .....	76
8. Спекание Кампановского каолина .....	80

Заключение .....	84
Библиографический список .....	87

## ПЕРЕЧЕНЬ ЛИСТОВ ДЕМОНСТРАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

№ п/п	Наименование документа	Обозначение документа	Формат листа
1	Титульный лист презентации	18.04.01. 081221 130 ТБ	А4
2	Цель и задачи работы	18.04.01. 081221 130 ТБ	А4
3	Дисперсный состав обогащенного каолина	18.04.01. 081221 130 ТБ	А4
4	Химический состав	18.04.01. 081221 130 ТБ	А4
5	Водорастворение солей и емкость катионного обмена	18.04.01. 081221 130 ТБ	А4
6–8	Минеральный состав	18.04.01. 081221 130 ТБ	А4
9	Характеристика степени упорядоченности структуры каолинита в Кампановском каолине	18.04.01. 081221 130 ТБ	А4
10	Дифференциально- сканирующая калориметрия	18.04.01. 081221 130 ТБ	А4
11–12	Электронные микрофотографии каолина- сырца	18.04.01. 081221 130 ТБ	А4
13	Технологические свойства каолина	18.04.01. 081221 130 ТБ	А4
14–15	Реология	18.04.01. 081221 130 ТБ	А4
16–18	Спекание Кампановского каолина	18.04.01. 081221 130 ТБ	А4
19–20	Заключение	18.04.01. 081221 130 ТБ	А4

## НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей работе использованы ссылки на следующие стандарты:

1. ГОСТ 21286–82. Каолин обогащенный для керамических изделий. Технические условия.
2. ГОСТ 19607–74. Каолин обогащенный для химической промышленности.
3. ГОСТ 9169–75. Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация.
4. ГОСТ 2409–2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения.
5. ГОСТ 21216–2014. Сырье глинистое. Методы испытаний.
6. ГОСТ 21283–93. Глина бентонитовая для тонкой и строительной керамики. Методы определения показателя адсорбции и емкости катионного обмена.

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность работы**

Каолин – гидратизированный алюминиевый силикат каолинита, имеет вид порошка белого цвета с частицами в форме пластинок. Является пластичным керамическим сырьем, горными породами осадочного происхождения, в природном виде находится в тонкодисперсном состоянии.

Специфические полезные свойства минералов группы каолинита определяют востребованность коммерческих сырьевых продуктов каолинитового состава – каолинов, огнеупорных и тугоплавких глин. Наиболее ценный каолиновый продукт – обогащенный каолин является концентратом каолинита, близким к мономинеральному. Огнеупорные и тугоплавкие глины, в зависимости от соотношений в них каолинита с другими глинистыми (гидрослюда, смектит) и неглинистыми (кварц, полевои шпат, минералы оксидов железа и титана, уголь) компонентами, обладают характеристическими физико-механическими и керамическими свойствами, определяющими наиболее эффективные направления их практического использования.

Актуальной задачей изучения каолина Кампановского месторождения заключается в прогрессе в технологиях промышленного применения каолинов и каолинитовых глин, который, несомненно, будет сопровождаться расширением сферы и объемов практического их использования.

**Цель работы** заключается в исследовании физико-химических свойств каолина Кампановского месторождения.

### **Необходимо решить следующие задачи для выполнения цели:**

1. Определение и изучение химического, минерального и дисперсного составов каолина;
2. Изучение морфологии и размеров частиц каолина;
3. Определение технологических свойств каолина;
4. Определение реологических свойств каолина;

## 5. Определение отношения к спеканию каолина.

### **Научная новизна работы**

В процессе работы детально изучен каолин Кампановского месторождения. Определены химический, минеральный, дисперсный составы; изучены микрофотографии частиц каолина; определены физические свойства (пластичность, истинная плотность); изучена реология Кампановского каолина и его спекание.

### **Практическая ценность работы**

Комплексное исследование свойств Кампановского каолина позволило расширить сферы его применения. Кампановский каолин может использоваться в технологии керамики, в производстве керамической плитки и хозяйственной посуды, а также использоваться в пластичных массах (например, изоляторы).

# ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1. Применение каолинов

### 1.1. Керамическая промышленность

В керамической промышленности каолин применяется раньше, чем в других отраслях, и дозировка также очень велика, обычно составляет от 20 % до 30 % формулы. Каолин может увеличить содержание  $Al_2O_3$  в керамике, а процесс образования муллита упрощается, что повышает стабильность и прочность керамики при спекании. Первичный каолин без обогащения (каолин-сырец) применяют в производстве кислотостойких огнеупоров, огнеупорного кирпича, шамотных изделий, фаянса, строительной керамики, белого кирпича. Его цвет, блеск и твердость являются идеальными характеристиками для создания высококачественных фарфоровых изделий [1].

### 1.2. Огнеупорная промышленность

Из-за высокой огнеупорности каолин обычно используют в производстве и переработке огнеупорных изделий. Огнеупорные материалы в основном делятся на два типа: огнеупорные кирпичи и кремний-алюминиевую вату, которые обладают характеристиками высокой термостойкости и малой деформации под давлением.

### 1.3. Материалы на основе цемента

Каолин становится метакаолином из-за обезвоживания. Цемент обычно можно приготовить путем активации щелочью или использовать в качестве добавки к бетонным материалам. Каолин может улучшить прочность,

укладываемость и долговечность бетона и в то же время противостоять автогенной усадке бетона. Материалы на основе каолинового цемента обладают прекрасными эксплуатационными характеристиками и широким спектром применения, а перспективы их развития заслуживают внимания [2].

#### 1.4. Модифицированный каолин в покрытиях

Каолин давно используется в качестве наполнителя для покрытий и красок благодаря своему белому цвету, низкой цене, хорошей текучести, стабильным химическим свойствам и большой емкости катионного обмена на поверхности. Каолин, используемый в покрытиях, обычно включает промытый сверхтонкий каолин и прокаленный сверхтонкий каолин [3].

#### 1.5. Лакокрасочная промышленность

Тальк,  $TiO_2$ ,  $CaCO_3$ , и каолин являются основным минеральным сырьем, используемым в лакокрасочной промышленности. Среди них к каолину предъявляются требования по его диспергируемости, размеру частиц и содержанию окрашенных оксидов. Благодаря своему белому цвету, низкой стоимости, хорошей текучести и суспензии, химической инертности, сильной кроющей способности и другим свойствам каолин в основном играет роль наполнителя и заменителя пигмента в красках и может снизить потребность в количестве дорогостоящих красителей.

Рецепты продуктов промышленности, производящей лаки и краски, используют каолин в качестве распределителя диоксида титана в красках, разбавляемых в воде, для работ по архитектуре. Кальцинированные каолины при этом демонстрируют свои основные признаки: яркость, выделение диоксида титана и кроющая способность. А еще отмытый каолин в определённой мере делает лучше выделение диоксида титана и его возможно

использовать, чтобы измерять уровень глянца (глянец интенсивнее, если размер частиц меньше).

#### 1.6. Пластмассовая промышленность

В качестве наполнителя каолин обычно используется в количестве от 15 % до 60 % в пластмассах. Его функция состоит в том, чтобы сделать внешний вид пластиковых изделий гладким, точным по размеру, противостоять химической коррозии, уменьшить термическую усадку и термическое деление, а также облегчить процесс полировки. В процессе производства поливинилхлорида каолин обычно используется в качестве упрочняющего агента для повышения стойкости к истиранию и долговечности пластиковых изделий [4].

#### 1.7. Медицина и косметология

Фармацевтические компании используют каолин в своих препаратах. Поскольку глина не разрушается и не поглощается организмом, она очень полезна при лечении язвенных болезней желудка и воспалений.

С древних времён каолин использовали в пелоидотерапии (от греческого *pelos* – глина, грязь) для ухода за телом. Каолин применяют в зубной пасте в качестве легкого абразивного материала. Кроме того, широкое применение белая глина снискала в косметических и парфюмерных продуктах (Е-559, алюмосиликат, эмульгатор). Он мягко, с его благоприятным для кожи рН 4,2–5,2 очищает кожу. Также каолин используется в парфюмерии (при производстве мыла, кремов, пудры и масок).

## 1.8. Химическая промышленность

В химической промышленности каолин служит также для изготовления сернокислого алюминия (коагулянт для очищения питьевых и промышленных вод), глинозема, ультрамарина. Также химики используют каолин в качестве катализатора ряда процессов, например крекинга углеводородов (процесс очищения нефти и газа), а также в качестве наполнителя удобрений и инсектицидов [5].

## 1.9. Бумажная промышленность

В бумажной промышленности международный рынок каолина относительно процветающий, и его объем продаж превышает объем продаж керамики, резины, красок, пластмасс, огнеупорных материалов и других отраслей промышленности. В целлюлозе каолин обычно не вступает в реакцию с ингредиентами, обладает высокой стабильностью и хорошо удерживается в бумажных волокнах. Он служит в качестве покрытия, которое наносится на бумагу для улучшения её внешнего вида, способствуя гладкости, блеску и белизне. Это также улучшает возможности печати. Кроме того, каолин используется бумажной промышленностью в качестве наполнителя, снижающего стоимость от использования биоресурсов.

## 1.10. Резиновая промышленность

В состав коллоидной смеси засыпается каолин, который используется в резиновой промышленности, что позволяет повысить износостойкость, химическую стабильность и механическую прочность каучука, продлить время его твердения, а также может регулировать смешивающие, реологические и вулканизационные свойства резины, и повысить долговечность резины.

### 1.11. Производства стекловолокна в печи для обжига пруда

Каолин с низким содержанием железа используется в производстве стекловолокна в основном как источник алюминия и кремния, а также для притупления его блеска. Техническое содержание волочения стекловолокна в бассейновой печи относительно велико, и для формирования стекловолокна необходимо достичь квазиоптического уровня. Качество и стабильность каолинового гомогенизированного микропорошка являются основными факторами, влияющими на процесс вытягивания печного стекловолокна, а бесщелочное печное стекловолочно предъявляет строгие требования к качеству каолинового гомогенизированного микропорошка.

На рисунке 1 представлена диаграмма сфер применения каолина.

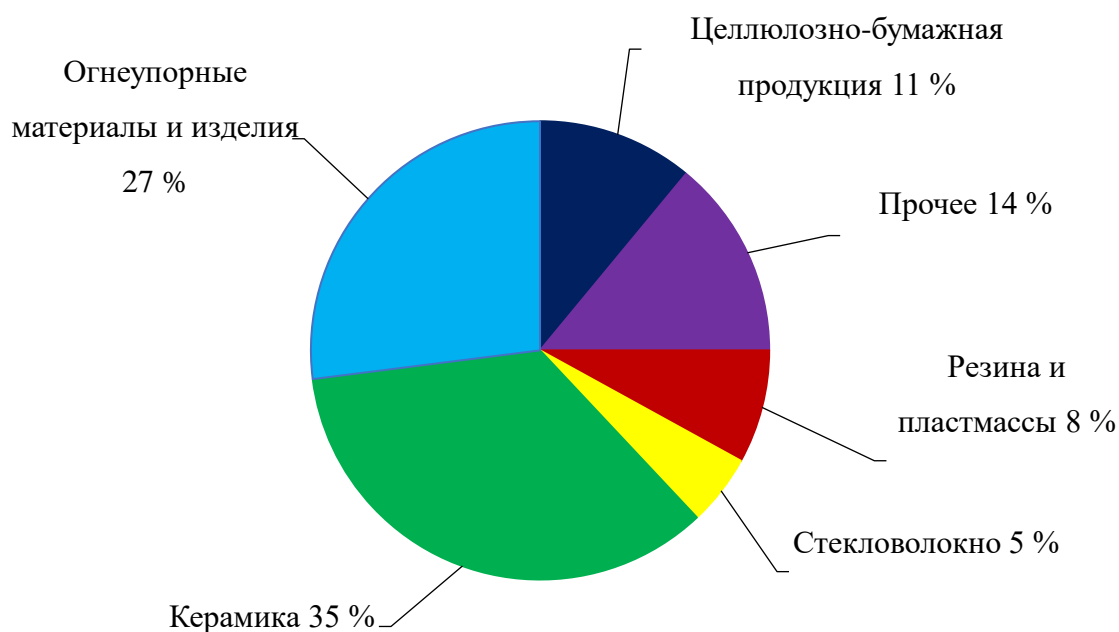


Рисунок 1 – Диаграмма сфер применения каолина

## 2. Свойства каолинов

Основной минерал в каолинах – каолинит, который образуется в результате выветривания или гидротермально-метасоматического изменения алюмосиликатных пород разного возраста и геологических формаций. Все физико-химические свойства каолинов определяются их происхождением [6].

В основе материнской породы каолинов лежат биотито-плагиоклазовые гнейсы, реже – граниты биотитовые, двуслюдяные и их мигматиты, среди которых находятся тела и жилы пегматитов. Интенсивнее всего процесс разрушения и преобразования протекает в зоне промежуточных продуктов выветривания (разложение плагиоклаза с выносом Са и выщелачивание биотита с выносом К). На основании этого происходит перестройка структуры минералов в структуру каолинита, который содержится в количестве 30–50 %. Каолинит в промежуточной фазе представляет собой неупорядоченную структуру с кристаллами псевдогексагональной формы размером от 0,5 до 2,0–2,5 мкм.

В зоне устойчивых продуктов выветривания процессы преобразования уже окончены, а содержание каолинита колеблется в пределах 50–80 %. Его структура более упорядочена, а размеры порядком меньше: от 0,3–0,5 до 1,5 мкм [7].

Существуют первичный и вторичный каолин. Первичный получается проведением процесса выветривания гранита и сланца или осадков глины (кварца). Такие каолины хорошо передают структуру той каменной породы, из которой произведены. Вторичный каолин (каолиновая глина) является результатом обогащения естественным путем первичного каолина, который является каолинитом с добавлением малого количества кварца и иных минеральных веществ. Промышленное производство применяет каолиновые концентраты, которые получают обогащением природных первичных каолинов [6].

На рисунке 2 изображена слоистая структура каолинита. Химический состав каолинов является функцией их минерального состава. Первичные каолины характеризуются меняющимися количествами  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вследствие непостоянства содержания в них каолинита и кварца по глубине залегания и площади распространения каолинизированных пород. Прочие примеси (в виде слюды, полевых шпатов, лимонита и других минералов), не имеют решающего значения для оценки химического состава каолинов.

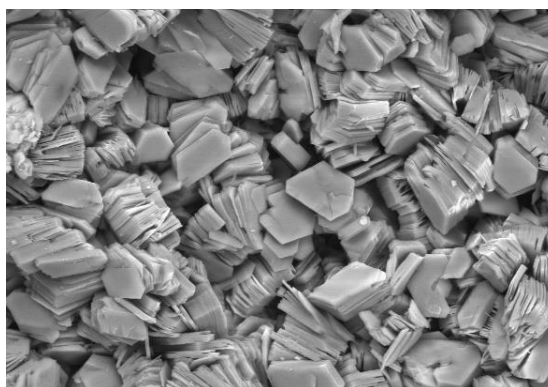


Рисунок 2 – Структура каолинита

Количество и характер минеральных примесей зависят от состава и текстуры коренной породы и степени ее разложения. Физико-технические свойства каолинов зависят также от условий их образования и накопления. Первичные каолины представляют собой низкопластичные («тощие») глинистые породы, почти не обладающие связностью. После обогащения каолинов эти свойства несколько улучшаются. Чешуйчатый характер каолинитовых частиц обуславливает зыбкие свойства каолинов, поэтому применение их в керамике и огнеупорах требует добавки высокопластичных глин, выполняющих роль связки.

Пластичность и связующая способность переотложенных каолинов значительно выше, чем у первичных, обогащенных. По этим свойствам вторичные каолины мало отличаются от пластичных глин.

Огнеупорность каолинов, за исключением сильно ожеженных разновидностей, окрашенных оксидами железа в темно-желтые, бурые, красновато-бурые цвета, характеризуется интервалами 1700–1780 °С, причем первичные приближаются к нижним, а вторичные и обогащенные – верхним предельным температурам плавления. На основании вышеизложенного следует отметить, что все свойства взаимосвязаны и определяют ту или иную область применения каолинов.

## 2.1. Химический состав

Химический состав каолинов является функцией их минерального состава. Первичные каолины характеризуются меняющимися количествами  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вследствие непостоянства содержания в них каолинита и кварца по глубине залегания и площади распространения каолинизированных пород.

Прочие примеси (в виде слюды, полевых шпатов, лимонита и других минералов), хотя и влияют на общее содержание щелочей, щелочных земель и оксида железа, не имеют решающего значения для оценки химического состава каолинов. Химический состав каолина на различных месторождениях колеблется в широком диапазоне (табл. 1).

Таблица 1 – Химический состав каолинов

Оксид	Массовая доля оксидов, %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	13 – 35
$\text{SiO}_2$	47 – 78
$\text{TiO}_2$	Не более 0,8
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Не более 1,1
$\text{MgO}$	Не более 0,3
$\text{CaO}$	Не более 0,4
$\text{K}_2\text{O}$	Не более 1,0
$\text{Na}_2\text{O}$	Не более 0,2
$\text{SO}_3$	Не более 0,15
$\text{P}_2\text{O}_5$	Не более 0,1
ПМПШ	Не более 14,0

## 2.2. Минеральный состав

Средний минеральный состав каолинов имеет следующий вид:

- Каолинит – 84,0 %;
- Кварц – 8,0 %;
- Полевой шпат – 1,0 %;
- Гидрослюда – 7,0 %;
- Серицит – следы [8].

## 2.3. Структура каолинита

Каолинит представляет собой двухслойную глину. Каждый слой ТО состоит из тетраэдрического слоя (Т – каждый ион кремния окружен четырьмя ионами кислорода), состоящего из ионов кремния и кислорода, связанных с октаэдрическим слоем (О – каждый ион алюминия окружен шестью кислородными или гидроксильными ионами), состоящим из кислорода, алюминия и гидроксильных ионов. В результате между слоями существует сильная водородная связь, которая препятствует разбуханию решетки. Изоморфные замещения незначительны или вообще отсутствуют, а на основных поверхностях адсорбируется очень мало катионов, либо такой адсорбции вообще не происходит (рис. 3–6).

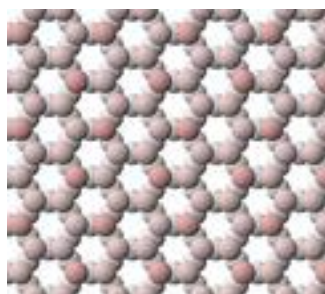


Рисунок 3 – Вид структуры тетраэдрического (Т) листа каолинита

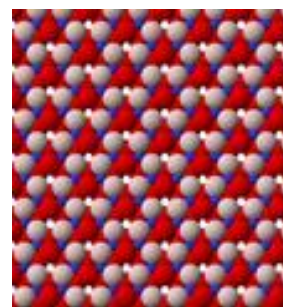


Рисунок 4 – Вид структуры октаэдрического (О) листа каолинита

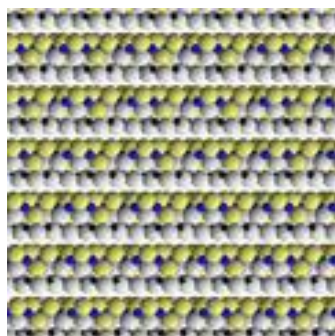


Рисунок 5 – Кристаллическая структура каолинита, просматриваемая вдоль слоев

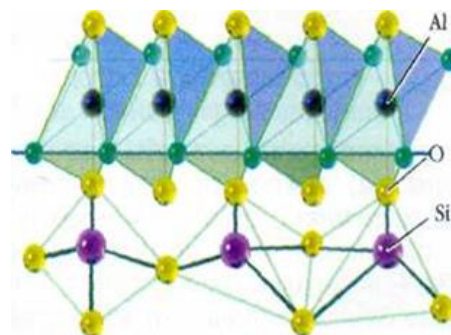


Рисунок 6 – Структура каолинита

Слой каолинита не имеет суммарного электрического заряда, и поэтому между слоями нет крупных катионов (таких как Ca, Na или K), как в случае с большинством других глинистых минералов. Это объясняет относительно низкую ионообменную способность каолинита. Тесная водородная связь между слоями также препятствует проникновению молекул воды между слоями, что объясняет ненабухающий характер каолинита [9].

При увлажнении крошечные пластинообразные кристаллы каолинита покрываются слоем молекул воды, которые заставляют кристаллы прилипать друг к другу и придают каолиновой глине ее связность. Связи достаточно слабые, чтобы пластины могли проскальзывать друг мимо друга при формовании глины, но достаточно прочные, чтобы удерживать пластины на месте и позволять формованной глине сохранять свою форму. При сушке глины удаляется большая часть молекул воды, и пластины непосредственно связываются друг с другом водородными связями, так что высушенная глина становится жесткой, но все еще хрупкой. Ширина кристаллов изменяется от 0,3 до 4 мкм, а толщина от 0,05 до 2 мкм [10].

#### 2.4. Разжижение каолинов под действием электролитов

Разжижаемость – это свойство глин и каолинов образовывать при добавлении воды подвижные устойчивые суспензии. Количество воды,

необходимой для разжижения, определяется минералогическим составом и регулируется добавлением электролитов.

Разжижение шликеров при обогащении каолинов позволяет интенсифицировать процесс, снизить расход воды, более полно выделить механические примеси из первичного каолина. При формовании керамических изделий литьем шликеров в гипсовые формы разжижение ускоряет процесс формования, увеличивает обрачиваемость гипсовых форм, устраняет расслоение массы.

Электролиты вводят в керамические суспензии в небольших количествах 0,02–0,50 %. Их назначение – при минимальном содержании воды повысить текучесть шликера. В качестве электролитов используют вещества, легко диссоциирующие в воде:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и др.

Глинистые минералы обладают свойствами сорбировать некоторые катионы и анионы и превращать их в обменные. Адсорбция катионов глинистыми минералами обусловлена наличием нескомпенсированных зарядов, возникающих в результате нарушения связей на поверхности частиц при диспергировании, а также изоморфного замещения алюминия и кремния ионами более низкой валентности. В глинистых минералах обычными обменными катионами являются:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ .

При взаимодействии с водой некоторая часть обменных катионов удаляется с поверхности глинистой частицы в результате диссоциации. Так как поверхность частицы имеет избыточный отрицательный заряд, дипольные молекулы воды, ориентируясь положительным концом в направлении этого заряда, образуют на поверхности мономолекулярную оболочку из прочносвязанной воды. Помимо этой оболочки силовое поле частицы удерживает на ее поверхности еще некоторое количество воды, но уже с меньшей силой. Эти молекулы воды имеют некоторую (увеличивающуюся от поверхности к периферийным слоям частицы) свободу перемещения. Они образуют диффузный слой, в котором вода является

рыхлосвязанной. За диффузной оболочкой располагается слой разжижающей (свободной) воды. В результате электрохимического взаимодействия воды с поверхностью глинистой частицы образуется двойной электрический слой (рис. 7).

Отрицательные заряды внутренней обкладки полностью не компенсируются положительными ионами, расположенными в непосредственно прилегающей к ней части внешней обкладки. Полная компенсация происходит за счет ионов в подвижном диффузном слое внешней обкладки.

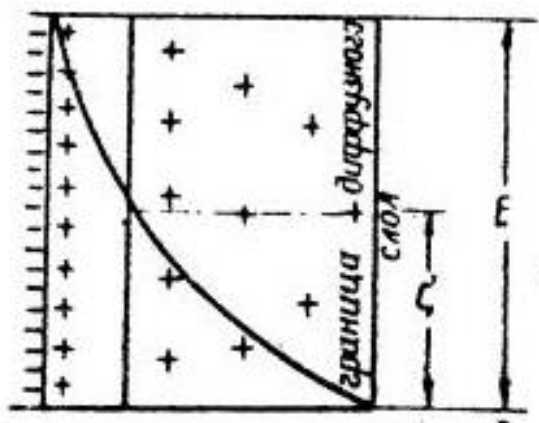


Рисунок 7 – Схема двойного электрического слоя и график падения потенциала

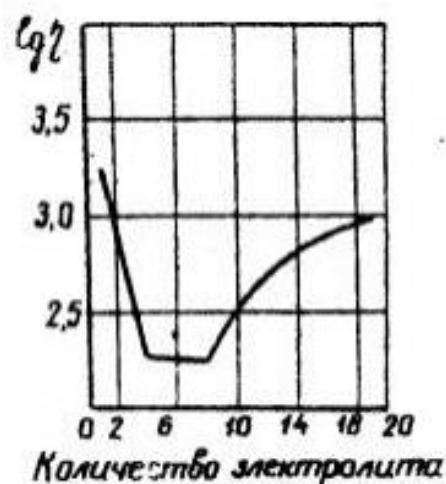


Рисунок 8 – Разжижение каолина под действием электролита

При таком строении двойного электрического слоя, когда часть противоионов расположена в диффузном слое, имеются два потенциала на границе фаз: полный (падение потенциала во всем двойном слое) и электрокинетический (потенциал определяет падение потенциала в диффузной части двойного слоя).

Разжижаемость глинистых суспензий сопровождается снижением вязкости. Так как связанная вода перемещается вместе с частицей, она включена в ее объем и увеличивает эффективный объем твердой фазы в

суспензии. При уменьшении количества связанной воды уменьшается вязкость. Следовательно, суть разжижения глин электролитами состоит в том, чтобы перевести определенное количество рыхлосвязанной воды из диффузного слоя в слой разжижающей воды.

Количество электролита, необходимое для разжижения глинистого шликера, обычно не превышает емкости катионного поглощения. На рис. 8 приведена кривая изменения вязкости каолина под действием электролита.

Электролит оказывает разжижающее действие на глинистое вещество при определенной концентрации. Оптимальная его концентрация соответствует максимальному изменению вязкости.

Повышение концентрации электролита сверх оптимальной сопровождается дальнейшим сокращением толщины диффузного слоя. При этом значительное число катионов, находящихся в непосредственной близости от поверхности частицы, почти полностью нейтрализует ее отрицательный заряд. Такие частицы со слабо развитыми гидратными оболочками при столкновении слипаются и образуют агрегаты, которые геометрически захватывают воду; вязкость суспензии возрастает, происходит загустевание [11].

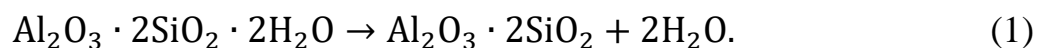
## 2.5. Поведение при нагревании

Каолинит и другие глинистые минералы при нагревании претерпевают наиболее сложные изменения, характеризующиеся термическими эффектами на дифференциальной кривой комплексной термограммы (рис. 9). Экзотермические процессы сопровождаются выделением теплоты и фиксируются на дифференциальной кривой 2 положительными пиками. Эндотермические процессы сопровождаются поглощением теплоты, что отмечено на кривой «провалами» – отрицательными пиками. Кроме дифференциальной кривой на рисунке 9 располагаются кривые температуры нагревания печной среды 1, изменения объемов 3 и массы образца 4.

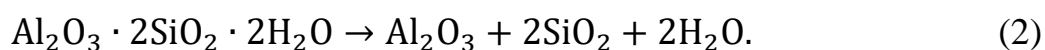
Первый, слабо выраженный эндотермический эффект характеризует удаление свободной воды. Хотя изделия, поступающие на обжиг, имеют незначительную влажность (1–4 %), интенсивное удаление ее может вызвать появление трещин. При быстром нагревании удаление влаги происходит при более высоких, чем обычно, температурах – 140–160 °С, что может привести к разрушению изделий.

Химически связанная вода удаляется в интервале 450–850 °С в зависимости от природы глинистых минералов, их структуры и скорости нагрева. Основное количество (12 из 13 %) химически связанной воды удаляется при температуре около 610 °С, если длительность нагрева составляет не менее 10–12 мин. При скоростном нагреве удаление остатков (менее 1 %) воды заканчивается при 900–1000 °С. Удаление химически связанной воды сопровождается четко выраженным эндотермическим эффектом. Разрушаются молекулы каолинита, перестраивается кристаллическая решетка и ослабляется химическая связь между  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  в каолиновом остатке. Удаление химически связанной воды сопровождается потерей массы и незначительной усадкой материала, что фиксируется на соответствующих кривых.

Процесс дегидратации каолинита протекает с образованием метакаолинита по реакции



После обезвоживания в каолиновом остатке сохраняются некоторая степень кристалличности и следы воды, удаляемой при более высокой температуре. Большинство исследователей рассматривают метакаолинит как промежуточную фазу при переходе каолинита в муллит в процессе нагревания. Другие исследователи высказывают мнение, что продуктом дегидратации молекулы каолинита являются свободные оксиды по реакции:



Процесс дегидратации следует рассматривать как кристаллохимический процесс изменения двухслойной решетки каолинита с поглощением значительного количества теплоты, фиксируемого на кривой эндотермическим эффектом. Первый экзотермический эффект в интервале 900–1050 °С (на кривой 2 при 1045 °С) объясняется перестройкой кристаллической решетки остатка каолинита, возможным распадом метакаолинита на свободные оксиды, разрывом связей между кремнекислородными тетраэдрами и частичным повышением координационного числа ионов Al<sub>4</sub>–Al<sub>6</sub>; образованием изоморфного глинозема γ-глинозема и его интенсивной кристаллизацией.

Второй и третий экзотермические эффекты соответственно при 1150–1300 °С и 1210–1320 °С связаны с образованием муллита и кристобалита, а возможно и с кристаллизацией кристобалита из аморфного кремнезема – продукта распада каолинита, хотя последнее мало вероятно из-за высокой растворимости аморфного кремнезема в силикатном расплаве. На кривой эти эффекты не отражены, хотя хорошо фиксируются на кривой изменения объема [12].

Муллит образуется из продуктов дегидратации каолинита – свободных оксидов  $3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и метакаолинита  $3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 4\text{SiO}_2$ . Муллит является наиболее термодинамически устойчивой формой соединения, в которой ионы алюминия частично находятся в четвертной, частично в шестерной координации [13].

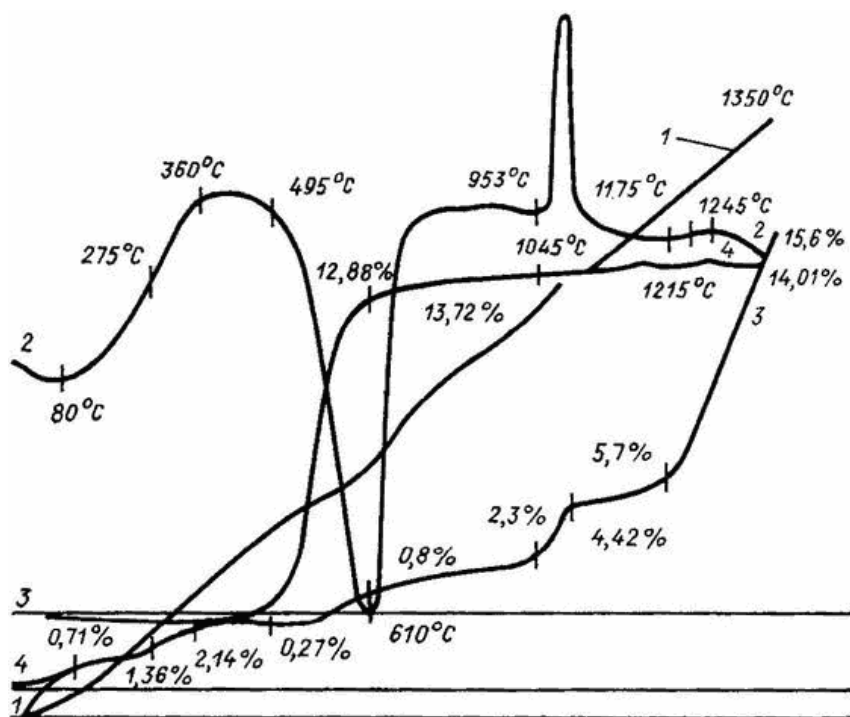


Рисунок 9 – Комплексная термограмма отмученного каолина:

1 – температурная кривая нагрева; 2 – дифференциальная температурная кривая; 3 – дилатометрическая кривая; 4 – кривая изменения массы

## 2.6. Отношение к спеканию

Спекаемость – способность глин уплотняться при обжиге с образованием твердого камнеподобного черепка. Она характеризуется степенью и интервалом спекания.

Степень спекания контролируют значением водопоглощения и плотности керамического черепка. В зависимости от степени спекания каолиновое сырье подразделяют на сильноспекающееся (получается черепок без признаков пережога с водопоглощением 2–5 %) и неспекающееся (черепок с водопоглощением 5 % и менее без признаков пережога не получается). Признаками пережога являются деформация образца, видимое вспучивание или снижение его общей плотности более 0,05–10 г/см<sup>3</sup>. Указанные значения водопоглощения должны сохраняться не менее чем в двух температурных точках с интервалом 50 °С.

Спекание каолинов может происходить при разных температурах. Если температура спекания глины ниже 1100 °С, их называют глинами низкотемпературного спекания, 1100–1300 °С – среднетемпературного спекания, более 1300 °С – высокотемпературного спекания. Спекоспособность глины характеризуется интервалом спекания. Интервал спекания характеризуется разностью между температурой начала пережога (деформации) глины и температурой начала спекания, при которой начинается интенсивное уплотнение материала. Наименьший интервал спекания (примерно 50–100 °С) у легкоплавких глин, наибольший (до 400 °С) – у огнеупорных.

При нагревании каолинового сырья до 110 °С происходит удаление гигроскопической воды (воздушная усадка). Повышение температуры до 500–600 °С вызывает удаление химически связанной воды, что, в свою очередь, приводит к потере глиной пластичности. Дальнейшее повышение температуры приводит к удалению некоторых примесей глины, в основном органических. Примеси карбонатов и пирита  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  разлагаются с выделением углекислого газа  $\text{CO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  соответственно, а углерод и сера выгорают.

При нагревании до 650–700 °С (низкотемпературное кальцинирование) получается аморфный метакаолин. Удельный вес каолина падает во время процесса от 2,58 до 2,50, в то время как твердость и пористость, а, следовательно, яркость и белизна уменьшаются, светорассеяние и маслоспособность возрастают.

При дальнейшем нагревании метакаолин переходит (при температуре 925–950 °С) в алюмо-кремневую шпинель, которая при повышении температуры выше превращается в муллит с примесью кристобалита.

При температуре выше 1000 °С выделившиеся в процессе нагревания оксиды  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  взаимодействуют с кремнеземом  $\text{SiO}_2$  и образуют эвтектики и легкоплавкие силикаты, плавление которых вызывает размягчение и спекание глины. Частицы легкоплавких примесей расплавляются, происходит уплотнение глинистого черепка и повышение его

прочности – период «начального спекания». При этих температурах происходит выделение гидратной воды из каолинита [14].

Полностью кальцинированный каолин с максимум яркости и светорассеяния получают при нагреве до 1000–1150 °С. Это достаточная температура для полного разрушения аморфной структуры, но без минералогической трансформации в муллит, при этом удельный вес увеличивается до 2,6–2,7, твердость по Моосу составляет 6–7.

При дальнейшем повышении температуры происходит расплавление легкоплавких примесей и образование жидкой фазы-расплава, который заполняет поры и стягивает частицы основного вещества, вызывая уплотнение и «огневую усадку». Максимальное уплотнение характеризует полное спекание. Более полное спекание дает большую прочность и находится в прямой зависимости от количества жидкой фазы.

Спекшимся считается черепок, который поглощает воды не более 5 % от массы образца. Температура спекания зависит от продолжительности нагревания. Повышение температуры вызывает увеличение количества жидкой фазы и снижение вязкости, размягчение материала и деформацию образца, а также вспучивание (газы в порах). С повышением температуры глина размягчается и постепенно плавится, не имея определенную температуру плавления. Таким образом, оптимальная температура спекания для каолинов разная и зависит от их минерального и химического состава [15].

## 2.7. Огнеупорность

Огнеупорность – способность глин противостоять воздействию высоких температур не расплавляясь. Огнеупорность глин зависит от химического состава. Тонкодисперсный  $Al_2O_3$  понижает, а крупнозернистый  $Al_2O_3$  повышает огнеупорность глин.

Соли щелочных металлов (натрия, калия) резко понижают огнеупорность глин и служат наиболее сильными плавнями, оксиды щелочно-земельных металлов также снижают огнеупорность глин, но их действие проявляется при более высоких температурах. По показателю огнеупорности глинистое сырье делят на три группы: огнеупорные (1580 °С и выше), тугоплавкие (1350–1580 °С) и легкоплавкие (менее 1350 °С).

Огнеупорность каолинов, за исключением сильно ожелезненных разновидностей, окрашенных оксидами железа в темно-желтые, бурые, красновато-бурые цвета, характеризуется интервалами 1700–1780 °С, причем первичные приближаются к нижним, а вторичные и обогащенные – верхним предельным температурам плавления.

Почти все каолины являются высокоспекающимся огнеупорным сырьем (спекаются в интервале 1450–1500 °С). Поэтому шамотные и полукислые огнеупорные изделия, вырабатываемые из каолинов, требуют более высокой температуры обжига, чем изделия из глин.

При более высоких температурах обжигу подвергают и каолиновый шамот (1750–1800 °С). Высокий обжиг обеспечивает необходимое уплотнение (спекание) черепка; во время спекания происходят все фазовые преобразования, определяющие в конечном счете свойства готового продукта [14].

## 2.8. Белизна

Белизна каолина определяется в соответствие с ГОСТ 16680–79 и характеризуется содержанием в нем красящих примесей – парамагнитных оксидов железа  $Fe_2O_3$  и титана  $TiO_2$ . Оксиды железа и титана присутствуют в каолине либо в рассеянном мелкодисперсном состоянии, либо в виде включений в частицы каолинита. И если оксиды железа имеют определяющее влияние на белизну каолина, то оксиды титана совместно с оксидами железа придают нежелательные оттенки (серый, желтый)

обожженным фарфоровым изделиям. Таким образом, удаляя красящие оксиды из каолина, мы повышаем его белизну. Средняя величина белизны варьируется от 65 до 80 %.

Метод определения белизны основан на измерении коэффициента отражения поверхности испытуемого образца. За белизну каолина принимают коэффициент отражения поверхности в синей области спектра при эффективной длине волны 457 нм, измеренный по отношению к коэффициенту отражения абсолютного отражателя, принимаемому за 100 % [16].

## 2.9. Способы обогащения

Обогащение каолинового сырья способствует однородности состава и стабильности технологических свойств материала, повышению качества изделий, повышению производительности оборудования. Процесс обогащения сырья сводится к отделению от основного глинистого минерала – каолинита более крупнозернистой фракции примесей и красящих оксидов. В необогащенном сырье содержание каолинита не более 45 % [17].

При мокром способе измельченный каолин распускают в мешалках в воде при добавлении электролитов. Электролиты интенсифицируют процесс обогащения, способствуют повышению плотности каолиновой суспензии при одновременном снижении расхода воды в 4–5 раз, улучшают условия отделения каолиновых частиц от примесей. Происходит осаждение песка и других каменистых примесей. Из мешалок суспензию сливают в чаны через спускной кран, расположенный выше дна мешалки с учетом высоты осадка каменистых тяжелых частиц. В чаны добавляют коагуляторы (известковое молоко, полиакриламид и др.) для укрупнения каолиновых частиц. Из чанов суспензию подают насосами в камерные фильтр-прессы, в которых происходит частичное обезвоживание суспензии (при давлении 1 МПа и времени фильтрации 50 мин). Далее коржи измельчают и направляют в

сушильный барабан. Температура теплоносителя на входе в сушильный барабан 800–900 °С, на выходе – 100–150 °С. Высушенный каолин тарируют в мешки и отправляют на склад готовой продукции. Мокрый способ обогащения каолина применяют на Просьяновском, Глуховецком и Кыштымском обогатительных комбинатах.

Основной недостаток этого способа при использовании в качестве коагулятора известкового молока – трудность получения каолина со стабильными свойствами, из-за чего может произойти ухудшение литейных свойств шликера и формовочных свойств масс.

При сухом способе каолин-сырец проходит сушку в сушильном барабане при температуре 800–850 °С в течение 40–45 мин до остаточной влажности 0,7–0,8 %. Высушенный каолин подвергают тонкому помолу в центрифугальных мельницах, а затем пропускают его через воздушные сепараторы и циклоны. Фракции размером менее 0,3 мм уносятся из мельницы воздушным потоком, более крупные частицы удаляются через разгрузочное отверстие. Тонину помола регулируют скоростью воздушного потока. Очистка воздушного потока от мельчайших частиц, не улавливаемых в сепараторах, проходит в рукавных, электрических фильтрах, электрических и пылесадительных камерах.

Сухой способ обогащения каолина обеспечивает извлечение 80–82 % ценных фракций из сырого каолина. Его используют при обогащении каолинов и глин, содержащих крупнозернистые примеси. Этот способ обогащения применяют на Просьяновском обогатительном комбинате.

Сухой способ обогащения каолинов проще мокрого. Однако к недостаткам этого способа следует отнести снижение качества каолина за счет удаления из него наиболее ценной тонкой фракции, которую не удастся уловить при воздушной классификации. В результате этого снижается пластичность и связующая способность глинистых материалов.

Качество будущих изделий зависит от способа обогащения сырьевых материалов и от соблюдения технологии обогащения. Так, добавление в

каолиновую суспензию коагулянтов приводит к укрупнению и осаждению глинистых частиц, но одновременно может вызвать и нежелательные явления, отмечаемые в заводской практике, например, способствует образованию пробок в шликеропроводах и недоливу изделий при шликерном литье.

Комбинированный способ обогащения глинистого сырья сочетает сухой способ обогащения с дополнительной обработкой отходов (хвостов) мокрой классификацией.

Ультразвуковой метод обогащения каолина основан на физическом воздействии упругих колебаний звуковой волны на каолиновую суспензию, разрушающем ее структурные связи, что способствует осаждению кварцевого песка из суспензий каолина. Эффективность обогащения при этом способе повышается при совмещении его с химическим обогащением, обеспечивающим удаление части красящих веществ.

Электрофоретический способ обогащения каолинов состоит в том, что в каолиновую суспензию плотностью 1,17–1,25 г/см<sup>3</sup> вводят определенное количество электролита – жидкого стекла (0,1–0,2 % по Na<sub>2</sub>O) – и пропускают через нее постоянный ток напряжением 75–100 В, плотностью около 0,01–0,02 А/см<sup>2</sup>. Глинистые частицы, несущие отрицательный заряд, притягиваются анодом. Частицы примесей, не имеющие заряда или несущие положительный заряд, частично осаждаются на катоде, а основная масса уносится с обработанной суспензией. Этот способ позволяет наиболее полно извлекать глинистую часть, а расход электроэнергии относительно небольшой – до 40 кВт·ч на 1 т обогащенного каолина и около 0,8 м<sup>3</sup> воды.

Обогащенный таким способом каолин отличается высоким содержанием глинистого вещества до 96–98 %, чистотой и однородностью. Способ особенно эффективен, если в сырье в значительном количестве присутствуют примеси кварца с размером частиц 0,2 мм, плохо отделяемые при обогащении другими способами. Недостаток электрофоретического

способа обогащения каолина – высокая влажность конечного продукта – 36–38 %, а также недостаточная производительность установки – 150–200 кг/ч.

Химическое обогащение (отбеливание) каолинов производится тремя способами: сублимация активными газами железа при высокой температуре, перевод оксидов железа в магнитную форму с последующей магнитной сепарацией, активация кислотами и их солями каолина при различных температурах и давлении. Наиболее перспективны способы, основанные на восстановлении в каолине  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  с последующим растворением соединений в слабых кислотах [18].

Метод гравитации в основном использует разность плотностей между минералом пустой породы и каолином для удаления примесей высокой плотности из легких органических веществ, кварца, полевого шпата и элементов, содержащих железо, титан и марганец, чтобы уменьшить влияние примесей на белизну. Центробежные концентраторы обычно используются для удаления примесей высокой плотности. Гидроциклонная группа также может быть использована для завершения промывки и отделения каолина в процессе сортировки, что позволяет не только достичь цели промывки и сортировки, но также удалить некоторые примеси, что имеет хорошую ценность для применения.

Однако получить качественные каолиновые продукты методом повторного разделения трудно, и конечные квалифицированные продукты должны быть получены с помощью магнитного разделения, флотации и других методов.

Почти все каолиновые руды содержат небольшое количество железной руды, обычно 0,5–3 %, в основном магнетит, ильменит, сидерит, пирит и другие красящие примеси. Магнитное разделение главным образом использует магнитную разницу между минералом пустой породы и каолином для удаления этих цветных примесей.

Для магнетита, ильменита и других сильных магнитных минералов или железных опилок, смешанных в процессе обогащения, использование метода

магнитного разделения для отделения каолина является более эффективным. Для слабых магнитных минералов существует два основных метода: один – обжаривать, превращать его в минералы с сильным магнитным оксидом железа, затем проводить магнитное разделение; другой способ заключается в использовании метода магнитного разделения с высоким градиентом магнитного поля для отделения каолина. Поскольку магнитная сепарация не требует использования химических агентов, окружающая среда не вызовет загрязнения, поэтому в процессе обогащения неметаллических минералов более широко используется. Метод магнитной сепарации эффективно решил проблему эксплуатации и утилизации низкосортного каолина, который не имеет коммерческой ценности из-за высокого содержания железной руды [19].

Метод флотации в основном использует физические и химические различия между минералами пустой породы и каолином для обогащения необработанной каолиновой руды с большим количеством примесей и меньшей белизны, а также для удаления примесей, содержащих железо, титан и углерод, с тем чтобы реализовать всестороннее использование низкосортных руд.

Каолиновые руды являются типичным глинистым минералом. Такие примеси, как железо и титан, часто внедряются в частицы каолина, поэтому необработанная руда должна быть измельчена до определенной степени измельчения. Каолинитный широко используемый метод флотации для способа флотации ультрадисперсных частиц, способа флотации с двойным флюидным слоем и способа селективной флокуляции и т.д.

Флотация может эффективно повысить белизну каолина, в то время как недостатком является то, что ему нужны химические реагенты и они стоят дорого, что может легко вызвать загрязнение.

Общие недостатки этих и других методов химического обогащения каолинов: значительная сложность, необходимость применения специального оборудования, многократные промывки с последующим

обезвоживанием, некоторое снижение качества за счет взаимодействия каолина с реагентами при повышенных температурах. Это ограничивает применение методов химического обогащения в промышленности [18].

## 2.10. Синтез каолинитов

При высоких температурах. В основе гидротермального метода получения неорганических соединений лежит способность водных растворов при высокой температуре (100–1000 °С) и высоком давлении (1–100 МПа) растворять трудно- или нерастворимые при обычных условиях неорганические вещества, такие как оксиды, силикаты, германаты, фосфаты, сульфиды и др.

Преимуществом направленного гидротермального метода является то, что представляется возможным управление химическим составом, морфологией, размером частиц и текстурными характеристиками получаемых веществ. Также, еще на этапе синтеза можно применять различные подходы, направленные на модификацию данных объектов для улучшения или придания им новых свойств, например, за счет допирования различными наночастицами.

Реакторы, используемые для проведения гидротермальных реакций, должны быть инертными к воздействию кислот и щелочей, а также выдерживать высокое давление и температуру в докритических или сверхкритических условиях растворителя.

Гидротермальные реакторы, в которых давление создается за счет расширения жидкости или газа при нагревании, принято называть автоклавами. Перед синтезом в автоклав загружаются исходные реагенты, так называемая шихта – механическая смесь химических реактивов или специально приготовленная паста, суспензия, гель и т.д. Гель обладает высокой реакционной способностью, однородностью и отсутствием каких-либо кристаллических структур. Для шихты сложного состава гель можно

приготовить путем осаждения каждого компонента в отдельности. Состав гелей рассчитывается исходя из идеальной формулы конечных продуктов [20].

Гидротермальный синтез – наиболее распространенный способ получения слоистых алюмосиликатов. В качестве прекурсоров применяют высушенные гели определенных составов. Для приготовления гидрогелей смешиваются следующие реагенты: растворы солей металлов Fe, Mg или Al, источник кремния и минерализующий агент (например,  $\text{OH}^-$ ). Или второй вариант: солевой раствор, содержащий Fe, Mg и/или Al (раствор А), и раствор, содержащий Si и  $\text{OH}^-$  (раствор В), смешиваются отдельно. Затем раствор В медленно добавляют к раствору А. После добавления всех соединений происходит осаждение твердой фазы в виде геля. После приготовления геля при необходимости проводится промывание, высушивание или прокаливание осадка.

В качестве источника кремния для синтеза глинистых минералов 1:1 и 2:1 используют тетраэтоксисилан (ТЕОС)  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  и силикаты натрия ( $\text{Na}_2\text{xSiO}_2 + \text{x}$ ) в связи с их высокой растворимостью в воде. Преимуществом силиката натрия является возможность добавления сразу двух элементов – Na и Si, однако, если требуется варьировать соотношение Na/Si, использование ТЕОС будет наиболее предпочтительным. Этанол, побочный продукт, образующийся после гидролиза ТЕОС, легко удаляется промыванием или нагреванием. При получении однофазных продуктов с заданными характеристиками в лабораторных условиях могут возникать значительные трудности, поскольку гидротермальный синтез является многофакторным процессом [21].

Было проведено множество исследований по синтезу каолинита и механизму его образования в гидротермальных условиях. Обычно каолинит синтезировался из аморфного геля, минералов и т. д. при температуре более 200 °С. Использовались алюмосиликатные гели, полученные методом соосаждения. Источниками кремния и алюминия служили

тетраэтилортосиликат (ТЕО-Si) и триизопророксид алюминия (Al-TIP). Гидротермальная обработка проводилась при температурах 150, 175, 200, 225 и 250 °С в течение 0,5–60 дней. Предложенный метод синтеза позволил получить продукт с 65 % выходом каолинита (согласно данным СЭМ, образцы состояли из остатков геля, сферических частиц и кластеров других кристаллов), при этом, чем выше была температура, продолжительность синтеза и количество алюминия в исходном геле, тем выше была степень кристалличности и упорядоченности. На рентгенограммах не было выявлено характеристических пиков галлуазита. Кроме того, в ИК-спектрах присутствовали характерные колебания каолинита, в частности, валентные колебания гидроксила (3–4 полосы при 3700–3600 см<sup>-1</sup>).

Также было проведено изучение превращения аморфного геля в сферические агрегаты каолинита при температуре 225 °С. Микрофотографии, полученные методом ПЭМ, показали, что сферический каолинит образуется непосредственно внутри геля. В начале происходит преобразование геля в аморфные псевдосферические домены, а затем домены трансформируются в сферы каолинита. Сферические частицы состояли из радиально расположенных секторов, интерпретация трехмерной наноструктуры сфер была затруднена.

Дальнейшая гидротермальная обработка привела к исчезновению сфер, что, вероятно, связано с преимущественным растворением либо наличием областей высокого напряжения около изогнутых слоев или некристаллического материала, заполняющего границы кристаллов. Растворение приводит к дезагрегации сфер и позволяет пластинчатым кристаллам продолжать рост [22].

Важную роль в синтезе каолинита играет рН реакционной среды. Проведен гидротермальный синтез каолинита с варьированием рН, при температуре 250 °С в течение 36 ч при постоянном перемешивании. В качестве исходных материалов использовали силикагель и аморфный

$\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , для достижения определенного значения pH добавляли HCl и KOH.

По результатам рентгеноструктурного анализа, каолинит с хорошей кристалличностью был синтезирован в диапазоне pH от 2 до 6, однако с примесью бемита и аморфной фазы. При pH выше 9 образовывалось практически рентгеноаморфное соединение. С учетом полученных результатов дополнительно было проведено исследование по влиянию времени гидротермальной обработки (от 2 до 36 ч.) на скорость кристаллизации и морфологию при  $\text{pH} = 2$ . Полученные данные свидетельствовали о том, что процесс образования каолинита в кислых условиях состоял из трех последовательных стадий. На первом этапе происходила ионизация аморфного  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и последующая кристаллизация бемита. Изначально  $\text{Al}(\text{OH})_3$  превращался в бемит в течение 2 часов, так как кислая среда, по-видимому, способствовала его образованию. Затем бемит непрерывно адсорбировал  $\text{Si}^{4+}$  и постепенно превращался в неупорядоченный бемит. Структура бемита не менялась до тех пор, пока соотношение  $\text{Al}/\text{Si}$  неупорядоченного бемита оставалось  $< 1,0$ . Неупорядоченный бемит имел речную морфологию.

На втором этапе преобладали бемит и каолинит. Химический состав алюмосиликата приблизился к стехиометрии  $\text{Al}/\text{Si} = 1,0$  вместе со структурным превращением в каолинит. Каолинит стал стабильным через 10 часов времени реакции, в то время как его кристалличность возрастала с увеличением времени реакции, и он стал чешуйчатым. На заключительном этапе морфология каолинита изменилась с чешуйчатой на полигональную.

Таким образом, предполагается, что пластинчатый каолинит может кристаллизоваться либо на основе листовой структуры бемита во время промежуточной степени пересыщения или образовываться при трансформации метастабильной фазы. Иным образом гексагональные кристаллы могут быть осаждены в растворе под влиянием температуры и состава исходного материала [23].

Сообщалось, что решетчатые или удлиненные кристаллы образуются при температурах менее 200 °С и соотношении Si/Al = 1,0, тогда как пластинчатые кристаллы в основном при температурах > 200 °С в гелях, богатых Si или Al. Химический состав раствора является одним из наиболее важных факторов в механизме роста кристаллов из-за необходимости стабилизации Al в октаэдрической координации и обеспечения возможности образования связей Si-O-VIAl. Это было достигнуто за счет снижения pH или использования Al-комплексообразующих агентов.

При низких температурах. Из-за наблюдаемых очень медленных скоростей кристаллизации каолинита из раствора при комнатной температуре Фрипиат и Хербийон постулировали существование высоких энергий активации при низкотемпературном зарождении каолинита.

При высоких температурах равновесные термодинамические модели кажутся удовлетворительными для описания растворения и зарождения каолинита, поскольку тепловой энергии достаточно для преодоления энергетических барьеров, участвующих в процессе зародышеобразования. Важность синтеза при температуре окружающей среды и атмосферном давлении для понимания механизма, участвующего в зарождении глинистых минералов, заключается в преодолении этих энергетических барьеров.

Низкотемпературный синтез глинистых минералов (на примере каолинита) имеет несколько аспектов. Во-первых, кремниевая кислота, подаваемая в растущий кристалл, должна быть в мономерной форме, т.е. диоксид кремния должен присутствовать в очень разбавленном растворе. Чтобы предотвратить образование аморфного кремнезема гели, выпадающие в осадок из пересыщенных растворов без взаимодействия с катионами алюминия магния с образованием кристаллических силикатов, кремниевая кислота, должна присутствовать в концентрациях ниже максимальной растворимости аморфного кремнезема. Принцип, лежащий в основе этого предварительного условия, можно найти в структурной химии: "Поскольку

полисиликатные ионы неоднородны по размеру, они не могут выстраиваться вместе с ионами металлов в правильную кристаллическую решетку" [24].

Второй аспект низкотемпературного синтеза каолинита заключается в том, что катионы алюминия должны быть гексакоординированы по отношению к кислороду. Каолинит может образоваться только тогда, когда гидроксид алюминия находится в форме гиббсита. В противном случае образующийся осадок будет представлять собой "смешанный алюмокремниевый гель". Если бы это было единственным требованием, большое количество каолинита можно было бы добыть простым добавлением порошка гиббсита в раствор кремнезема. Несомненно, будет иметь место заметная степень адсорбции кремнезема в растворе поверхностями гиббсита, но, как указывалось ранее, простая адсорбция не создает слоистой решетки, типичной для кристаллов каолинита.

Третий аспект заключается в том, что эти два исходных компонента должны быть объединены в один смешанный кристалл со слоистой структурой.



Из уравнения для образования каолинита (3) видно, что из реакции необходимо удалить пять молекул воды на каждую образовавшуюся молекулу каолинита.

Залегание каолинита зависит от «степени дренажа» соответствующей территории. Было обнаружено четкое различие между районами с хорошим дренажем (т.е. районами с заметной разницей между влажным и сухим сезонами) и районами с плохим дренажем (т.е. постоянно заболоченными участками). Каолинит был найден только в районах с отчетливым сезонным чередованием влажности и сухости.

Лабораторный синтез каолинита при комнатной температуре и атмосферном давлении был описан ДеКимпе и др. Они использовали

ежедневные добавки оксида алюминия (в качестве  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и кремнезем (в форме этилсиликата) в течение не менее двух месяцев. Кроме того, ежедневно регулировали pH путем добавления либо соляной кислоты, либо гидроксида натрия. Такие ежедневные добавления Si и Al в раствор в сочетании с ежедневными титрованиями соляной кислотой или гидроксидом натрия в течение не менее 60 дней привнесут необходимый элемент периодичности. Только теперь можно полностью понять действительную роль того, что было описано как "старение" аморфных алюмосиликатов. Таким образом, время не приводит к каким-либо изменениям в замкнутой системе, находящейся в равновесии; но серия чередований периодически меняющихся условий (по определению, имеющих место в открытой системе) приведет к низкотемпературному образованию все большего количества стабильной фазы каолинита вместо (нечетко определенных) аморфных алюмосиликатов.

Несмотря на то, что все эти многочисленные исследования способствовали лучшему пониманию механизма образования каолинита, вопросы все еще остаются. Ключевые моменты с точки зрения образования каолинита представляют собой механизм превращения геля в каолинит, кинетику реакции и влияние химии раствора [9].

### 3. Основные месторождения

К основным месторождениям каолинов Российской Федерации и стран СНГ относятся:

- Кыштымское месторождение (Челябинская область, Россия);
- Журавлиный лог (Челябинская область, Россия);
- Глуховецкое (Винницкая область, Украина);
- Просяновское (Днепропетровская область, Украина);
- Майдан-Вильское (Хмельницкая область, Украина);
- Положское (Запорожская область, Украина);
- «Белая балка» (Донецкая область, Украина);
- Чалганское (Амурская область, Россия);
- Новоселицкое (Черкасская область, Украина);
- Кампановское месторождение (Красноярская область, Россия);
- Алексеевское (Акмолинская область, Казахстан);
- Ангренское (Узбекистан);
- Невьянское (Свердловская область, Россия);
- Полетаевское (Челябинская область, Россия);
- Елинское (Челябинская область, Россия);
- «Ситница» (Бретская область, Беларусь);
- «Скрипица» (Гомельская область, Беларусь);
- «Глушковичи» (Гомельская область, Беларусь).

Другие страны: Польша, Малайзия, Пакистан, Вьетнам, Бразилия, Болгария, Бангладеш, Франция, Великобритания, Иран, Германия, Индия, Австралия, Южная Корея, Китайская Народная Республика, Чешская Республика, Испания, Южная Африка, Танзания и Соединенные Штаты [25].

В таблице 2 представлены химические составы основных месторождений каолинов Российской Федерации и стран СНГ.

Таблица 2 – Химический состав каолинов важнейших месторождений Российской Федерации и стран СНГ [26]

Месторождение		Содержание оксидов, %						
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Щелочи	ППП
Глуховецкое	Сырец	65,32–69,60	22,4–27,32	0,22–0,52	0,32–0,45	Следы	0,14–0,23	7,88–7,82
	Обогащенный	46,09–47,87	37,45–39,26	0,32–0,95	0,13–0,50	0,0–0,22	Следы–0,15	13,26–13,7
Просьяновское	Сырец	65,0–69,7	21,82–26,8	0,84–1	0,40–0,73	0,08–0,28	0,3–1,09	4,90–7,94
	Обогащенный	46,07–46,85	37,92–39,87	0,30–0,73	0,15–0,56	–	–	13,34–13,97
Майдан-Вильское	Сырец	8,0–76,0	15,0–27,0	0,5–0,4	–	–	–	5,8
	Обогащенный	44,82–46,37	33,85–36,84	1,72–2,99	0,7–2,0	0,22–0,32	0,38–1,05	13,2–13,73
Положское	Сырец	50,35–52,71	31,16–33,6	0,83–1,32	0,40–0,60	0,09–0,14	0,26–0,42	11,76–15,02
	Обогащенный	45,72–48,78	34,4–38,04	0,71–1,45	0,5–0,55	0,11–0,28	0,32–0,52	13,02–13,67
«Белая Балка»	Обогащенный	47,26–47,88	37,65–38,67	0,11–1,5	0,15–0,55	Следы–0,20	–	12,48–13,58
Алексеевское	Сырец	69,8–71,53	18,4–21,36	0,71–1,75	Следы–0,19	0,32–0,57	0,72–1,12	6,73–6,85
	Обогащенный	46,7–48,92	37,2–37,86	0,95–1,13	0,10–0,39	0,03–0,10	1,62–2,33	11,48–12,51
Чалганское	Сырец	78,85–78,95	12,9–13,78	0,32–0,40	–	–	2,37–2,53	4,23–3,95
	Обогащенный	50,0–55,0	31,35–34,45	0,6–0,8	0,0–0,5	–	1,12–3,42	9,0–11,0
Новоселицкое	Вторичный	44,09–45,88	37,05–44,0	0,25–0,84	0,35–0,43	–	–	13,85–14,39
	Вторичный	39,88	40,55	0,55	0,40	0,61	–	16,78
Кыштымское	Сырец	69,0–73,5	18,62–21,77	0,40–1,1	0,24–1,65	0,5–1,5	Следы–1,11	6,9–8,2
	Обогащенный	46,0–49,6	36,1–38,5	0,5–1,03	0,1–0,58	0,2–0,76	0,39–0,6	12,2–13,71
«Журавлиный Лог»	Сырец	63,9–69,7	19,8–24,9	0,05–0,7	0,39–1,12	0,1–0,58	0,42–3,3	5,9–9,8
	Обогащенный	46,5–49,19	35,3–38,6	0,4–1,04	0,41–1,05	0,10–0,8	0,42–2,2	12,0–18,6
Невьянское	Сырец	49,48–64,74	21,0–34,5	1,5–7,0	Следы–0,6	1,4–2,05	–	3,89–9,0
Полетаевское	Сырец	66,88–67,36	22,86–23,02	0,97–1,34	0,02–0,20	0,25–0,66	0,97–2,97	6,34–7,59
	Обогащенный	47,96–53,31	31,53–36,05	1,27–1,78	0,07–0,21	0,25–0,85	0,83–1,74	9,61–11,77
Еленинское	Сырец	60,1–70,6	20,3–27,2	0,36–1,31	0,24–0,27	Следы–0,17	1,34	7,5–9,6
	Обогащенный	47,24	36,81	0,60	0,25	5,10	0,41	13,23
Ангренское	Сырец первичный	61,7	22,26	4,16		0,63	0,50	9,32
	Сырец вторичный	60,9	24,3	2,2		0,39	–	11,7
	Первичный	46,5	37,0	0,9		0,63	1,51	11,6
	Вторичный	47,0	36,7	1,32		0,70	1,49	13,2

Продолжение таблицы 2

«Ситница»	Сырце	60,47	19,04	0,88	0,7	0,3	2,72	5,81
	Обогащенный	54,12	29,7	1,24	0,42	0,47	2,23	10,45
«Скрипица»	Сырце	70,75	21,28	0,84	0,71	0,30	1,64	3,40
	Обогащенный	47,27	36,48	1,13	0,47	0,37	2,41	10,80
«Глушковичи»	Сырце	69,68	20,91	1,74	0,19	0,28	2,41	3,25
	Обогащенный	47,95	36,02	1,86	0,25	0,36	2,92	9,50
Кампановское	Сырце	72,85	16,3	0,94	0,60		3,45	5,38
	Обогащенный	52,24	30,17	1,52	0,96		3,30	10,78

Приведенные в таблице 2 каолины имеют отличительные реологические свойства, на основании этого их применение также отличается.

Глуховецкое месторождение. Каолин Глуховецкого месторождения делится на I, II, III и IV сорта. Основные примеси — кварц (до 60 %), биотит, магнезит, рутил и др. Каолин этот тонкодисперсный, мало пластичен, имеет бледно-кремовый оттенок. Содержание красящих оксидов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ ) в каолине I сорта — до 1,3; II — до 1,8; III — до 2,2; IV — до 2,9 %. Он используется для изготовления фаянсовых изделий и огнеупорного припаса.

Просьяновское месторождение. Оценивая качество глин и каолинов с учетом требований производства тонкокерамических изделий, необходимо отметить, что каолин Просьяновского месторождения является лучшим. В качестве примесей в нем присутствуют гидрослюда, кварцевый песок (до 45 %), неразложившиеся зерна полевого шпата. Каолин подразделяется на сорта — высший, I, II и III (ГОСТ 6138–61). В каолине высшего сорта содержание красящих оксидов составляет 0,8 %; I сорта — 1 %; II — 1,4 %; III — 1,8 %. Для производства хозяйственного и художественного фарфора используется каолин высшего и I сортов, для производства санитарно-строительного фаянса и полуфарфора — II и III сорта [27].

Майдан-Вильское месторождение. Данный каолин применяют в качестве тугоплавких изделий. А также из него изготавливают полукислый наполнитель, легковесные клиновые изделия, легковесные теплоизоляционные изделия, изделия огнеупорные клиновые, изделия огнеупорные общего назначения [28].

Основные характеристики:

- минералогический состав: каолинит — 28,6 %, калиевый полевой шпат — 29,2 %, натриевый полевой шпат — 2,6 %, кальциевый полевой шпат — 0,8 %, слюда — 3 %, кварц — 34,3 %, остальные компоненты — 1,5 %;
- пластичность — средняя;
- прочность на сжатие — 45,85–61,65 МПа.

Положское месторождение. Производство огнеупорных изделий и материалов, изделий из керамики и сантехфаянса, фарфора, строительных материалов, резинотехнических изделий, клеев, красок. Используется как сырьевая добавка при приготовлении керамических масс для изготовления высококачественного лицевого и рядового керамического кирпича, клинкерного кирпича, черепицы, керамических труб [29].

Основные характеристики:

- влажность – 24 %;
- огнеупорность – 1710–1750 °С;
- белизна – 84 %;
- минералогический состав: каолинит 86–95 %, кварц 4–10 %, микроклин – 0,8–1,0 %, слюда – 2–3 %, акцессорные минералы – 1–4 %.

Месторождение «Белая Балка». Используется для производства фарфоровых и фаянсовых изделий, для огнеупорных изделий, бумаги и картона, для изготовления изоляторов в электротехнической промышленности, в кабельной, резинотехнической, пластмассовой, химической промышленности, а также в качестве наполнителя в косметической промышленности [30].

Алексеевское месторождение. Без обогащения первичный каолин пригоден для производства полукислых огнеупорных керамических изделий, а также белого и цветного цемента. Обогащённый каолин используют многие отрасли промышленности: для производства бумаги и картона – каолин для наполнения; каолин для керамических изделий – для производства фарфоровых и фаянсовых изделий; электротехническая промышленность – изоляторы; промышленность огнеупорных изделий; кабельная, резинотехническая, пластмассовая, химическая промышленности; для химических средств защиты растений; косметическая промышленность (в качестве наполнителя) [31].

Основные характеристики:

- пластичность – 3,8–10,4;

- огнеупорность 1700–1730 °С;
- механическая прочность образцов на изгиб после обжига при 125–98 °С – 130 кг/см<sup>2</sup>.

Чалганское месторождение. Применяется для производства бумаги, санитарно-технических, фарфоровых и керамических изделий. Также используют для производства каолиновой ваты [32].

Новоселицкое месторождение. Используется в небольшом количестве в санитарно-строительной и хозяйственной керамике. Добывается и обрабатывается согласно ТУ 14-8-160-75. Огнеупорность 1690–1770 °С. Существуют марки КН-0, КН-1, КН-2, КН-3 [33].

Ангренское месторождение. Данное месторождение выпускает каолин двух марок: АКФ-78 и АКС-30. Каолин АКФ-78 используется в виде сырья для производства каолиновой ваты, высококачественных керамических и фарфоровых изделия, кабельных, пластмассовых, электротехнических (изоляторов), лакокрасочных, парфюмерных изделий, а также в качестве наполнителя при производстве бумаги, коагулянтов и глазури. Каолин АКС-30 используется в производстве санитарно-технической керамики, плитки для внутренней и внешней облицовки стен, огнеупоров, сувенирной керамики и шамотного кирпича [34].

Основные характеристики:

- массовая доля влаги – 15–20 %;
- белизна – 78 %;
- прочность на изгиб – 10 кг/см<sup>2</sup>.
- минеральный состав – каолинит, кварц, иллит и гетит [35].

Кыштымское месторождение. Каолин мокрого обогащения Кыштымского месторождения предназначен для производства художественного и хозяйственного фарфора и фаянса, электротехнического фарфора, санитарно-строительной и хозяйственной керамики, адсорбентов и цеолитов, огнеупорных изделий, масс, смесей, мертелей. Существуют марки КАХ-1 и КАХ-2 (1 и 2 сорт соответственно) [36, 37].

Основные характеристики:

- температура спекания – 1400–1450 °С;
- огнеупорность – 1690–1730 °С;
- белизна – 82 %;
- способность к формованию – хорошая;
- влажность 32,5–33,5 %;
- минеральный состав: кварц – 50 %, глинистые минералы – 37 %, мусковит – 10,5 %, гидроксиды железа – 1,0 %, прочее – 1,5 % [26].

Месторождение «Журавлиный Лог». Каолин данного месторождения используется в керамической промышленности для производства фарфоровых и фаянсовых изделий, электротехнической (изоляторы), в промышленности огнеупорных изделий, в бумажной промышленности, в кабельной промышленности, в резинотехнической промышленности, в пластмассовой промышленности, в химической промышленности, в парфюмерной (в качестве наполнителя) промышленности. По химическому и зерновому составу обогащенный каолин удовлетворяет требованиям ГОСТ 21286–82 маркам КФ-1 и КФ-2 [38, 39].

Основные характеристики:

- твердость по Моосу 1–1,5;
- удельный вес 2,58–2,60 г/см<sup>3</sup>;
- объемный вес (каолина-порошка) 0,25–0,3 г/см<sup>3</sup>;
- температура плавления – 1750–1800 °С;
- пластичность – малопластичные (5–7);
- механическая прочность – в высушенном состоянии 2,2–3,5 МПа, в обожженном (при 1350 °С) 100–120 МПа;
- минеральный состав: каолинит – 85,0–86,5 %, кварц – 1,5–2,0 %, слюда 2,0–2,5 %, карбонаты 0,7–0,9 %.

Невьянское месторождение. Каолин Невьянского месторождения предназначен для производства керамических изделий, в зависимости от

области применения классифицируется по маркам: НК-1 и НК-2. НК-1 применяется для производства плиток керамических для внутренней облицовки стен, плиток для полов. НК-2 применяется для производства плиток керамических для внутренней облицовки стен, плиток для полов, канализационных и дренажных труб, кислотоупорного кирпича [40].

Основные характеристики:

- огнеупорность 1500–1740 °С;
- цвет: белый, серый, желтый;
- коэффициент чувствительности – 0,6–0,7;
- минеральный состав – каолинит – 60–65 %, слюда 25–30 %, кварц 2–3 %, другие минералы 2–3 % [26].

Полетаевское месторождение. Каолины Полетаевского месторождения в естественном виде относятся к полукислому сырью с высоким содержанием крупнозернистого кварца. Примеси  $Fe_2O_3$ , придающие окраску каолину, содержатся в тонкодисперсной части породы в количествах, препятствующих применению каолина в тонкой керамике и в бумажной промышленности. Применяют при производстве огнеупорных изделий, в тонкой керамике, в производстве строительной и бытовой керамики [41, 42].

Основные характеристики:

- огнеупорность – 1760 °С;
- температура спекания – 1500 °С;
- белизна – 87 %;
- пластичность – низкая;
- плотность каолина-сырца – 1,76 г/см<sup>3</sup> [26].

Еленинское месторождение. Еленинские каолины широко применяются в различных отраслях промышленности: резинотехнической, химической, огнеупорной и др. По реологическим свойствам каолин соответствует требованиям тонкой и санитарно-строительной керамики. Качество отливок удовлетворительное при использовании традиционных электролитов [43].

#### Основные характеристики:

- минеральный состав: каолинит – 30–60 %, кварц – 40 %, полевоы шпат 1–10 %, гидрослюда – 1–5 %;
- порог структурообразования – 1,3 г/см<sup>3</sup>;
- влажность – 25,9 %;
- белизна – 80 %;
- огнеупорность от 1700 °С [26].

Каолины месторождений «Ситница», «Скрипица», «Глушковичи». Обогащенный каолин «Ситница» может быть использован в качестве алюмосиликатного сырья для получения керамики технического назначения: муллитокремнеземистой и муллито-кордиеритовой. Каолин «Скрипица» используется для получения термо- и электроизоляторов для установок, работающих в условиях резкого термоциклирования (индукторы, печи сопротивления на машиностроительных предприятиях и др.). Обогащенные каолины «Ситница» и «Глушковичи» используются для производства санитарных керамических изделий. Также каолины «Ситница», «Скрипица», «Глушковичи» используются в составах фарфоровой массы для изготовления хозяйственных и художественных изделий [44].

Кампановское месторождение. Данный каолин применяют в качестве наполнителя резинотехнических и пластмассовых изделий, резиновой обуви, искусственных кож и тканей, строительной керамики, керамической плитки, глазурованной плитки, тонкокаменных изделий [45].

#### Основные характеристики:

- температура спекания образцов – 1450–1500 °С;
- температура плавления – 1720–1750 °С;
- предел прочности при изгибе в сухом состоянии – не менее 0,6 МПа;
- влажность – 15,5 %;
- плотность каолина высушенного при 100 °С – 2,8 г/см<sup>3</sup>;
- массовая доля влаги – не более 0,5 %;

- огнеупорность – 1690 °С;
- предел прочности при сжатии обожженных образцов при 1200 °С – 29,4 МПа;
- предел прочности при сжатии обожженных образцов при 1000 °С – 8,9 МПа [46].

## Заключение к главе

Дефицит каолина замедляет развитие отечественной промышленности. На Россию приходится только 20 % от общего объема производства каолина из стран СНГ (5,8 млн тонн). Большую долю занимает Украина – около 70 %.

Проблема замещения импортного потока каолинов российскими источниками в условиях роста их потребления является весьма актуальной. Увеличение спроса происходит в секторе высококачественных каолинов для керамической промышленности, предъявляющей весьма высокие требования к сырью. В настоящее время российские предприятия не выпускают тонкодисперсных каолинов, что является следствием невысокого качества каолина-сырца и ограниченных возможностей применяемых технологий обогащения.

Следовательно, в России необходимы каолиновые продукты со стабильными керамическими свойствами, которые позволят сформировать отечественную сырьевую базу высококачественных каолинов. С помощью этой базы будет возможность адаптировать подходящую технологию.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический анализ материалов определялся в соответствии с ГОСТ Р 55410–2013 Огнеупоры. Химический анализ рентгенофлуоресцентным методом. В рентгенофлуоресцентном методе анализа (XRF) используются образцы в виде плавлено-литых или прессованных дисков, который основан на измерении интенсивности рентгеновского излучения анализируемого элемента.

С помощью рентгенофазового анализа (РФА) определяется минеральный состав материала. РФА выполняется на приборе – дифрактометре с вращающимся анодом Miniflex 600 (CuK $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1,541862 \text{ \AA}$ , интервал съёмки – 3–65°, шаг сканирования – 0,02°) «Rigaku – Carl Zeiss» (Япония) с программами управления и сбора данных MiniFlex guidance и пакетом обработки данных PDXL Basic. Идентификация дифракционных максимум проводится с использованием банка данных JCPDS, полуколичественная оценка содержания фаз – с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio) по методу Чанга (Chung).

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 соответствии с DIN 51004: Determination of melting temperatures of crystalline materials using differential thermal analysis in air environment (Определение температур плавления кристаллических материалов с использованием дифференциального термического анализа в воздушной среде), в температурном интервале 20–1300 °C.

Гранулометрический состав определяется седиментационным анализом на лазерном дифракционном анализаторе Horiba LA-950 в соответствии с ГОСТ 8.777–2011 «Государственная система обеспечения единства измерений. Дисперсный состав аэрозолей и взвесей. Определение размеров

частиц по дифракции лазерного излучения». Кроме этого, содержание тонкодисперсных фракций вычислялось согласно ГОСТ 21216–2014.

Индекс кристалличности по Хинкли определяется по показателям высокоупорядоченной структуры каолинита (ВУК) и низкоупорядоченной структуры (НУК). Соотношения между ВУК и НУК в природе разные. Через индекс кристалличности рассчитывается степень совершенства каолинита. В работе Сахарова Б.А. приведена методика расчета соотношения (ВУК:НУК) через индекс кристалличности по Хинкли:

$$\text{ВУК} = 7,408 \cdot \text{НИ}^2 + 35,254 \cdot \text{НИ} - 3,939 \quad (4)$$

Уравнение для расчета индекса кристалличности имеет вид:

$$\text{НИ} = (B + C)/A \quad (5)$$

Истинную плотность определяют пикнометрическим методом в соответствии с ГОСТ 21216–2014 из-за пористости сырьевых материалов. Тем самым при измельчении материала в порошок, до прохождения без остатка через сито № 02, ликвидируются поры. В качестве жидкости применялся керосин плотностью 0,785 г/см<sup>3</sup>. Из полученного порошка отбирают 2 пробы по 5 г.

Водопоглощение, открытая пористость и кажущуюся плотность определяют по ГОСТ 21216–2014. Для их определения применяют способ насыщения водой и гиростатического взвешивания испытуемых образцов в воде.

Определение воздушной, линейной и полной усадки производится согласно ГОСТ 21216–2014. Определение усадки необходимо для получения изделий с точно заданными размерами. Усадку измеряют по изменению расстояния между метками, нанесенными штангенциркулем на поверхность свежесформованного образца после его сушки и обжига.

Определение числа пластичности глин осуществляется по ГОСТ 21216–2014. Метод основан на закономерности: чем пластичнее глина, тем шире интервал влажности, при котором проявляется ее пластичность. Верхний предел влажности, при котором глина сохраняет пластические свойства, называют границей текучести. При дальнейшем повышении влажности глиняная масса теряет способность сохранять форму – она течет. Нижний предел влажности глины, обладающий пластическими свойствами, называют границей раскатывания. Ниже этого предела глина приобретает хрупкие свойства. Разность между влажностями глиняной массы в состояниях «границы текучести» и «границы раскатывания» количественно характеризует пластичность и называется числом пластичности.

Определение пластичности методом Пфедеркорна-Хаазе осуществлялось с помощью прибора ударного действия, по результатам которого определяется степень деформации образцов под влиянием сжимающегося усилия, развиваемого прибором.

Реологические свойства определяются на основании коэффициента загустевания суспензии, характеризующийся временем, в течение которого структура шликеров упрочняется до состояния, когда перестает вытекать из вискозиметра Коля с отверстием 6 мм.

При помощи метода энергодисперсионной рентгеновской (EDX) спектроскопии изучался элементарный состав частиц и карты распределения элементов на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6390 с приставкой для энергодисперсионного анализа JED 2300 в режиме BES при увеличении  $\times 300$ .

Микрофотографии получены при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6390 с приставкой для энергодисперсионного анализа JED 2300 в режиме BES при увеличении, позволяющем получить распознаваемые снимки (430–1500 °С). Для проведения анализа образцы подвергались напылению углеродом, были помещены на подложку,

покрытую углеродной пленкой. Условия съемки 20 кV, ВЕС, рабочее состояние 10–11 мм.

Емкость катионного обмена определяют согласно ГОСТ 21283–93. Метод основан на определении количества метиленового голубого раствора плотностью 3 мг/см<sup>3</sup>, адсорбировавшегося на 1 г бентонитовой глины.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья для исследования был выбран Красноярский каолин Кампановского месторождения. Для сравнения было проведено исследование обогащенного каолина Кампановского месторождения.

Обогащение каолина-сырца в лабораторных условиях проводилось двумя способами. Первый из них представляет собой замачивание сырца, размеры частиц которого не превышают 3 мм, в дистиллированной воде и дальнейшей его отмывкой на сите №0063. Высушенный осадок и есть получившийся обогащенный каолин. После определения минерального состава полученного осадка было выявлено, что в обогащенном материале содержится большое количество микроклина. В связи с этим использовали также второй способ обогащения.

Второй способ заключается в обогащении каолина путем извлечения тонкой фракции на определенной высоте (7 см) после заданного промежутка времени. Второй способ делится на этапы:

– Первый этап заключался в подготовке сырца путем измельчения на бегунах до размера частиц не более 3 мм. Затем сырец отправлялся на замачивание в воде и отмывке остатка на сите №0063. Полученный осадок высушивался до постоянной массы.

– После чего приготавливалась суспензия с каолином. Суспензия тщательно перемешивалась и фиксировалось время осаждения каолина 20 минут, после чего снималась тонкая фракция на расстоянии 7 см от горловины цилиндра. То же самое проводилось после 1 часа 20 минут.

Второй способ позволяет максимально извлечь необходимую тонкую фракцию каолина для дальнейшего ее использования. При использовании первого способа обогащения в процессе макроскопического описания исследуемого каолина выявлено наличие примеси камневидного материала (песка). Определение его количественного содержания показало, что общее

содержание песка варьирует в пределах 12 %. При использовании второго способа обогащения наличие примеси камневидного тонкодисперсного материала составило 5 %.

При обогащении методом взвеси относительная влажность составила 1,39 %, абсолютная влажность 1,41 %. Потери при прокаливании – 9,63 %. Результаты обогащения показаны в таблице 3.

Таблица 3 – Содержание фракций при обогащении методом взвеси

Показатели	Процентное содержание от общей массы, %
Песок	5,05
Последний осадок	31,51
20 минут (1)	5,71
20 минут (2)	3,20
1 час 20 минут	35,27
Сумма	80,74
Потери	19,26

Пробы обогащенного методом взвеси каолина использовали для определения кристалличности и степени упорядоченности. Для остальных исследований использовали обогащенный каолин методом отмучивания.

## 1. Химический анализ

Химический состав сырца и обогащенного каолина Кампановского месторождения, а также песка представлен в таблице 4. Формула каолина имеет вид  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ . Помимо этого, в каолине наблюдаются небольшие содержания в виде примесей железа, кальция, магния, титана, калия и натрия.

На основании приведенной таблицы 4 следует, что показатели  $SiO_2$  увеличиваются при обогащении. С повышением содержания  $SiO_2$ , не связанного с  $Al_2O_3$  в глинистых минералах, снижается связующая способность глин, прочность в высушенном и обожженном состоянии, повышается пористость обожженных образцов.

Таблица 4 – Химический состав материалов

Компонент	Содержание, мас. %					
	Сырец		Обогащенный		Песок	
	на прок.	на сух.	на прок.	на сух.	на прок.	на сух.
$\Delta m_{\text{прк}}$					0	2,37
SiO <sub>2</sub>					72,93	71,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					17,29	16,88
K <sub>2</sub> O					8,14	7,95
Na <sub>2</sub> O					0,43	0,42
CaO					0,079	0,080
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					0,31	0,30
TiO <sub>2</sub>					0,42	0,41
MgO					0,27	0,26
BaO					0,082	0,080
ZrO <sub>2</sub>					0,025	0,020
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					–	–
P					0,007	0,010
PbO					0,0058	0,0100
CeO <sub>2</sub>					0,0058	0,0100
SO <sub>3</sub>					–	–
MnO					0,0054	0,0100
ZnO					–	–
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					–	–
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					–	–
CuO					–	–
S					–	–

Значительной разницы в химическом составе каолина до обогащения и после не выявлено. Данное явление свидетельствует о наличии песчаной фракции в тонкодисперсном состоянии. Помимо этого незначительно снизилось содержание оксида калия (K<sub>2</sub>O), а в песке наоборот, содержание оксида калия большое. Следовательно, обогащение методом отмучивания неэффективно.

По химическому составу в соответствии с ГОСТ 9169–75 каолин-сырец относится к основному сырью со средним содержанием красящих оксидов железа (1,5–3,0 %). Согласно ГОСТ 21286–82 каолин не относится к какой-либо марке, так как имеет повышенное содержание калия.

Емкость катионного обмена изучаемого каолина (Е) составила 12,22 мг·экв/100 г. Показатель адсорбции (А) – 39,1 мг/г. Следует отметить, что ЕКО каолинита составляет 3–15 мг·экв/100 г, в то же время у мусковита

составляет 10–40 мг·экв/100 г. Для примера емкость катионного обмена Кыштымского каолина составляет 16,3 г/моль·10<sup>3</sup>. Следовательно, катионы изучаемого каолина достаточно активны, значения находятся в пределах нормы.

Таблица 5 – Химический состав водорастворимых солей

Единицы измерения	Массовая доля растворимого иона в водной вытяжке, мг-экв/100 г						Сумма
	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca	Mg	Na	K	
%							0,06466

Содержание водорастворимых солей показано в таблице 5. Содержание солей низкое, следовательно, при изучении свойств обожжённых образцов из каолина Кампановского месторождения, высолы на образцах наблюдаться не будут. Также низкое содержание солей не повлияет на свойства и качества обожжённых изделий.

## 2. Минеральный состав

На рисунке 10 представлены рентгенограммы образца каолина в виде сырца. Рентгенофазовым анализом (РФА) определяли качественный и количественный минеральный состав каолина-сырца, а также обогащенного двумя способами (отмучиванием и взвесью). Для сырца характерно не только наличие основного породообразующего минерала – каолинита, кварца, микроклина, а также присутствие иллита и хлорита. По значениям площадей рефлексов определяли процентное содержание тех или иных минералов в составе каолина. Минеральный состав сырца: каолинит – 67 %, иллит – 5 %, микроклин – 12 %, кварц – 11 %, хлорит – 5 %.

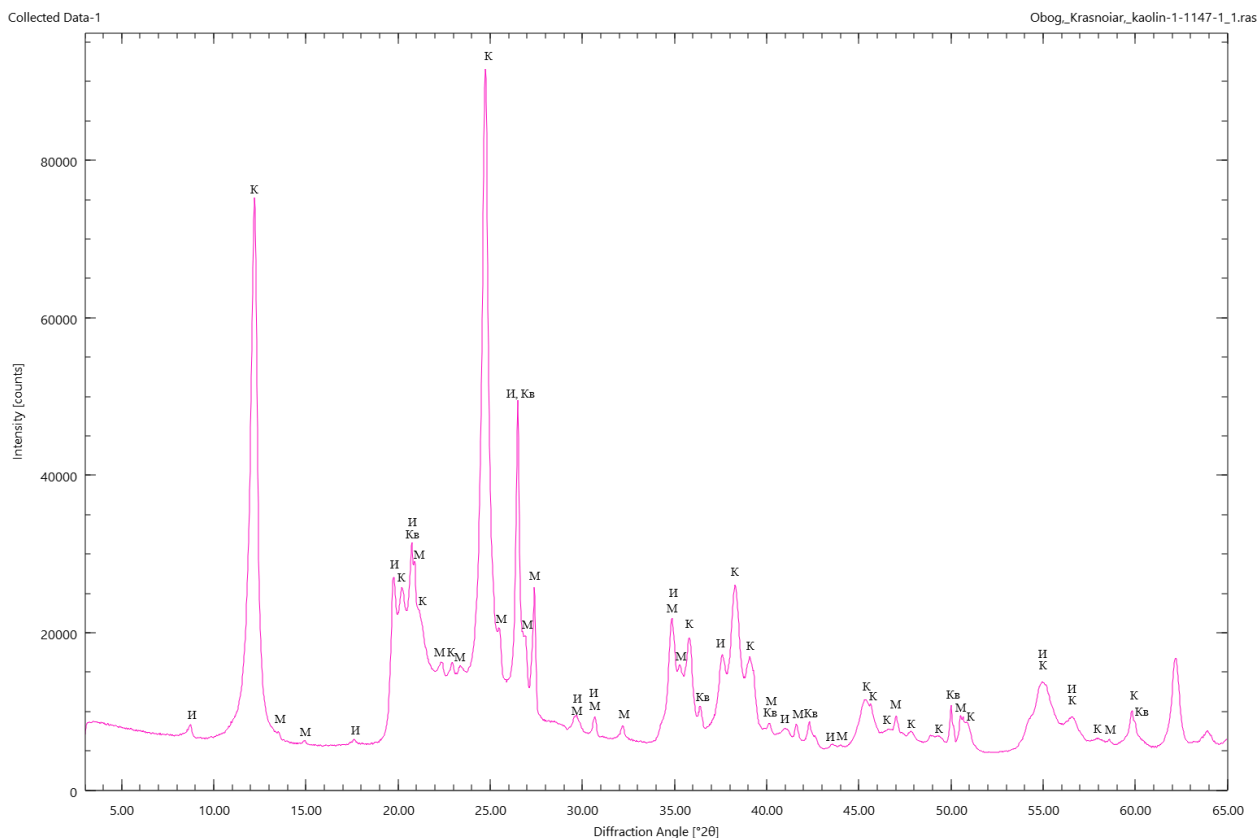


Рисунок 10 – Рентгенограмма каолина-сырца Кампановского месторождения:

К – каолинит, М – микроклин, Кв – кварц, И – иллит

Рентгенограммы каолина, обогащенного методом отмучивания, представлены на рисунке 11. Минеральный состав каолина по результатам РФА: каолинит – 68 %, кварц – 10 %, микроклин – 8 %, иллит – 7 %, хлорит – 7 %.

Для подтверждения отсутствия набухающих минералов, таких как смектит (монтмориллонит) в Кампановском каолине проводили насыщение образца каолина в этиленгликоле, вызывающим смещение рефлекса 001 до 1,69 нм. Рентгенограммы представлены на рисунке 11. Рентгенограмма каолина после выдержки в этиленгликоле полностью повторяет рентгенограмму обогащенного каолина методом отмучивания. В разбухающих межслоях глинистых материалов нет формирования двух слоев гликоля. Смещения рефлекса не наблюдается. Монтмориллонит (смектит)

как самостоятельная фаза не обнаружен, о чем свидетельствует отсутствие рефлекса в области малых углов (16–17 Å).

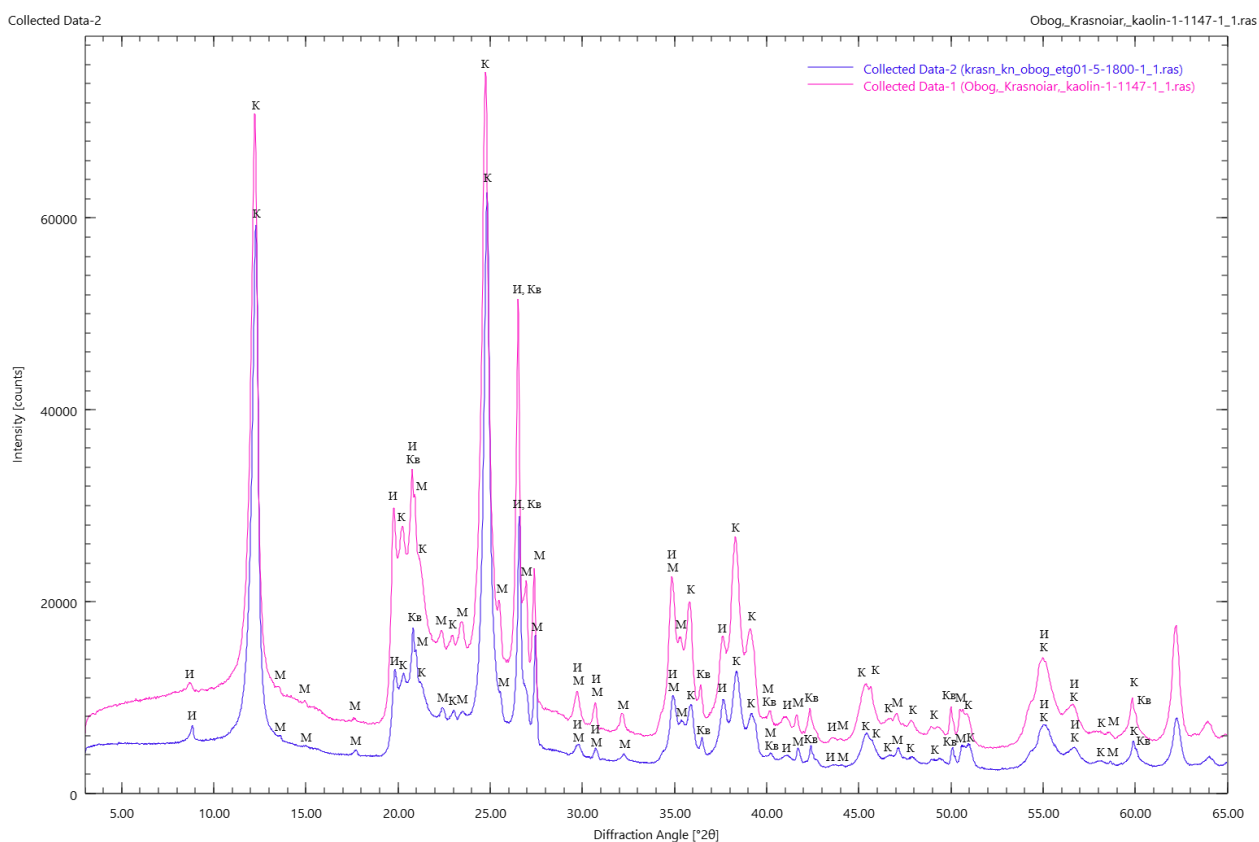


Рисунок 11 – Рентгенограммы обогащенного каолина Кампановского месторождения (красный график) и обогащенного каолина после выдержки в этиленгликоле (синий график):

К – каолинит, М – микролин, Кв – кварц, И – иллит

РФА обогащенного каолина после выдержки при 550 °С проводили для определения наличия хлоритов в Кампановском каолине. При данной температуре структура каолинита разрушается (аморфизуется), однако, фрагменты каолиновой структуры сохраняются. Также сохраняются рефлексы хлорита и становятся более четкими. Рентгенограмма обогащенного каолина методом отмучивания после выдержки при 550 °С показана на рисунке 12.

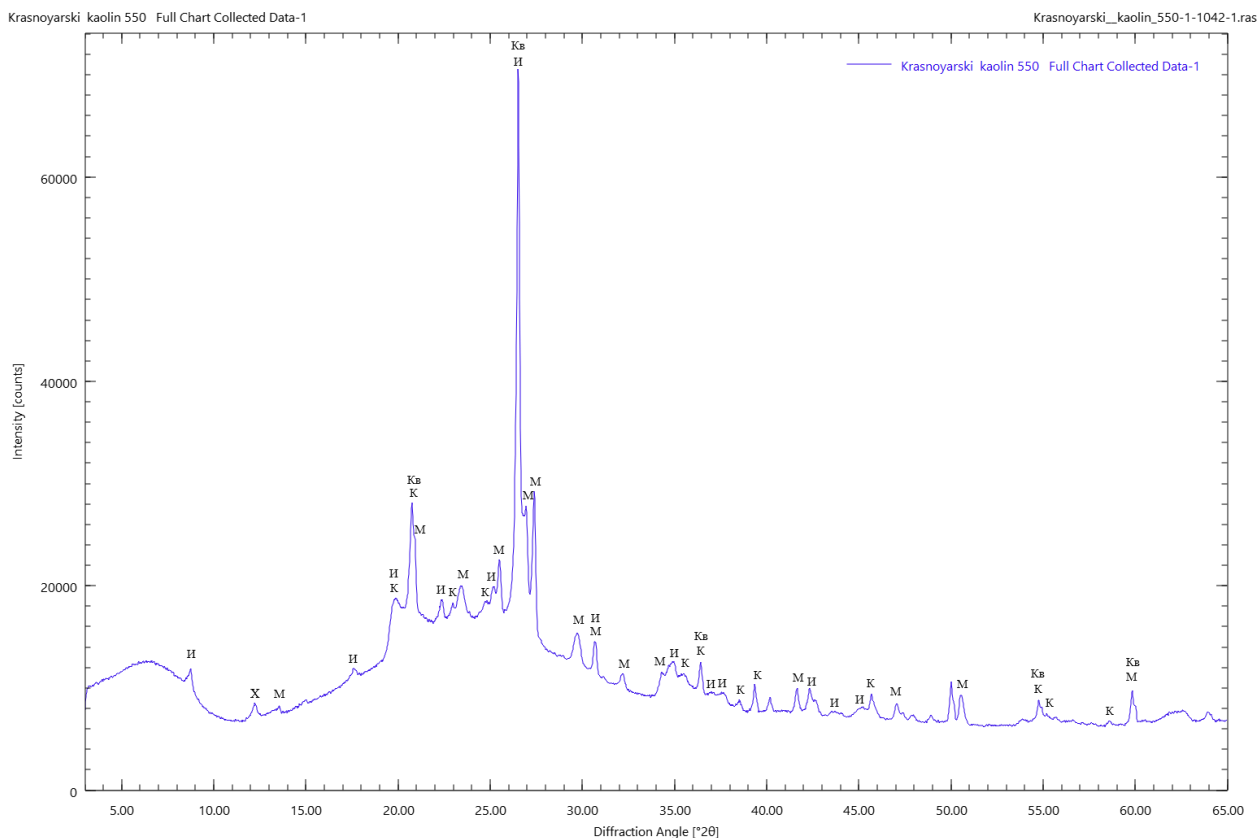


Рисунок 12 – Рентгенограмма обогащенного каолина Кампановского месторождения после выдержки при 550 °С:

К – каолинит, М – микроклин, Кв – кварц, И – иллит, Х – хлорит

При насыщении ориентированной пробы каолина диметилсульфоксидом (ДМСО) рефлексы, соответствующие межплоскостному расстоянию 7,22 и 3,59 Å раздваиваются на 7,22 и 11,46 Å, 3,59 и 3,74 Å, соответственно. Проникновение ДМСО в межслой каолинитовых частиц происходит в случае наличия низкокристаллизованного каолинита. Высококристаллизованный каолинит не насыщается ДМСО. Смещение рефлексов свидетельствует о наличии низкокристаллизованного каолинита (рис. 13).

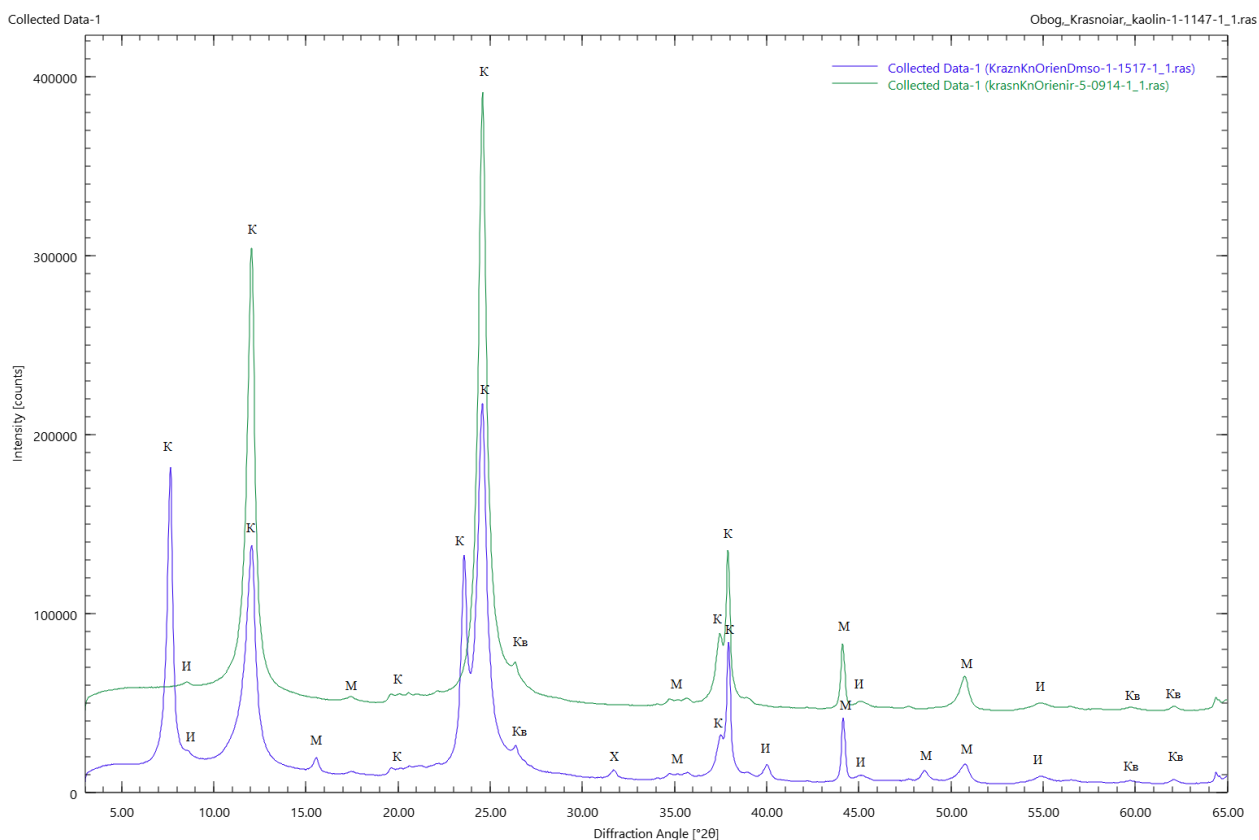


Рисунок 13 – Рентгенограммы обогащенного каолина Кампановского месторождения насыщенного ДМСО (синий график) и ориентированная проба (зеленый график):

К – каолинит, М – микроклин, Кв – кварц, И – иллит

В качестве сравнения был проведен РФА обогащённого каолина Кампановского месторождения методом взвеси. Результаты показали (рис. 14), что в составе каолина содержатся в основном минерал каолинит, небольшие объемы иллита, микроклина, где последний сохранился в тонкодисперсном состоянии. Минеральный состав следующий: каолинит – 90 %, микроклин – 3 %, иллит – 4 %, кварц – до 2 %, хлорит до 2 %.

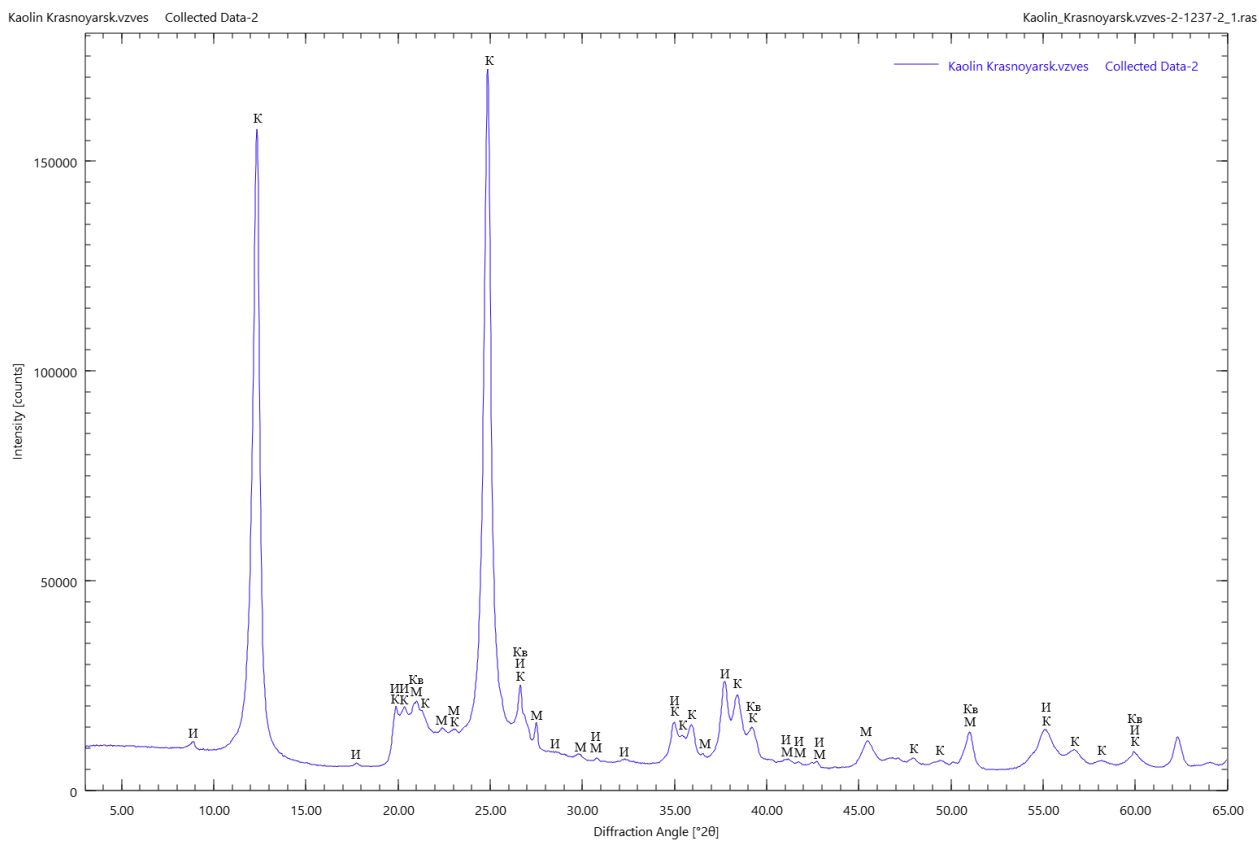


Рисунок 14 – Рентгенограмма обогащенного каолина Кампановского месторождения методом взвеси:

К – каолинит, М – микроклин, Кв – кварц, И – иллит

Рентгенограмма песка (рис. 15) показала, что преобладающими фазами является микроклин (калиевый полево шпат) и кварц. Минеральный состав песка после обогащения: каолинит – 15 %, иллит – 3 %, кварц – 41 %/, микроклин – 41 %.

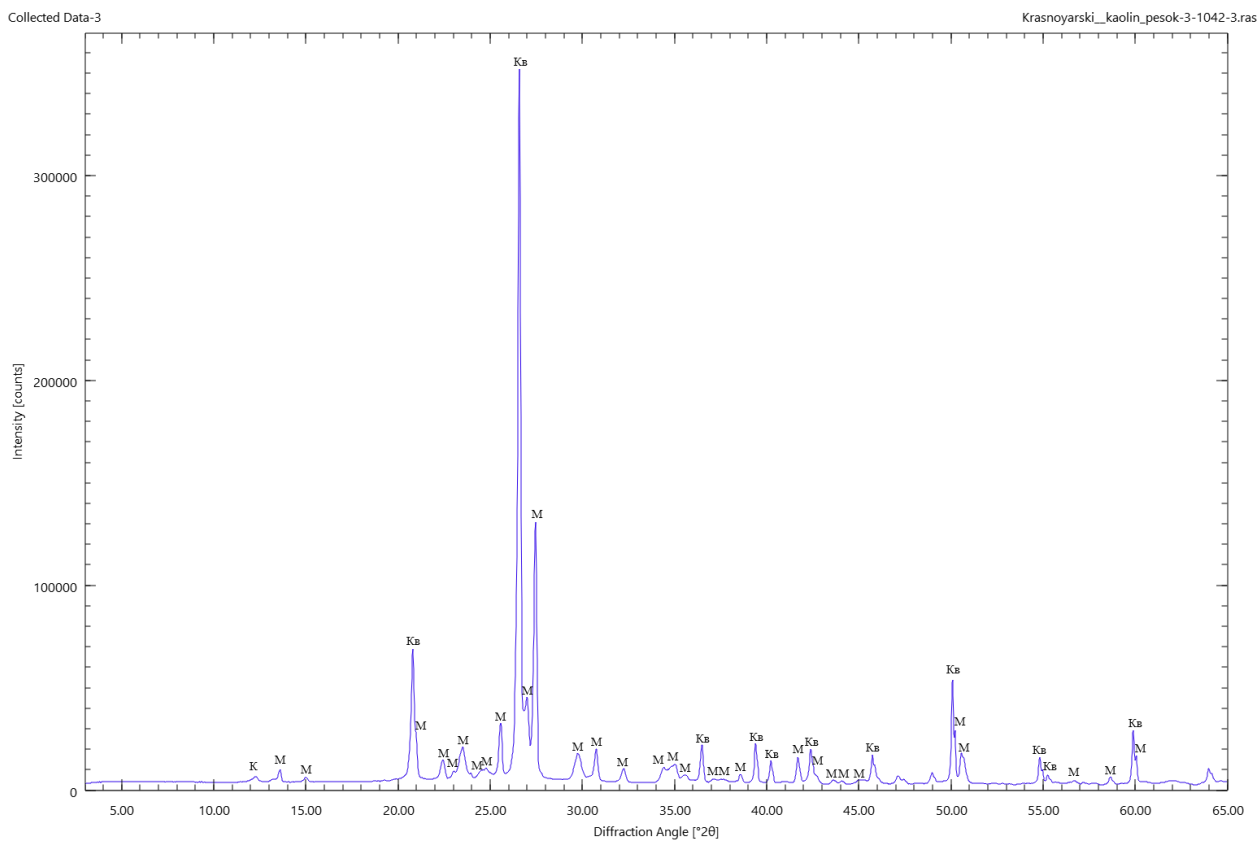


Рисунок 15 – Рентгенограмма песка, полученного после обогащения каолина Кампановского месторождения:  
 М – микроклин, Кв – кварц, К – каолинит

В соответствии с минеральным составом песка каолин относится к щелочным залежам, что также объясняет повышенное содержание щелочей в химическом составе каолина.

Индекс кристалличности Кампановского обогащенного каолина по Хинкли составляет 0,60–0,85. Определение индекса кристалличности по Хинкли показан на рисунках 16, 17.

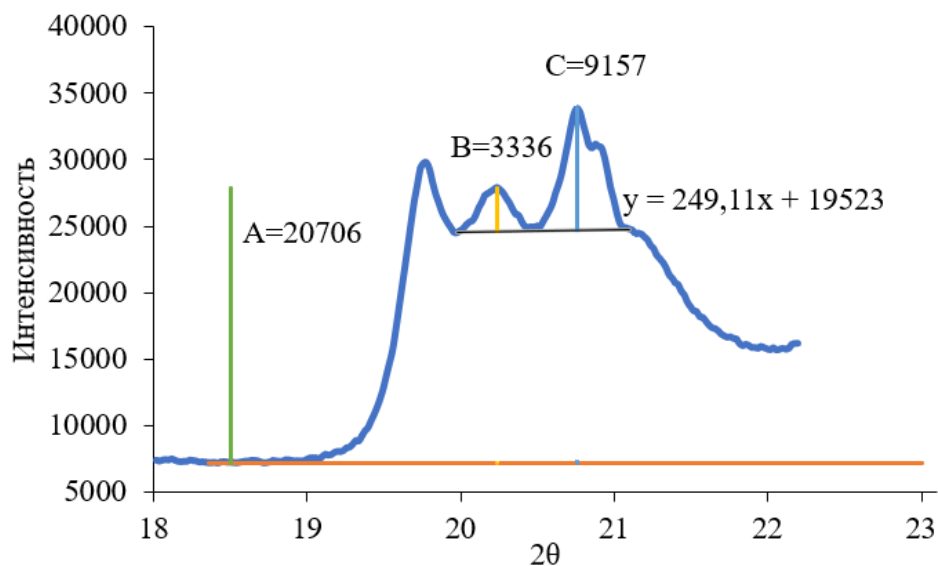


Рисунок 16 – Определение индекса кристалличности Хинкли

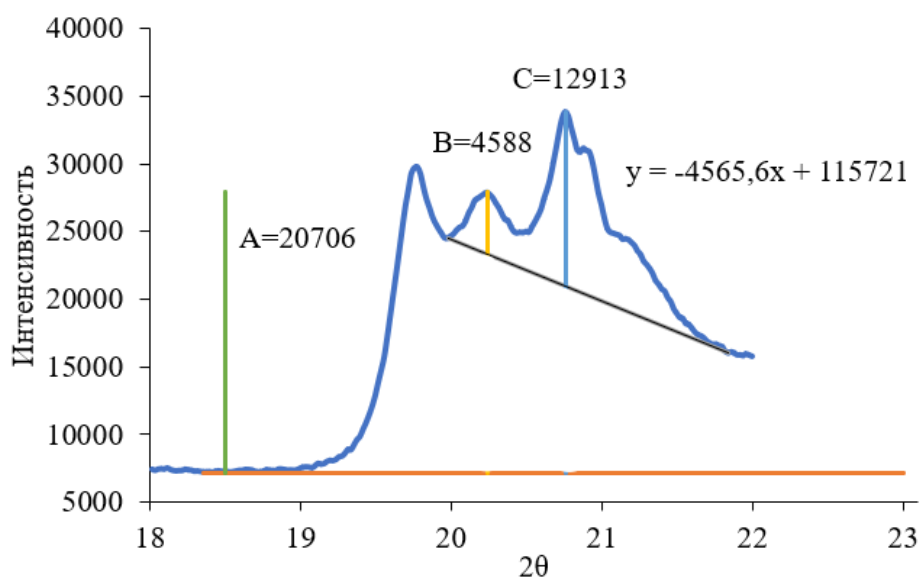


Рисунок 17 – Определение индекса кристалличности Хинкли

Соотношение высокоупорядоченного (ВУК) каолинита к низкоупорядоченному (НУК) в первом случае (рис. 16) составляет 20:80, т.е. в Кампановском каолине содержится 20 % высокоупорядоченного каолинита, и 80 % низкоупорядоченного.

Таблица 6 – Определение индекса кристалличности Хинкли

Вариант	Индекс Хинкли	ВУК	НУК
1	0,60	20	80
2	0,85	31	69

Во втором случае (рис. 17) соотношение составляет 31:69 – 31 % высокоупорядоченного каолинита и 69 % низкоупорядоченного каолинита (табл. 6).

### 3. Дифференциально-сканирующая калориметрия

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) обогащенного и сырого каолина относительно схожи между собой. Это объясняется тем, что в составе каолина-сырца значительное количество калиевого полевого шпата (микроклина), от которого в ходе обогащения практически не удалось избавиться. В результате измерения разности тепловых потоков изменений практически не наблюдалось.

ДСК сырца Красноярского каолина Кампановского месторождения имеет следующий вид (рис. 18). На кривой ДСК наблюдаются эндотермические эффекты в области низких температур при 97,8, 142,7 °С, при этом потери при прокаливании составляют 1,55 %. Эндозффект при 97,8 °С связан с удалением гигроскопичной влаги из глинистых минералов. Эффект при 142,7 °С связан с удалением межслоевой молекулярной воды гидрослюды.

Эндотермический эффект при 539,2 °С связан с дегидратацией каолинита и образованием аморфизированной фазы метакаолинита. Потери при прокаливании при этом составляют 8,24 %.

Экзотермический эффект при 997,2 °С происходит кристаллизация муллита (относится к монтмориллониту), происходит кристаллизация новых фаз шпинелевого типа. Экзоэффект при 1252,1 °С (относится к каолиниту) связан с кристаллизацией кристобалита из аморфного кремнезема выпавшего

из решетки каолинита. Полные потери при прокаливании при нагревании глины составляют 9,15 %.

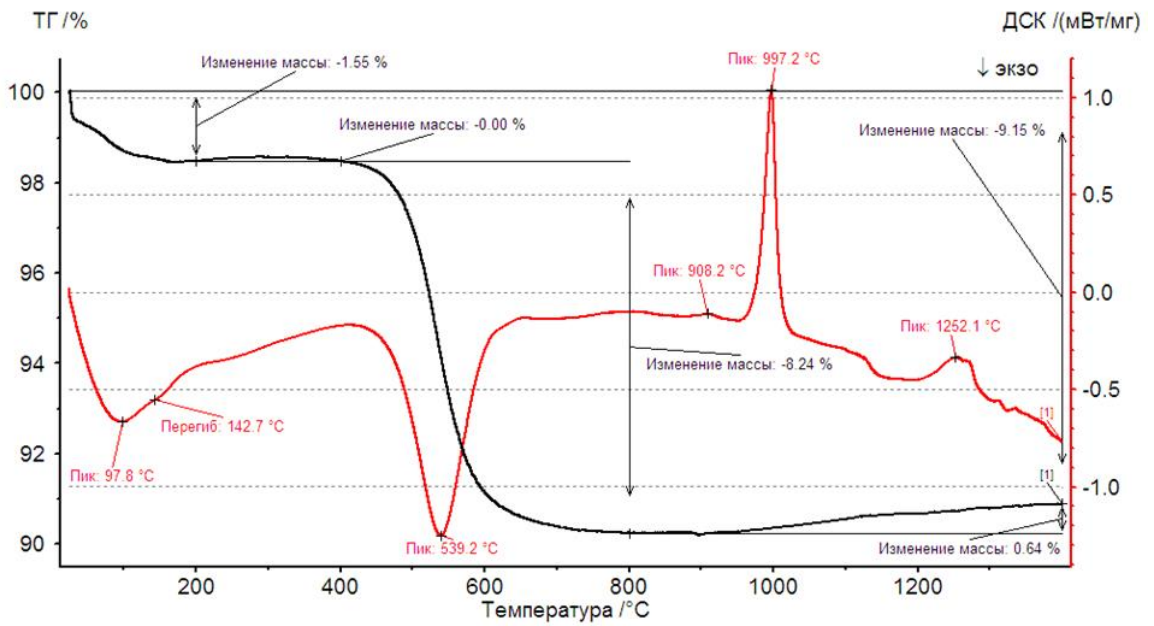


Рисунок 18 – Термограмма сырца Кампановского каолина

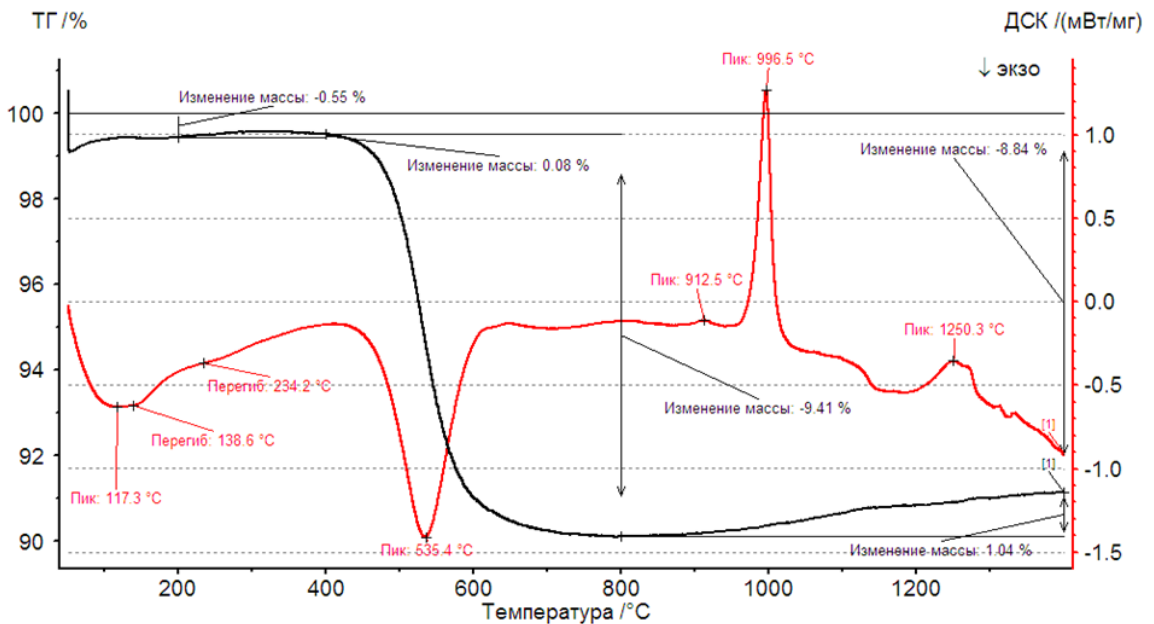


Рисунок 19 – Термограмма обогащенного Кампановского каолина

ДСК обогащенного Красноярского каолина Кампановского месторождения имеет следующий вид (рис.19). На кривой ДСК наблюдаются эндотермические эффекты в области низких температур при 117,3, 138,6, 234,2 °С, при этом потери при прокаливании составляют 0,55 %. Эндоеффект при 117,3 °С связан с удалением гигроскопичной влаги из глинистых минералов. Эффект при 138,6 °С связан с удалением межслоевой молекулярной воды гидрослюды.

Эндотермический эффект при 635,4 °С связан с дегидратацией каолинита и образованием аморфизированной фазы метакаолинита. Потери при прокаливании при этом составляют 9,41 %.

Экзотермический эффект при 996,5 °С происходит кристаллизация муллита (относится к монтмориллониту), происходит кристаллизация новых фаз шпинелевого типа. Эндоеффект при 1250,3 °С (относится к каолиниту) связан с кристаллизацией кристобалита из аморфного кремнезема выпавшего из решетки каолинита. Полные потери при прокаливании при нагревании глины составляют 8,84 %.

#### **4. Электронная микроскопия**

На рисунке 20 представлена СЭМ-микрофотография образца каолина, полученная на сканирующем электронном микроскопе. Анализ электронных снимков при различных увеличениях свидетельствует об отчетливом прослеживании наличия агрегатов в тонкодисперсном состоянии. Каолинит сложен чешуйчатыми агрегатами различных размеров. Наблюдаются многослойные чешуйчатые структуры, которые не до конца сформированы в результате перерождения зерен микроклина в каолинит. Встречаются высокоупорядоченные редкие зерна каолинита.

Рисунок 20 – Микрофотографии образца каолина-сырца Кампановского месторождения

На рисунке 21 наблюдаются недоразвитые или разрушенные фрагменты слоистых частиц. Кроме того встречаются мелкие зерна кварца и микроклина размером порядка 5 мкм. Основная часть кремния и алюминия локализована в одних и тех же участках. В этих же участках равномерно располагается калий, что свидетельствует о том, что кремний, калий и алюминий образуют алюмосиликатные соединения. Структура рыхлая, неоднородная. Содержание оксидов по данным спектрального анализа:  $\text{SiO}_2$  – 66,36 мас.%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 32,52 мас.%,  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,83 мас. %,  $\text{MgO}$  – 0,28 %.

Рисунок 21 – Микрофотографии образца каолина-сырца Кампановского месторождения

На рисунке 22 наблюдаются слоистая структура. Распределение кремния и алюминия идентично слоистой структуре, тогда как калий распределен практически равномерно по всей поверхности. Скорее всего калий находится уже не в составе алюмосиликатного соединения. Предположительно, это может быть карбонат калия, образованный в ходе превращения микроклина в каолинит.

Содержание оксидов по данным электронной микроскопии:  $\text{SiO}_2$  – 62,97 мас.%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 36,86 мас.%,  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,17 мас. %, что не соответствует химическому составу ни каолинита, ни мусковита, ни микроклина.

На рисунке 23 на многослойных изображениях показано распределение элементов в структуре каолина Кампановского месторождения. Основные элементы: Si, Al, K. Наблюдаются участки послойного расположения элементов. Причем видны слои, содержащие калий в различном количестве, при этом заметно в этих участках снижено количество алюминия и кремния.

Рисунок 23 – Микрофотографии образца каолина-сырца Кампановского месторождения

Основными фазами, входящими в минеральный состав, каолина являются каолинит ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), мусковит ( $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), микроклин ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ). Отношение оксидов кремния и оксидов алюминия, входящих в состав фаз представлено в таблице 7. Отношение оксидов в полученных спектрах изучаемого каолина далеки от отношений оксидов, полученных на основе теоретических данных.

Таблица 7 – Отношение оксида кремния к оксиду алюминия

Фаза	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
Каолинит	–	39,50	46,55	13,95	1,18
Мусковит	11,83	38,39	45,26	4,52	1,18
Микроклин	16,92	18,32	64,76	–	3,54
Спектр 1	0,17	36,86	62,97	–	1,71
Спектр 2	0,83	32,52	66,36	–	2,04

Спектральный химический состав каолина-сырца и химический состав определенный рентгенофлуоресцентным методом имеют различия. Особенно большая разница в содержании оксида калия от 0,83 до 2,75 мас. %. Это связано с тем, что зерна микроклина покрыты чешуками низкоупорядоченного каолинита. Количество оксида алюминия находится примерно в одном диапазоне от 32,52–34,61–36,86 мас. %, количество оксида кремния имеет разбег 57,99–62,97–66,36 мас. %. Таким образом, Кампановский каолин представляет собой горную породу в стадии превращения ее в полевых шпатов в виде микроклина в каолинит.

## 5. Дисперсный состав

При обогащении каолина остаток на сите 0,063 мм составил 12 %. Размер частиц песка не превышает 0,5 мм. В таблице 8 приведен дисперсный состав обогащенного каолина Кампановского месторождения, определенный методом седиментации. В обогащенном каолине преобладают тонкие фракции менее 0,005 мм, что составляет 55,8 %. Содержание грубых фракций

более 0,005 мм превышает 40 %. Максимальное количество зерен размером от 0,06 до 0,01 мм не превышает 35 %, размером менее 0,001 мм – 31,6 %.

Таблица 8 – Дисперсный состав обогащенного каолина Кампановского месторождения, определенный методом седиментации

Размер фракций, мм	Содержание частиц	
	ГОСТ 21216-2014, мас. %	Лазерная дифракция, об. %
Более 0,06		
От 0,06 до 0,01		
От 0,01 до 0,005		
От 0,005 до 0,001		
Менее 0,001		

Также был определен дисперсный состав с помощью лазерной дифракции, который показан в таблице 9 и в виде графика на рисунке 24. Обогащенный каолин по содержанию частиц менее 1 мкм (31,6 мас. %) относится к группе низкодисперсного глинистого сырья. По результатам лазерной дифракции частиц менее 1 мкм 4,9 % – грубодисперсное сырье. Большая разница между результатами лазерной дифракции и методом седиментации в соответствии с ГОСТ 21216–2014 связана с методом определения. А также, при использовании метода лазерной дифракции определение размера частиц проводили после обработки ультразвуком в течении 1,5 мин каолина в воде. Скорее всего, этого времени недостаточно для отщепления чешуек каолина от зерен микроклина. Тогда как для определения размера частиц в соответствии с ГОСТ 21216–2014 раствор кипятили в течении 1 ч в присутствии пирофосфата натрия. Эти условия позволяют каолиновым чешуйкам в большей степени отделиться от зерен микроклина.

Таблица 9 – Дисперсный состав обогащенного каолина, определенный методом лазерной дифракции

Размер частиц, мкм	Частные остатки после помола, мас. %	Полные остатки после помола, мас. %
--------------------	--------------------------------------	-------------------------------------

Кампановский каолин является грубодисперсным сырьем, что свидетельствует о значительном количестве песчаных примесей, которые снижают качественные характеристики каолина. В таблице 10 приведено содержание весовой доли частиц заданного размера.

Таблица 10 – Содержание весовой доли частиц заданного размера обогащенного каолина

Полные остатки после помола, мас. %	Размер частиц, мкм
d10	1,729
d50	8,816
d90	22,797

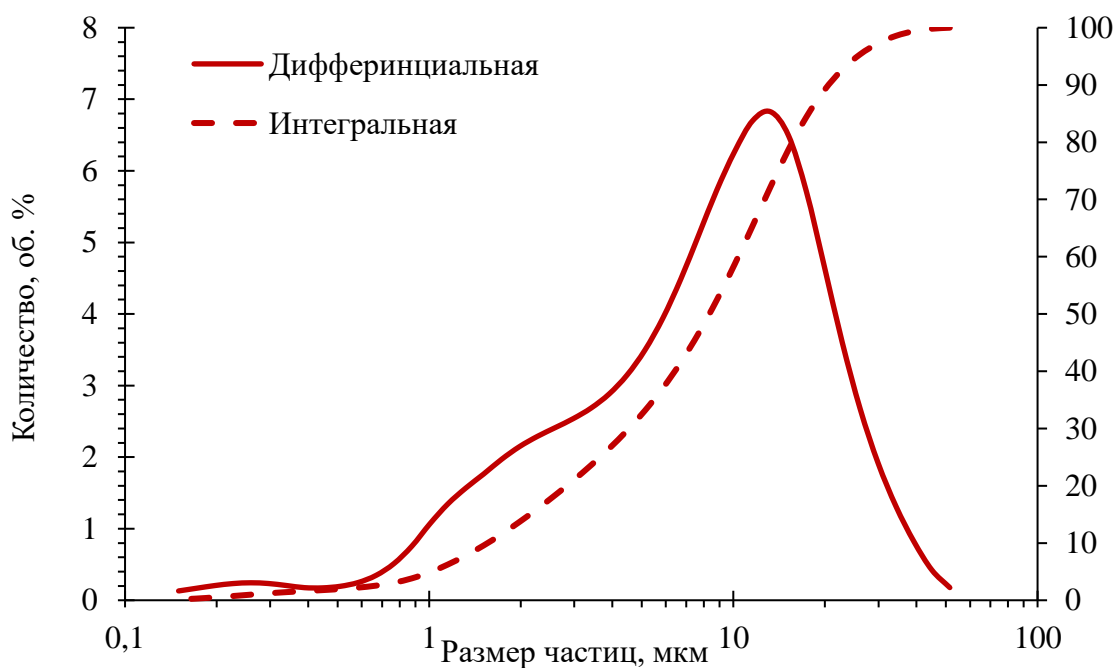


Рисунок 24 – Дифференциальная и интегральная кривые распределения частиц обогащенного каолина

В обогащенном каолине 90 % частиц имеют размер менее 23 мкм (табл. 10).

## 6. Технологические свойства материалов

Технологические свойства: предел раскатывания в жгут, предел текучести, пластичность, истинная плотность каолина-сырца и обогащенного каолина показаны в таблице .11

Таблица 11 – Показатели пластичности Кампановского каолина

Показатели	Сырец	Обогащенный каолин
Предел раскатывания в жгут (абс. влажность), %		
Предел текучести (абс. влажность), %		
Число пластичности П		
Предел раскатывания в жгут (отн. влажность), %		
Предел текучести (отн. влажность), %		
Число пластичности П		
Предел раскатывания в жгут (отн. влажность, Пфефферкорн-Хаазе), %		

Продолжение таблицы 11

Предел текучести (отн. влажность, Пфефферкорн-Хаазе), %		
Число пластичности (Пфефферкон-Хаазе)		
Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>		

Следовательно, каолин-сырец, согласно ГОСТ 21216–2014, по абсолютной влажности является среднепластичным сырьем, обогащенный каолин является высокопластичным сырьем.

Обогащение каолина не приводит к значительному увеличению пластичности каолина. Истинная плотность обогащенного каолина выше плотности обычных каолинов (2,00 г/см<sup>3</sup>), что объясняется наличием микроклина в тонкодисперсном состоянии в обогащенном виде.

## 7. Реология

Характеристика реологических свойств каолиновой суспензии на основе обогащенного каолина представлена в таблице 12 и рисунке 25. Для определения коэффициента загустевания и времени истечения каолиновой

суспензии использовали вискозиметр Коля с отверстием 6 мм. Также были определены показатели ареометрической и пикнометрической плотности.

Для разжижения каолинового шликера использовали раствор натриевого жидкого стекла с влажностью 60 % и силикатным модулем 3. Влажность шликера составила 50 %, концентрация электролита 0,03125; 0,0625; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0 %.

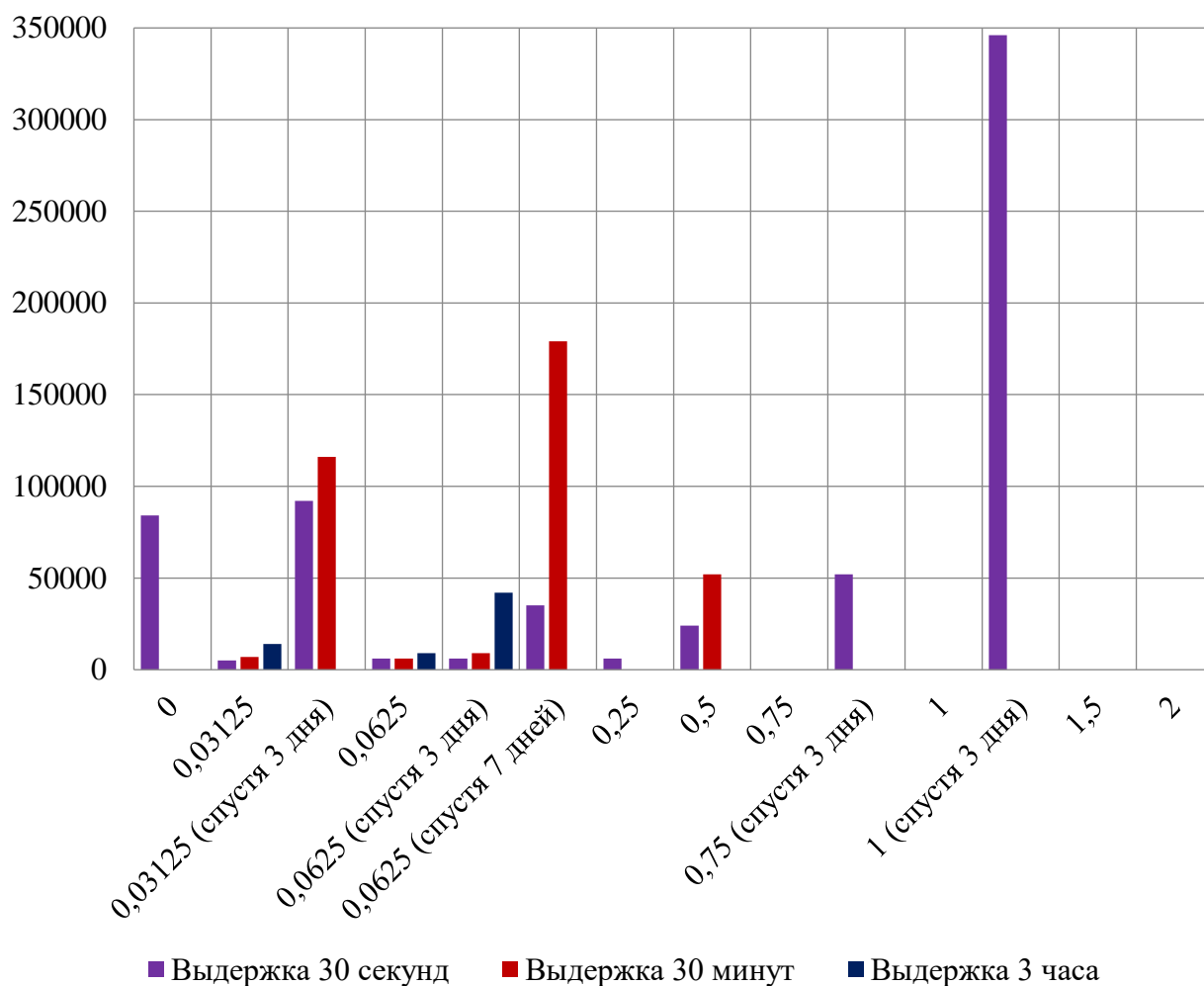


Рисунок 25 – Гистограмма времени истечения от концентрации электролита

Для Кампановского каолина характерно загустевание при увеличении концентрации электролита, а также характерно загустевание при отстаивании суспензии с постоянным содержанием электролита в течение нескольких дней. Ее текучесть через отверстие Вискозиметра Коля уменьшается, а

вместе с ней и эффективная вязкость. График зависимости времени истечения от концентрации электролита показан на рисунке 26.



Рисунок 26 – График зависимости времени истечения суспензии от концентрации электролита

Оптимальная концентрация силиката натрия составляет 0,03–0,25 мас. %. При дальнейшем увеличении концентрации суспензия из обогащенного каолина сильно загустевает до состояния нетекучести, которое связано с коагуляцией. Порог структурообразования – 1,27 г/см<sup>3</sup>.

Таблица 12 – Показатели разжижаемости каолина

Концентрация электролита, %	Ареометрическая плотность, г/см <sup>3</sup>	Пикнометрическая плотность, г/см <sup>3</sup>	Показатель упругости	Коэффициент загустевания	Время 30 с	Время 30 мин	Время 3 часа	Вязкость, пуаз
0	–	1,406	–	–	1 мин 24 с 86 мс	–	–	-
0,03125	1,570	1,429	0,141	1,35	5 с 28 мс	7 с 14 мс	14 с 76 мс	2,54
0,03125 (спустя 3 дня)	–	1,489	–	1,26	1 мин 32 с 73 мс	1 мин 56 с 5 мс	–	-
0,0625	1,474	1,451	0,021	1,06	6 с 24 мс	6 с 66 мс	9 с 07 мс	2,28
0,0625 (спустя 3 дня)	1,531	1,522	0,009	1,47	6 с 70 мс	9 с 85 мс	42 с 57 мс	2,43
0,0625 (спустя 7 дней)	–	1,546	–	5,07	35 с 38 мс	2 мин 59 с 26 мс	–	-
0,25	1,514	1,554	0,04	–	6 с 74 мс	–	–	2,38
0,5	1,546	1,527	0,019	2,18	24 с 07 мс	52 с 46 мс	–	2,48
0,75	–	1,567	–	–	–	–	–	-
0,75 (спустя 7 дней)	1,555	1,572	-0,017	–	52 с 59 мс	–	–	2,50
1,0	–	1,593	–	–	–	–	–	-
1,0 (спустя 3 дня)	1,576	1,638	-0,062	–	5 мин 46 с 17 мс	–	–	2,56
1,5	–	1,581	–	–	–	–	–	-
2,0	–	1,609	–	–	–	–	–	-

С повышением содержания электролита в каолиновой суспензии увеличивается пикнометрическая плотность. Ареометрическая плотность при увеличении концентрации электролита уменьшается, но при выстаивании при постоянной влажности и температуре через некоторое время снова повышается. Из-за сил, которые препятствуют погружению в суспензию ареометра до метки, отвечающей пикнометрической плотности, эти показатели отличаются на некоторый параметр.

На этих зависимостях показатель упругости уменьшается, а коэффициент загустевания увеличивается, по мере увеличения концентрации электролита в каолиновой суспензии. Но с повышением показателя упругости снижается качество каолина.

## 8. Спекание Кампановского каолина

Для определения отношения к спеканию песка, полученного после обогащения каолина, образцы формовали полусухим способом. В качестве связки добавляли лигносульфонат натрия технический (ЛСТ) плотностью  $1,05 \text{ г/см}^3$  в количестве 3 % от общей массы. Обжиг образцов проводился при температурах 1150, 1200, 1250, 1300, 1350, 1400 °С (рис. 27). После обжига у образцов определяли усадку, водопоглощение, открытую пористость и кажущуюся плотность. Результаты представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Параметры образцов из песка Кампановского месторождения после обжига

Т <sub>обж</sub> , °С	У <sub>полн</sub> , %	В, %	П <sub>откр</sub> , %	ρ <sub>каж</sub> , Г/см <sup>3</sup>
1150				
1200				
1250				
1300				
1350				
1400				

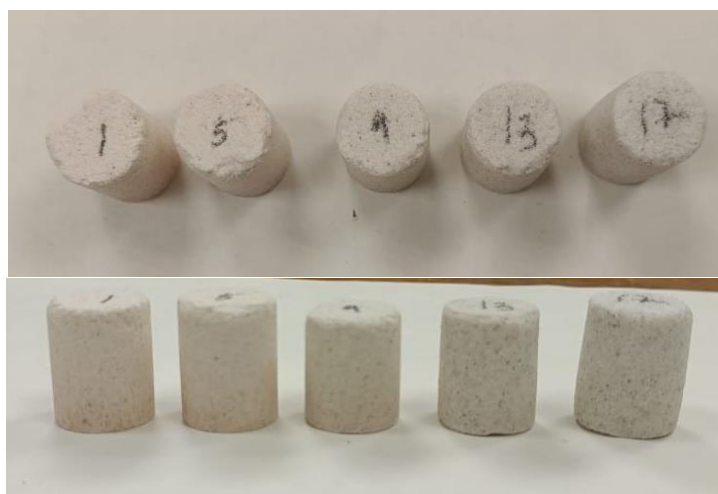


Рисунок 27 – Образцы из песка после обжига при температурах: 1150, 1200, 1250, 1300, 1350, 1400 °С соответственно

В интервале 1150–1400 °С полная усадка увеличивается с 0,4 до 3,7 %, а затем уменьшилась до –1,3 %. Водопоглощение уменьшается с 23,7 до 1,5 %. Открытая пористость уменьшается с 38,4 до 2,2 %. Кажущуюся плотность увеличивается с 1,62 до 1,8 г/см<sup>3</sup> и затем падает до 1,4 г/см<sup>3</sup>.

Скачки усадки объясняются тем, что после температуры 1300 °С в фазах образуется расплав. Микроклин является плавен и хорошо спекается. То есть образующийся при обжиге расплав смягчает кварцевые частицы, и стягивает их под действием сил поверхностного натяжения. Образцы характеризуются белизной с преобладающей мушкой, которой при увеличении температуры становится больше. Гистограмма параметров образцов песка показана на рис. 28

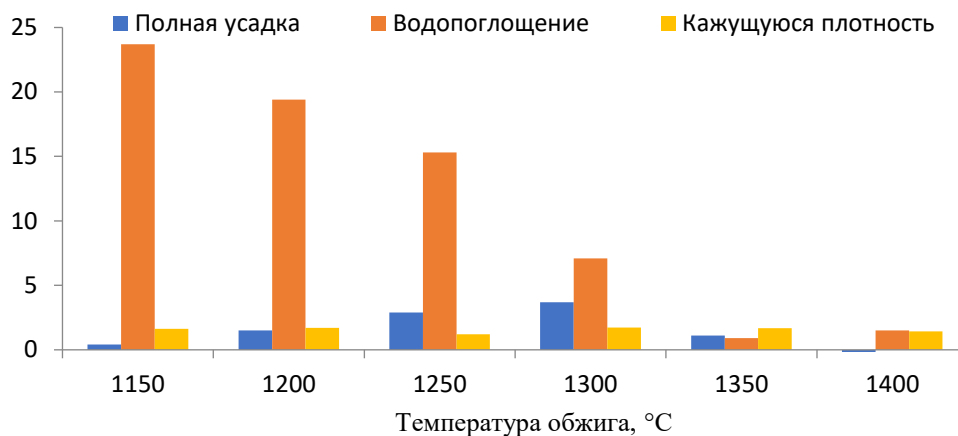


Рисунок 28 – Гистограмма параметров образцов из песка

Для определения отношения сырца каолина и обогащенного каолина к спеканию образцы формовали пластическим способом и обжигали в интервале температур 1180–1450 °C (рис. 29, 30). После обжига у образцов определяли усадку, водопоглощение, открытую пористость, кажущуюся плотность.



Рисунок 29 – Образцы из обогащенного каолина после обжига при температурах: 1200, 1250, 1300, 1350, 1400 °C соответственно



Рисунок 30 – Образцы из сырца после обжига при температурах: 1180, 1200, 1250, 1300, 1350, 1400, 1450 °С соответственно

Сырц. При обжиге образцов (табл. 14) в интервале 1180–1450 °С воздушная усадка увеличивается с 2,5 до 3,6 %. Огневая усадка увеличивается с 5,9 до 12,2 %. Полная усадка увеличивается с 8,2 до 15,4 %. Водопоглощение уменьшается с 10,4 до 1,5 %. Открытая пористость уменьшается с 20,5 до 3,4 %. Кажущуюся плотность увеличивается с 1,97 до 2,3 г/см<sup>3</sup>. Образцы характеризуются достаточной белизной. С повышением температуры появляется серый оттенок. Гистограмма параметров образцов каолина-сырца показана на рисунке 31.

Таблица 14 – Параметры образцов из каолина-сырца Кампановского месторождения после обжига

Т <sub>обж</sub> , °С	У <sub>возд</sub> , %	У <sub>огн</sub> , %	У <sub>полн</sub> , %	В, %	П <sub>откр</sub> , %	ρ <sub>каж</sub> , Г/см <sup>3</sup>
1180						
1200						
1250						
1300						
1350						
1400						
1450						

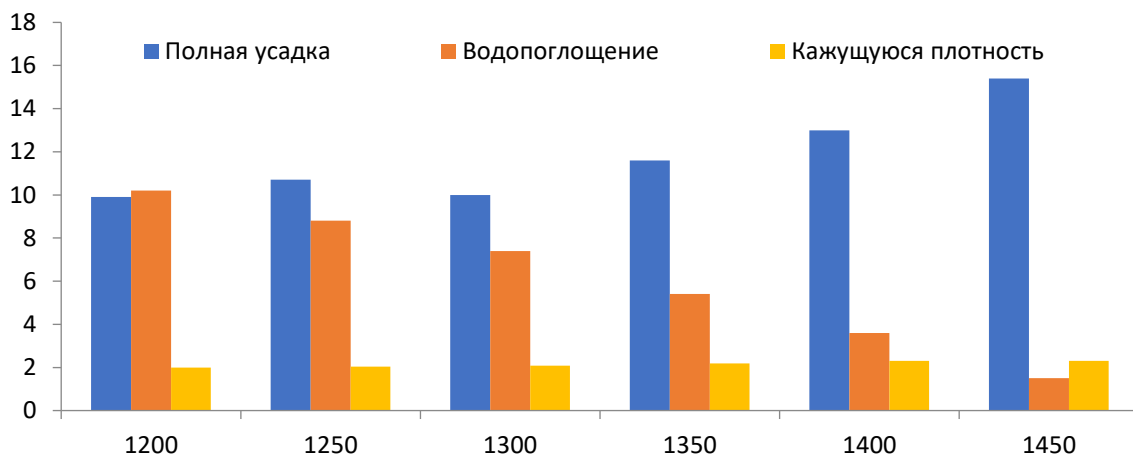


Рисунок 31 – Гистограмма параметров образцов каолина-сырца

Обогащенный каолин.

### Заключение

Песок (остаток на сите) составил 12 % от обогащения Кампановского каолина. Химический состав:  $\text{SiO}_2$  – 71,20 мас. %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 16,88 мас. %,  $\text{K}_2\text{O}$  – 7,95 мас. %,  $\text{CaO}$  – 0,08 мас. %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,30 мас. %,  $\text{TiO}_2$  – 0,41 мас. %,  $\text{MgO}$  – 0,26 мас. %,  $\text{MnO}$  – 0,01 мас. %. Потери при прокаливании – 2,37 мас. %. Минеральный состав: каолинит – 15 %, иллит – 3 %, кварц – 41 %, микроклин – 41 %. Спекается при температуре 1350 °C, так как имеет в составе преобладающее количество микроклина (плавень). У спеченных образцов серый оттенок и характерная мушка.

Кампановский песок после обогащения возможно использовать в производстве стекла. Содержание оксида железа и оксида кремния по ГОСТ 13451–77 Материалы полевошпатовые и кварц-полевошпатовые для стекольной промышленности соответствует требованиям для производства тарного стекла темно-зеленого или коричневого цвета.

Индекс кристалличности Хинкли 0,6–0,85. Низкоупорядоченного каолинита от 69 до 80 %, высокоупорядоченного от 20 до 31 %.

ЕКО составил 12,22 мг·экв/100 г, что значительно выше, чем у других каолинов. Показатель адсорбции – 39, 1 мг/г. Высолов не образцах не обнаружено.

Обогащенный каолин относится к грубодисперсному сырью, при этом в определении лазерной дифракцией обнаружено, что более 90 % частиц имеет размер менее 23 мкм. Следовательно, какую-то долю занимают микроклиновые частицы.

Число пластичности по Васильеву – 21, по Пфедферкорну-Хаазе – 27 и является высокопластичным сырьем. Истинная плотность – 2,516 г/см<sup>3</sup>, за счет наличия микроклина в тонкодисперсной фракции.

Оптимальная концентрация электролита составила от 0,03 до 0,25 мас. %. При этом, с повышением концентрации шликер сильнее загустевал до состояния нетекучести. Также шликер загустевал после выстаивания в течение трех дней при постоянной концентрации электролита и влажности. В ходе интенсивного перемешивания результаты не менялись. После достижения отметки концентрации 0,25 мас. % и выше наблюдается коагуляция шликера. Порог структурообразования составил 1,27 г/см<sup>3</sup>. При использовании обогащенного каолина следует обратить внимание на реологические показатели, так как Кампановский каолин ведет себя своеобразно, что объясняется его недоразвитой и, скорее всего, низкоупорядоченной структурой.

Обогащенный каолин является сильноспекающимся, при высокотемпературном обжиге. Температура спекания составляет 1400–1450 °С. Содержание микроклина и кварца на порядок меньше, чем в сырце, поэтому температура спекания незначительно ниже. Обожженные образцы представлены материалом белого цвета без мушки.

Микроструктура сырца представляет собой разрушенные фрагменты слоистых частиц. Зерна микроклина покрыты чешуйками низкоупорядоченного каолинита. Структура рыхлая и неоднородная. Горная

порода находится в стадии превращения ее полевого шпата в виде микроклина в каолинит.

Число пластичности по Васильеву – 17, по Пфедферкорну-Хаазе – 20 и является среднепластичным сырьем. Истинная плотность – 2,669 г/см<sup>3</sup>.

Спекается при температуре свыше 1450 °С, имеет белый оттенок без мушки. Температура спекания выше, чем у обогащенного каолина, так как имеет в составе большее количество микроклина.

Сырец является отличным сырьем пригодным для керамической промышленности, так как содержит в составе полевой шпат в виде микроклина, который находится уже в тонкодисперсном состоянии. Керамическая технология заключается в тонком помоле сырьевых компонентов до размера частиц менее 56 мкм. Кампановский каолин-сырец способен заменить в составе керамических масс часть полевошпатовых материалов. Обогащение каолина не приведет к каким-либо эффективным результатам, так как из-за повышенного количества калия нет возможности получить огнеупорный шамот. Таким образом, Кампановский каолин в составе керамических масс может вводить полевой шпат, кварцевый песок, и каолин. Необходимо учесть, что Кампановский каолин дает нестабильные шликеры, которые могут загустевать, то есть применение его в шликерном литье должно быть ограничено и требуется доработка шликерных технологий с применением данного каолина. Кампановский каолин можно использовать при производстве плитки, хозяйственной посуды и санитарно-строительной керамики, а также в пластических керамических массах при производстве изоляторов.

## Библиографический список

1. Каолин из глины / [Электронный ресурс] // Каолин, его применение и обогащение, свойства, марки, месторождения каолина : [сайт]. — URL: <http://lkmprom.ru/analitika/kak-v-promyshlennosti-proizvodyaschey-laki-i-krask/?ysclid=lrj293edze192862801#primenenie> (дата обращения: 15.01.2024).
2. Каолины: добыча и применение / [Электронный ресурс] // Каолины: добыча и применение : [сайт]. — URL: <https://www.rsk-mtk.ru/articles/68-kaolin-dobycha-i-primenenie?ysclid=lrj294j07319400003> (дата обращения: 15.01.2024).
3. Горбачев Б.Ф., Чуприна Н.С. Каолины России: состояние и перспективы развития сырьевой базы // Отечественная геология. 2009. № 1. С. 74–86.
4. Горбачев Б.Ф., Красникова Е.В. Состояние и возможные пути развития сырьевой базы каолинов, огнеупорных и тугоплавких глин в Российской Федерации // Керамические строительные материалы. 2015. С. 17.
5. Аликина Ю. А. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПОДГРУППЫ КАОЛИНИТА С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ЧАСТИЦ : специальность 1.4.4. «Физическая химия» : Диссертация на соискание кандидата химических наук / Аликина Ю. А. ; Федеральное государственное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук. — Санкт-Петербург, 2022. — 109 с.
6. Патент № 2379264 Российская Федерация, МПК С04В 38/08 (2006.01), Сырьевая смесь для производства керамовермикулитовых изделий: №2008144701: заявл. 12.11.2008: опубл. 20.01.2010 / Нагибин Г.Е, Колосова М.М., Резинкина О.А., Вшивков А.Ю., Калиновская Т.Г., Глушкова Е.В.; заявитель Федеральное государственное образовательное учреждение

высшего профессионального образования "СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ". – 6 с. – Текст: непосредственный.

7. Граевская С. А. Минералогия и свойства сарматских глин и первичных каолинов Ивановского месторождения (Украинский щит : специальность 04.00.20 «Минералогия» : Диссертация на соискание кандидата технических наук / Граевская С. А. ; Государственный научно-исследовательский институт строительных материалов и изделий. — Киев, 1983. — 187 с.

8. KLN GROUP / [Электронный ресурс] // Российские марки : [сайт]. — URL: <https://kln-group.ru/kaolin-2/?ysclid=lrooygoavb990976863226475021> (дата обращения: 16.01.2024).

9. Kaolinite / [Электронный ресурс] // Каолинит : [сайт]. — URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Kaolinite> (дата обращения: 16.01.2024).

10. МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАОЛИНОВ АНГРЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. Аймурзаева Л.Г. [и др.]. 2022. 9(99). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/14219> (дата обращения: 16.01.2024).

11. А.В. Иванова, Н.А. Михайлова ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ГЛИН [Текст] / А.В. Иванова, Н.А. Михайлова — . — Екатеринбург: ГОУ-ВПО УГТУ-УПИ, 2005 — 15 с.

12. Е. Н. Потапова, А. С. Манушина, А. В. Урбанов ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ КАОЛИНА НА ЕГО СВОЙСТВА [Текст] / Е. Н. Потапова, А. С. Манушина, А. В. Урбанов // НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ. — 2017. — № 10. — С. 30.

13. Процессы протекающие при обжиге / [Электронный ресурс] // Процессы протекающие при обжиге : [сайт]. — URL: <http://www.stroitelstvo-new.ru/keramika/farfor/obzhig-2.shtml> (дата обращения: 18.01.2024).

14. Огнеупорные глины, каолины и их свойства / [Электронный ресурс] // Огнеупорные глины, каолины и их свойства - МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. ТЕХНОЛОГИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ: АБРАЗИВНЫЕ ИНСТРУМЕНТЫ : [сайт]. — URL: [https://studme.org/236901/tehnika/ogneupornye\\_gliny\\_kaoliny\\_svoystva?ysclid=lrq4pvo8v4737969214](https://studme.org/236901/tehnika/ogneupornye_gliny_kaoliny_svoystva?ysclid=lrq4pvo8v4737969214) (дата обращения: 18.01.2024).

15. Studfiles / [Электронный ресурс] // Превращения при обжиге огнеупорных и тугоплавких глин : [сайт]. — URL: <https://studfile.net/preview/5801296/page:4/> (дата обращения: 18.01.2024).

16. В.Н. Тыртыгин, А.А. Денисковец, Н.А. Политаева, И.Г. Шайхиев Эмпирическая функция прогноза белизны каолина магнитного обогащения [Текст] / В.Н. Тыртыгин, А.А. Денисковец, Н.А. Политаева, И.Г. Шайхиев // Вестник технологического университета. — 2016. — № 21. — С. 164.

17. Обогащение каолина / [Электронный ресурс] // Обогащение каолина : [сайт]. — URL: <https://лкртула.рус/Обогащение-каолина/> (дата обращения: 19.01.2024).

18. Мороз, И. И. Технология фарфоро- фаянсовых изделий [Текст] : учебное пособие для техникумов / Мороз И.И. - М. : Стройиздат, 1984. - 334с

19. Обогащение каолина / [Электронный ресурс] // Обогащение каолина мокрым и сухом способом| Производство фарфоровых и фаянсовых изделий : [сайт]. — URL: <http://www.stroitelstvo-new.ru/keramika/farfor-faience/kaolin.shtml?ysclid=lrpzt4tn67976023923> (дата обращения: 19.01.2024).

20. Rayner, J.H. An examination of the rate of formation of kaolinite from a co-precipitated silica gel / J.H. Rayner // Colloques sur la genèse et la synthèse des argiles, 3-6.06.1962, Paris. – Paris: CNRS, 1962 – pp. 123–127.

21. Huertas, F.J. Hydrothermal synthesis of kaolinite: method and characterization of synthetic materials / F.J. Huertas, F. Huertas, J. Linares // Appl. Clay Sci. – 1993 V.7. – №5. P. 345–356.

22. Tomura, S. Growth conditions and genesis of spherical and platy kaolinite / S. Tomura, Y. Shibasaki, H. Mizuta // *Clays and Clay Minerals*. – 1985 – V. 33 – P. 200–206.

23. Fiore, S. Morphology of kaolinite crystals synthesized under hydrothermal conditions / S. Fiore, F.J. Huertas, F. Huertas, J. Linares // *Clays and Clay Minerals*. – 1995 – V. 43 - №3. – P. 353–360.

24. Huertas, F.J. In situ transformation of amorphous gels into spherical aggregates of kaolinite: a HRTEM study / F.J. Huertas, S. Fiore, J. Linares // *Clay Miner.* – 2004 – V. 39 – №4. – P. 423–431.

25. Глина каолин, где добывается, применяется и какая продукция выпускается / [Электронный ресурс] // Сводная информация о глине каолин, от добычи до готового изделия : [сайт]. — URL: <https://yaplitka.ru/glina-kaolin-gde-dobyvaetsya-primenyaetsya-i-kakaya-produktsiya-vypuskaetsya.html?ysclid=lrj29axggl> (дата обращения: 23.01.2024).

26. ЭКОЛОГО-ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ "ЭКОМОНИТОРИНГ" СРЕДНЕУРАЛЬСКАЯ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭКСПЕДИЦИЯ / [Электронный ресурс] // ЭКОЛОГО-ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ "ЭКОМОНИТОРИНГ" СРЕДНЕУРАЛЬСКАЯ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭКСПЕДИЦИЯ : [сайт]. — URL: [http://uralgidrogeo.ru/spravka/Ural\\_Gliny\\_5.html](http://uralgidrogeo.ru/spravka/Ural_Gliny_5.html) (дата обращения: 23.01.2024).

27. Основные месторождения глины | Производство фарфоровых и фаянсовых изделий / [Электронный ресурс] // Основные месторождения глины : [сайт]. — URL: <http://www.stroitelstvo-new.ru/keramika/farfor-faience/glina-2.shtml?ysclid=lr2r6rvcd985453345> (дата обращения: 23.01.2024).

28. О.С. МИХАЙЛЮТА, В.В. КОЛЄДА, Є.В. АЛЄКСЄЄВ, Е.С. ЦИБУЛЬКО, Т.А. КОСТЕНКО КАОЛІНИ МАЙДАН-ВІЛЬСЬКОГО РОДОВИЩА – ПЕРСПЕКТИВНА СИРОВИНА ДЛЯ КЕРАМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ [Текст] / О.С. МИХАЙЛЮТА, В.В. КОЛЄДА, Є.В.

АЛЕКСЕЕВ, Е.С. ЦИБУЛЬКО, Т.А. КОСТЕНКО // . — 2011. — № . — С. 111.

29. Каолин вторичный ПЛК1 в Пологах| ООО Горнодобывающая Компания Минерал / [Электронный ресурс] // Каолин вторичный ПЛК1, Пологи : [сайт]. — URL: <https://ua.bizorg.su/nerudnye-iskopaemye-r/p4770841-kaolin-vtorichnyu-plk1?ysclid=lrypfpuhd797249087> (дата обращения: 25.01.2024).

30. Каолин обогащенный (Белая Балка), фасовка 25 кг| Керамика Гжели / [Электронный ресурс] // Каолин обогащенный (Белая Балка), фасовка 25 кг : [сайт]. — URL: <https://ceramgzhel.ru/katalog/syiryo/kaolin/31159.html?ysclid=lryqfhwb7d921695267> (дата обращения: 25.01.2024).

31. Наша Продукция / [Электронный ресурс] // ТОО «Qazaq kaolin» : [сайт]. — URL: <https://kaolin.kz/ru/nasha-produkciya> (дата обращения: 25.01.2024).

32. Еранская Т. Ю. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО ИНТЕРВАЛА ДЛЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА КАОЛИНА [Текст] / Еранская Т. Ю. // Вестник АмГУ. — 2020. — № 91. — С. 85-87.

33. Каолин Новоселицкого месторождения| Энциклопедия по машиностроению / [Электронный ресурс] // Каолин Новоселицкого месторождения : [сайт]. — URL: <https://mash-xxl.info/info/648241/?ysclid=lrytnplv66377242870> (дата обращения: 27.01.2024).

34. АКФ – 78 / [Электронный ресурс] // Angren Kaolin-AKF-78 : [сайт]. — URL: <https://angrenkaolin.uz/akf---78> (дата обращения: 27.01.2024).

35. Мокрое обогащение / [Электронный ресурс] // «Angren Kaolin» Узбекистан : [сайт]. — URL: [https://astonms.ru/index.php?option=com\\_content&view=article&id=32&Itemid=238](https://astonms.ru/index.php?option=com_content&view=article&id=32&Itemid=238) (дата обращения: 28.01.2024).

36. ОБОГАЩЕННЫЙ КАОЛИН / [Электронный ресурс] // Кыштымский каолин : [сайт]. — URL: <https://kyshtym->

kaolin.ru/obogashchennyjkaolin?ysclid=lru93hv6bs711772861 (дата обращения: 28.01.2024).

37. Каолин мокрого обогащения, марки КАХ-1 и КАХ-2 / [Электронный ресурс] // Каолин мокрого обогащения, марки КАХ-1 и КАХ-2 : [сайт]. — URL: <https://vita-reaktiv.ru/kaolin-mokrogo-obogocheniya?ysclid=lru93mwgjuv655906654> (дата обращения: 28.01.2024).

38. Каолин обогащенный - Журавлиный Лог / [Электронный ресурс] // КАОЛИН ОБОГАЩЕННЫЙ : [сайт]. — URL: <http://kaolinzhl.ru/prod/kaolin-obogashhennyj/?ysclid=lru974yuc803457295951> (дата обращения: 28.01.2024).

39. KLN GROUP Журавлиный Лог / [Электронный ресурс] // Каолин Журавлиного лога : [сайт]. — URL: <https://kln-group.ru/zhuravlinyj-log/?ysclid=lru978czv6782304286> (дата обращения: 30.01.2024).

40. Конкурсные торги Сибири / [Электронный ресурс] // Продукция : [сайт]. — URL: <http://www.techorg.ru/postav/product.asp?tid=1431958&id=572000&sort=3&ysclid=ls06vr8e3b430011636> (дата обращения: 31.01.2024).

41. М.С. Клепиков, А.А. Щербаков, В.В. Викторов, Н.Ф. Солодкий, В.В. Рукавишников Влияние гидротермальной обработки каолинов Полетаевского месторождения на их химический и фазовый состав [Текст] / М.С. Клепиков, А.А. Щербаков, В.В. Викторов, Н.Ф. Солодкий, В.В. Рукавишников // Башкирский химический журнал. — 2013. — № № 2. — С. 31-33.

42. Клепиков, М. С. Исследование физико-химических свойств каолинов Полетаевского месторождения Челябинской области и керамических материалов на их основе : специальность 02.00.21 «Химия твердого тела» : Автореферат на соискание кандидата химических наук / Клепиков, М. С. ; ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный педагогический университет». — Челябинск, 2012. — 23 с.

43. Галямов, В. Ш. Разработка высокоэффективной технологии обогащения низкосортного каолинового сырья месторождения "Еленинское" : специальность 25.00.13 «Обогащение полезных ископаемых» : Диссертация

на соискание кандидата технических наук / Галямов, В. Ш. ; ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». — Магнитогорск, 2014. — 122 с.

44. И. А. Левицкий, Е. М. Дятлова, Ю. Г. Павлюкевич, В. А. Бирюк, Г. Я. Миненкова КАОЛИНЫ БЕЛАРУСИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ МАТЕРИАЛОВ СТРОИТЕЛЬНОГО И ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ [Текст] / И. А. Левицкий, Е. М. Дятлова, Ю. Г. Павлюкевич, В. А. Бирюк, Г. Я. Миненкова // Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. — 2008. — № № 3. — С. 5.

45. Особенности состава, структуры, и свойств каолина Кампановского месторождения : сайт. — URL: Особенности состава, структуры, и свойств каолина Кампановского месторождения // URL: [https://studexpo.net/1066811/tehnologiya\\_mashinostroeniya/osobennosti\\_sostava\\_struktury\\_svoystv\\_kaolina\\_kampanovskogo\\_mestorozhdeniya](https://studexpo.net/1066811/tehnologiya_mashinostroeniya/osobennosti_sostava_struktury_svoystv_kaolina_kampanovskogo_mestorozhdeniya) (дата обращения: 31.01.2024)

46. Каолин КР-1 (ПОРШОК) - Каолин обогащенный ГОСТ 19608-84 / [Электронный ресурс] // КАОЛИН КР-1 (ПОРОШОК) : [сайт]. — URL: <http://урал-карб.рф/catalog/kaolin/marka-kr-1-poroshok?ysclid=lrq7cdaf5p94872461> (дата обращения: 30.01.2024).

47. Солодкий Н.Ф., Солодка М.Н., Шамриков А.С. Сырьевая база керамической и огнеупорной промышленности Урала. Современное состояние и перспективы использования сырьевой базы, Челябинской области // Сборник научных статей. Челябинск. 2000 г. С 106–107.