



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

**А.Н. Смирнов**  
**Н.Ю. Свечникова**  
**С.В. Юдина**

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ**

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета  
в качестве практикума*

Магнитогорск  
2019

**Рецензенты:**

директор департамента по производству изделий,  
ПАО «Комбинат Магнезит»

**А.П. Лаптев**

кандидат технических наук,  
заведующий кафедрой промышленной экологии  
и безопасности жизнедеятельности,  
ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический  
университет им. Г.И. Носова»

**А.Ю. Перятинский**

**Смирнов А.Н., Свечникова Н.Ю., Юдина С.В.**

**Определение свойств глинистого сырья [Электронный ресурс] : практикум /** Андрей Николаевич Смирнов, Наталья Юрьевна Свечникова, Светлана Владимировна Юдина ; ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». – Электрон. текстовые дан. (1,06 Мб). – Магнитогорск : ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2019. – 1 электрон. опт. диск (CD-R). – Систем. требования : IBM PC, любой, более 1 GHz ; 512 Мб RAM ; 10 Мб HDD ; MS Windows XP и выше ; Adobe Reader 8.0 и выше ; CD/DVD-ROM дисковод ; мышь. – Загл. с титул. экрана.

В практикуме приведены общие сведения о глинистом сырье и лабораторные работы по определению его основных свойств: внешнего вида, плотности, гранулометрического состава, удельной поверхности, содержания глинозема, оксидов железа и титана, минералогического состава, влажности, основных формовочных свойств. Рассмотрено поведение глин при сушке и обжиге, а также определение их огнеупорности. В основу практикума положены действующие государственные стандарты по контролю основных свойств огнеупорного сырья.

Практикум предназначен для бакалавров, магистров по направлению подготовки «Химическая технология» профилей «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» и «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», а также может быть полезным для работников технологических лабораторий огнеупорных производств и материалов.

УДК 666.762.15

© Смирнов А.Н., Свечникова Н.Ю., Юдина С.В., 2019

© ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный  
технический университет им. Г.И. Носова», 2019

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГЛИНИСТОМ СЫРЬЕ ДЛЯ ОГНЕУПОРОВ .....	5
2. МАКРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛИН .....	13
3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ.....	30
4. ФОРМОВОЧНЫЕ СВОЙСТВА ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ.....	50
5. ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛИН .....	59
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	67

## **ВВЕДЕНИЕ**

Практикум содержит лабораторные работы, позволяющие оценить основные свойства глинистых материалов. Приведенные в практикуме работы проводятся обычно при изучении целого ряда технологических дисциплин специализации "Технология огнеупоров", "Основы технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов", "Технология керамики и огнеупоров", "Основы научных исследований" и других. Работы позволяют студентам приобрести необходимые навыки в практической работе с глинистыми массами, которые являются сырьем для производства алюмосиликатных огнеупоров. Для определения некоторых показателей в работе приведены ускоренные методы анализа, используемые для оперативного принятия решений в производстве.

Настоящий практикум может быть полезен также и для производственных лабораторий, оценивающих те или иные особенности глинистых масс и керамических изделий.

## 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГЛИНИСТОМ СЫРЬЕ ДЛЯ ОГНЕУПОРОВ

### *Глинистое сырье*

Различают несколько видов глин, среди которых можно назвать следующие:

- Каолин — так называется знаменитая белая глина, которую используют для производства красивейшего фарфора и огнеупорных изделий.
- Строительная глина — используется для приготовления растворов, которые применяются в процессе возведения сооружения различного назначения.
- Глинистый сланец — применяется в процессе производства цемента.
- Огнеупорная глина — подходит для изготовления огнеупорных кирпичей и других жаропрочных изделий.
- Бентонит — при погружении в воду увеличивается в объеме в несколько раз, используется в буровых растворах в процессе бурения скважин.
- Сукновальная глина — обладает отбеливающими и фильтрующими свойствами. Фильтры из сукновальной глины широко используются для очистки от примесей нефтепродуктов, а также различных видов масел — как пищевых, так и технических.
- Гончарная (комовая) глина применяется в процессе изготовления керамической посуды.
- Красная глина — применяется в качестве лечебного и косметического средства для нанесения масок на лицо и тело.
- Глина из песчаника — используется для изготовления посуды, декоративных керамических изделий и сувениров.

### Сфера применения глины

После соединения с нужным количеством воды глина способна образовывать массу в виде теста, обладающую пластичными свойствами. В зависимости от расположения месторождения данного природного сырья, глина характеризуется различными качественными показателями. Поэтому ее используют для различных целей. Среди сфер применения различных сортов глины можно назвать следующие:

- Производство керамики — одна из самых главных сфер применения глины. Из различных сортов этого природного материала делают прекрасные образцы керамической посуды, фаянс и фарфор. Гончарное искусство насчитывает уже несколько тысячелетий, и продолжает совершенствоваться и в наши дни.
- Изготовление стройматериалов — глина повсеместно применяется в производстве кирпича. На сегодняшний день подавляющее большинство кирпичных изделий производятся на заводах, однако существует также кустарный способ ручной формовки кирпича, который с успехом применяется в некоторых регионах.
- Производство цемента — для изготовления цемента используется смесь глины (25%) с известняком (75%). В процессе производства сырье аккуратно

измельчают, а затем тщательно перемешивают. При этом должна соблюдаться строгая дозировка компонентов, иначе получится цемент низкого качества.

- Техническая керамика представляет собой достаточно обширную группу специальных керамических изделий, изготовленных из пластичной массы, основу которой составляет глина. Керамика технического назначения широко используется в различных областях жизни и деятельности человека — в виде сантехнической керамики, в качестве изоляторов электрического тока в приборах и в проводке, и во многих других сферах.

- Глинобитное строительство — глинобитные постройки представляют собой архитектурные сооружения, главным материалом для возведения которых служит глина. Глинобитные дома являются одними из первых образцов древнейшей архитектуры. При этом способы использования глины могут быть разными. Так, глиняную массу могут утрамбовывать в форму из деревянных дощечек, или же глину смешивают с измельченной соломой и замазывают этим составом дощатую основу.

- Медицина и косметология — издавна глина широко используется в лечебных и косметических целях. Глина входит в состав некоторых лечебных мазей, а также сорбентов и препаратов для избавления от диареи. А в косметологии из глины делают маски для лица и тела, а также включают ее в состав некоторых кремов.

- Пищевая глина — некоторые виды глины являются съедобными и употребляются в пищу. Пищевая глина представляет собой специальную добавку к основному рациону питания человека, и является ценным источником минеральных солей и микроэлементов. Съедобная глина служит сорбентом природного происхождения, который помогает очистить организм человека от шлаковых отложений и вредных токсинов. В то же время глина обладает обволакивающим действием и может использоваться в качестве натурального антисептика.

Огнеупоры согласно ГОСТ 28874-2004 «Огнеупоры. Классификация» [1] в зависимости от химико-минерального состава подразделяют на типы и группы в соответствии с таблицами 1 - 5.

Таблица 1

Типы и группы огнеупоров

Тип огнеупоров	Группа огнеупоров
1	2
1. Кремнеземистые	Из кварцевого (кремнеземистого) стекла Динасовые Динасовые с добавками Кварцевые
2. Алюмосиликатные	Полукислые Шамотные Муллитокремнеземистые Муллитовые Муллитокорундовые Из глиноземокремнеземистого стекла
3. Глиноземистые	Корундовые Корундовые с добавками
4. Высокомагнезиальные	Периклазовые
5. Магнезиальносиликатные	Периклазофорстеритовые Форстеритовые Форстеритохромитовые
6. Магнезиальношпинелидные	Периклазохромитовые Хромитопериклазовые Хромитовые Периклазошпинелидные Периклазошпинельные Шпинельные
7. Магнезиальноизвестковые	Периклазоизвестковые Периклазоизвестковые стабилизированные Известковопериклазовые
8. Глиноземоизвестковые	Алюминаткальциевые
9. Известковые	Известковые
10. Хромистые	Корундохромоксидные Хромоксидкорундовые Хромоксидные

1	2
11. Цирконистые	Оксидциркониевые Бадделеитокорундовые Цирконовые Корундооксидцирконийсиликатные Корундохромоксидцирконийсиликатные Периклазооксидцирконийсиликатные
12. Углеродистые	Графитированные Угольные
13. Оксидоуглеродистые	Кремнеземоуглеродистые Шамотноуглеродистые Алюмоуглеродистые Корундокарбидкремнийуглеродистые Периклазоуглеродистые Шпинельнопериклазоуглеродистые Периклазошпинельноуглеродистые Алюмопериклазоуглеродистые Периклазоизвестковоуглеродистые Известковоуглеродистые
14. Карбидкремниевые	Карбидкремниевые Карбидкремнийсодержащие
15. Оксидные	Оксидные Кислородсодержащие
16. Бескислородные	Бескислородные

Таблица 2

## Кремнеземистые огнеупоры

Группа огнеупоров	Массовая доля определяющего химического компонента, SiO <sub>2</sub> , %
Из кварцевого (кремнеземистого) стекла	> 98
Динасовые	> 93
Динасовые с добавками	80 - 93
Кварцевые	85 - 93
Примечание - К группе "кварцевые" относят огнеупоры из кварцитов и кварцевых песков.	

Таблица 3

## Алюмосиликатные и глиноземистые огнеупоры

Группа огнеупоров	Массовая доля определяющего химического компонента, %	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Полукислые	10 - 28	65 - 85
Шамотные	28 - 45	-
Муллитокремнеземистые	45 - 62	-
Муллитовые	62 - 72	-
Муллитокорундовые	72 - 95	-
Из глиноземокремнеземистого стекла	40 - 90	-
Корундовые	> 95	-
Корундовые с добавками	≥85	-

Примечания 1. Муллитокремнеземистые, муллитовые и муллитокорундовые группы огнеупоров относят к высокоглиноземистым.  
2. Огнеупоры в аморфном (стеклообразном) состоянии относят к группе «из глиноземокремнеземистого стекла».

Таблица 4

## Высокомагнезиальные, магнезиальносиликатные и магнезиальношпинелидные огнеупоры

Группа огнеупоров	Массовая доля определяющего химического компонента, %			
	MgO	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Периклазовые	≥85	-	-	-
Периклазофорстеритовые	65 - 85	≥ 7	-	-
Форстеритовые	40 - 65	20 - 45	-	-
Форстеритохромитовые	40 - 60	15 - 30	5 - 15	-
Периклазохромитовые	≥ 60	-	4 - 20	-
Хромитопериклазовые	40 - 60	-	15 - 35	-
Хромитовые	< 40	-	> 30	-
Периклазошпинелидные	50 - 85	-	5 - 20	≤ 25
Периклазошпинельные	> 40	-	-	5 - 55
Шпинельные	20 - 40	-	-	55 - 70

Примечание - Огнеупоры всех групп относят к магнезиальным.

Магнезиальноизвестковые, глиноземоизвестковые  
и известковые огнеупоры

Группа огнеупоров	Массовая доля определяющего химического компонента, %		
	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
Периклазоизвестковые	50 - 90	-	10 - 45
Периклазоизвестковые стабилизированные	35 - 75	-	15 - 40
Известковопериклазовые	10 - 50	-	45 - 85
Алюминаткальциевые	-	> 65	7 - 35
Известковые	-	-	≥ 85
<p><b>Примечания</b></p> <p>1. Периклазоизвестковые, периклазоизвестковые стабилизированные и известковопериклазовые огнеупоры относят к магнезиальным (см. таблицу 4).</p> <p>2. Для огнеупоров группы «периклазоизвестковые стабилизированные» соотношение массовых долей CaO/SiO<sub>2</sub> должно быть свыше 2.</p>			

подавляющую часть промышленных огнеупоров производят из различного минерального сырья – глин, каолинов, доломитов, магнезитов и др.

Огнеупорные глины по составу являются полиминеральными породами, в которых ведущую роль играют кварц, каолинит, слюды и карбонаты [2-4].

Пластические свойства обеспечиваются значительным количеством (до 80 %) тонких частиц размером менее 0,001 мм. В тощих глинах содержание указанных частиц уменьшается в результате увеличения средних (0,01-0,002) и грубых (>0,01 мм) фракций. Основу огнеупорных глин составляет каолин Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*2SiO<sub>2</sub>\*2H<sub>2</sub>O и гидраргилит Al(OH)<sub>3</sub>.

Общую оценку глин делают по сумме Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub>, содержанию Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, огнеупорности и потере массы при прокаливании.

Наиболее вредными примесями являются железистые соединения, снижают свойства глин кварциты и карбонаты.

Глины с большим содержанием щелочных и щелочноземельных соединений и с небольшим содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> легкоплавкие и пригодны для изготовления лишь строительной керамики.

Так, например, Часов-Ярское месторождение глин имеет состав, %: 50-70 SiO<sub>2</sub>; 16-35 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,5-3,0 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а огнеупорность 1580-1630°C.

Каолины – это осадочные породы, образовавшиеся при разложении щелочных алюмосиликатов. Огнеупорность каолинов находится в интервале 1700-1800°C. Наиболее крупное месторождение каолинитов на Украине Владимирское. Состав этих каолинов %: 45-76 SiO<sub>2</sub>; 17-40 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub>, а огнеупорность 1690-1770°C.

Природные высокоглиноземистые материалы служат для производства высокоглиноземистых огнеупоров. Они представлены минералами силлиманитовой группы – силлиманит, андалузит, кианит. Эти минералы имеют общую молекулярную формулу  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ .

В чистом виде в природе эти минералы не встречаются. Примеси существенно снижают огнеупорные свойства сырья.

Гидраты алюминия гидраргилит  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ , биялит и диаспор имеют формулу  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ . Природные месторождения имеют значительное количество примесей в виде  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Cr_2O_3$  и др. Все это вместе называют бокситами, которые используют и для производства алюминия.

Безводный оксид алюминия в природе встречается крайне редко (корунд). Окрашенные его разновидности являются драгоценными камнями (сапфир, рубин и др.).

Кварциты служат исходным сырьем для производства динасовых изделий. С этой же целью используются кварцевые пески и песчаники. Содержание  $SiO_2$  в исходном сырье должно быть не менее 97,98,5 %.

Магнезиты являются основным сырьем для производства периклазовых и периклазосодержащих огнеупоров. Магнезиты – горные породы образованные минералом магнезитом  $MgCO_3$ .

Магнезиты содержат значительное количество примесей. Например, в саткинских магнезитах содержится более 20 минералов-примесей, в том числе доломит, кальцит, пирит и др.

Крупные месторождения магнезитов находятся в России: Саткинское, Тальское, Онотское, Саввинское.

Доломиты представляют собой карбонатно-горную породу, состоящую из двойной углекислой соли  $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ . Доломиты широко распространены в природе. В металлургии используются в виде порошков и изделий.

Магнезиальносиликатное сырье служит основой для производства форстеритовых, периклазофорстеритовых и форстеритохромитовых огнеупоров. Основу этих огнеупоров составляет минерал форстерит  $2MgO \cdot SiO_2$ , который содержится в нескольких горных породах оливинитах, дунитах и др.

Хромиты – это агрегат минералов, в состав которого входят хромит  $FeO \cdot Cr_2O_3$ , шпинели  $MgO \cdot Cr_2O_3$ ,  $MgO \cdot Al_2O_3$ ,  $MgO \cdot Fe_2O_3$  и др. Сырьевые ресурсы хромитовых руд ограничены. Наиболее крупные месторождения находятся на Урале и в Казахстане.

Графит входит в состав углеродистых и углеродсодержащих огнеупоров. Различают три разновидности графита: кристаллический, скрытокристаллический и аморфный. Используют преимущественно кристаллическую разновидность.

Кроме природных сырьевых ресурсов используются и специальные виды сырья, которые получают искусственным путем. Сюда относятся: технический глинозем, электроплавленные корунд, муллит, периклиз, карбиды, нитриды и чистые оксиды.

Технический глинозем является промежуточным продуктом в производстве алюминия. Путем химической переработки бокситов и нефелина получают

гидрат глинозема, а после термообработки – глинозем. Это тонкодисперсный материал, состоящий из зерен размером 40-100 мкм. Содержание  $Al_2O_3$  колеблется незначительно 99,5-99,6.

Электрокорунд получают плавлением в электропечах глинозема или боксита. Промышленность производит белый и нормальный. Белый получают плавкой технического глинозема. Он содержит более 99 %  $Al_2O_3$  и незначительное количество примесей –  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ , и др.

Нормальный электрокорунд получают восстановительной плавкой в электропечи шихты, состоящей из бокситов и углеродистого материала. При этом оксиды Si, Fe, Ti восстанавливаются, и получают ферросплав переменного состава.

Кроме названных сортов промышленность выпускает легированные электрокорунды (хромистый, титанистый), выплавляя их из глинозема с различными добавками.

Электрокорунд выпускают в виде порошков различной зернистости и используют как абразивные материалы.

Карбид кремния получают в электропечах из чистого кварцевого песка (не менее 97 %  $SiO_2$ ) и углерода, которые взаимодействуют при температуре 2000-2200°C по суммарной реакции:  $SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$ .

Нитриды алюминия и кремния получают путем азотирования мелкодисперсных порошков при температуре 1350-1400°C ( $Si_3N_4$ ) и 800 и 1200°C  $AlN$ . Эти материалы используют для получения тиглей, муфель, защитных чехлов термопар, а также при изготовлении некоторых огнеупоров.

В производстве огнеупоров применяют углеродистые материалы - каменноугольные, нефтяные и пековые коксы, получаемые коксованием каменных углей, нефтяных остатков и каменноугольного пека.

В качестве связующих веществ применяют те же смолы, пеки, искусственные смолы (фурасульфитно-спиртовая борда (ССБ), сульфитнодрожжевая бражка (СДБ). Эти продукты цементируют огнеупорные порошки, обладают высокими пластифицирующими свойствами и способствуют спеканию. При нагревании без доступа воздуха (коксовый обжиг) связующие вещества при высоких температурах переходят в качественно новое состояние – кокс, упрочняя наполнитель, склеивая его образующимся коксом.

При производстве огнеупоров из чистых оксидов применяют порошки  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $CaO$ ,  $Cr_2O_3$  и др., получаемые обычно химическим путем. Содержание основного оксида в порошке 98-99,5 %. Состав и количество примесей зависит от исходного сырья.

## 2. МАКРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛИН

Глины отличаются химическим и минералогическим составом, дисперсностью, пластичностью и другими физическими и технологическими свойствами. В настоящем блоке лабораторных работ рассмотрены методы исследования структуры и текстуры глинистого сырья, наличия минералов-примесей, а также определение плотности, гранулометрического состава и удельной поверхности глин.

### Лабораторная работа 1 МАКРООПИСАНИЕ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ

Макроскопическую характеристику составляют на основании осмотра пробы глины с использованием лупы или невооруженным глазом. При этом отмечают следующие особенности: цвет и оттенок (в сухом и влажном состоянии), структуру, текстуру, наличие известковых примесей и их распределение (вскипание от действия 10%-й соляной кислоты), содержание различных примесей: кварца, слюды, гипса, пирита, органических включений и т.д. Характер строения частиц (зерен) минеральной части пород определяется **структурой**, а их взаимное расположение — **текстурой**. Необходимая аппаратура и материалы:

1. лупа 10-кратная;
2. 10%-я соляная кислота.

*Проведение испытаний:*

При макроскопическом изучении глинистого природного сырья обычно оцениваются следующие показатели:

**1. ЦВЕТ.** Глины бывают окрашены в самую разнообразную гамму цветов: от белых до чёрных. Многие глины обладают неоднородной окраской. В этом случае указывают не только основной (главный) цвет, но и дополнительный (например, глина шоколадного цвета с округлыми пятнами зелёного цвета размером до 1-2 см в поперечнике). Цвет обусловлен составом примесей. Оксиды железа придают глинам жёлтый, коричневый, красный тона. Чёрный, серый и бурый цвета обусловлены преимущественно наличием битумов и иных органических соединений. Белесоватые оттенки связаны с наличием в породе гипса или каменной соли.

**2. ТЕКСТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ.** *Текстура* — это совокупность признаков, которые определяются расположением и соотношением размерных, минеральных и иных элементов в пробе естественного сложения. Они обуславливают анизотропные свойства материала в различных направлениях. Наиболее часто наблюдаются следующие текстуры: однородная, слоистая, параллельная, пятнистая, сложная и другие (рис.1).

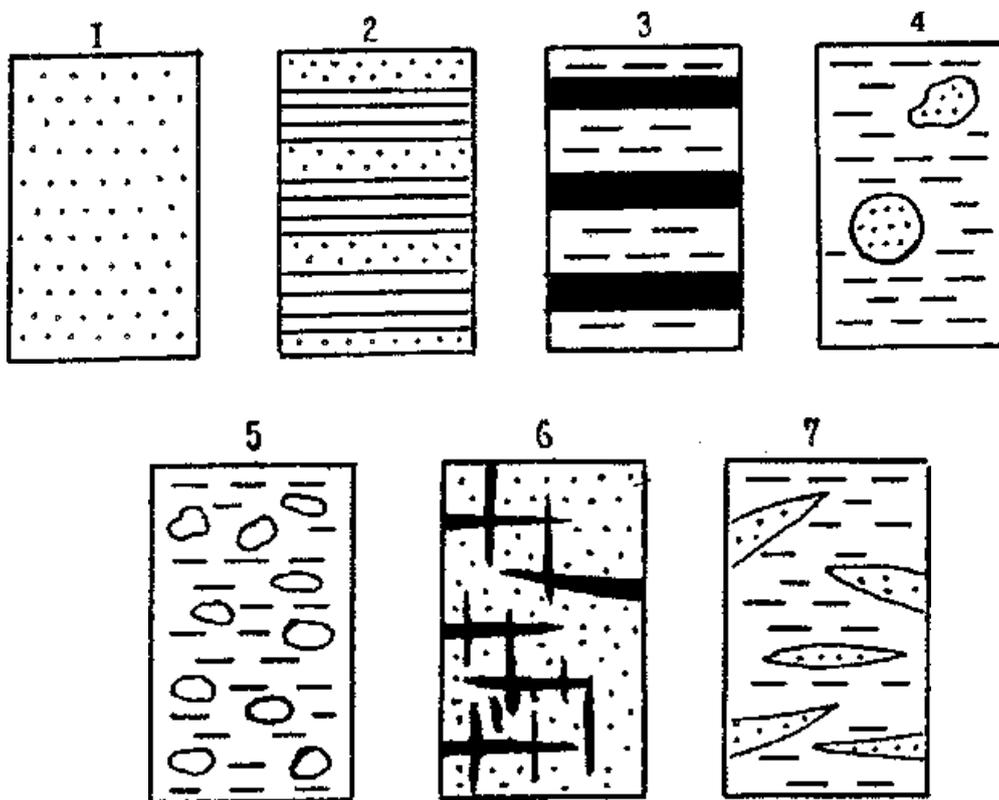


Рис. 1. Наиболее характерные текстуры глинистых пород:  
 1 – однородная; 2 – слоистая; 3 – параллельная; 4 – пятнистая;  
 5 – пористая; 6 – ячеистая; 7 – линзовидная

*Однородная текстура* получается, когда все компоненты, составляющие породу, распределяются в ней более или менее равномерно. Такие глины имеют наиболее постоянный состав, для них обычно характерно изотропное строение.

*Слоистая текстура* — наличие слоек, отличающихся зерновым (гранулометрическим) или минеральным составом, а также наличием каких-либо примесей (например, торфа, песка, гипса и т.д.). Они располагаются в виде слоев разной толщины, параллельно друг другу и основной массе материала. Слойки нередко бывают изогнуты под различными углами или собраны в мелкие складки. При описании слоистой текстуры указывают толщину составляющих элементов и их состав, взаимное расположение. Делают зарисовки исследуемой пробы.

*Параллельная текстура* связана с наличием разноокрашенных полос одного и того же первичного материала. Обычно такое расположение возникает при обогащении каких-либо частей глины хромофорами, например, оксидами железа. Описание ведётся аналогично описанию слоистой текстуры. Указывается, хотя бы предположительно, чем обусловлена различная окраска полос.

*Пятнистое строение* объясняется неравномерным расположением участков, отличающихся друг от друга гранулометрическим составом, минеральными особенностями или характером примесей. В этом случае

оценивается величина пятен и их состав, равномерность Их расположения, их доля по отношению к основной массе. Дается также описание основной массы пробы: максимальный и средний размер пор, их форма и доля (процент) площади сечения образца, занимаемая порами. Сложные структуры (ячеистые, сетчатые, линзовидные) обусловлены неравномерным расположением составных компонентов. Описывают их характер, состав основной массы и выполняют зарисовки пробы.

**3. СТРУКТУРА ГЛИН.** По структурным особенностям различают глины тонкодисперсные, крупнодисперсные, пылеватые, песчаные и разнозернистые.

*Тонкодисперсные глины* состоят из частиц менее 1 мкм. При скатывании из массы в состоянии формовочной влажности (глина, затворенная водой, не прилипает к рукам или металлической поверхности) образуют без разрыва сплошности длинные шнуры толщиной менее 5 мм. При раскатывании влажной глины в руках отдельные частицы ее не ощущаются, а при разрезании ножом не слышно характерного хруста (или скрипа, когда нож соприкасается с твердыми песчаными частицами), и на месте разреза получается гладкая поверхность.

*Крупнодисперсные глины* при скатывании дают более толстые и короткие шнуры. При растирании влажной глины в руках, а также при разрезании ножом чувствуется примесь более крупных, чем глинистые, частиц (говорят, что глина "хрустит"). В лупу иногда видны отдельные мелкие зерна минералов.

*Пылеватые глины.* При скатывании во влажном состоянии образуют короткие шнуры. При разрезании ножом глина издает сильный "хруст". Эти особенности связаны с наличием в пробе твердых минералов, крупность частиц которых выше, чем тинистых.

Песчаные глины дают при скатывании еще более короткие и толстые, быстро крошащиеся шнуры. Резко ощущается присутствие частиц крупнее 0,05 мм.

**4. ПРИМЕСИ.** Примесями могут быть как минеральные, так и органические вещества. Наличие и количество их выявляют визуальным осмотром (невооруженным глазом или с помощью лупы). Из минеральных примесей чаще всего наблюдаются следующие,

Кварц — белые или серые обломки, угловатые или окатанные. Царапают стекло. Обломкам обычно присущ жирный блеск.

Полевые шпаты — белые, серые, желтоватые, розоватые или иного цвета обломки, обычно угловатые. Зерна часто имеют ровные сколы, обусловленные изломом по спайности. При раздавливании зерна могут также раскалываться по плоскостям спайности. Обломки тверже стекла.

Пирит — латунно-желтоватые кристаллы (чаще всего кубической формы). Могут встречаться округлые ребристые агрегаты, представляющие собой сростки кристаллов. Обладают сильным металлическим блеском. При раздавливании дают порошок черного цвета.

Оксиды железа встречаются в виде пленок и примазок, придающих глине желтую, бурую или красную окраску. Наблюдаются также округлые включения бурого цвета. При замещении пирита на оксид железа возникают бурые кристаллы в виде кубов. При раздавливании образуется порошок бурого цвета.

Гипс фиксируется в виде удлинённых кристаллов белого или серого цвета со стеклянным блеском, которые легко разламываются при механическом воздействии и царапаются ногтем.

Карбонаты (преимущественно кальцит) присутствуют в виде желваков округлой или неправильной формы, реже - в виде угловатых или окатанных обломков. Диагностируются по вскипанию от капли 10% соляной кислоты.

Органические примеси — кусочки каменного угля, скопления растительных и животных остатков.

Результаты макроскопических исследований заносят в таблицу по прилагаемой форме (табл.6).

Таблица 6

Макроскопическое описание глинистого сырья

Образец	Цвет глинистого сырья		Текстура	Структура	Примеси	Примечание
	сухого	влажного				

## Лабораторная работа 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ

Гранулометрический (механический, зерновой) состав характеризует глинисто-песчаные образования по размеру слагающих их зерен. Он выражается в виде содержания групп частиц той или иной величины (называемых фракциями) по отношению к массе абсолютно сухой навески, взятой на анализ. Гранулометрический состав является одним из важнейших показателей, определяющих керамические особенности шихт: пластичность, формовочную влажность, усадку, и др. В технологии огнеупорных материалов применяют различные методики определения гранулометрического состава, т.е. дисперсионного анализа. Частицы глин, как правило, менее 50-60 мкм, поэтому дисперсионный анализ глин выполняют преимущественно седиментационным методом, иногда комбинируя его с ситовым и микроскопическим. Один из вариантов седиментационного анализа (пипеточный) нормирован ГОСТ 21216.2-93 Сырье глинистое. Метод определения тонкодисперсных фракций [5]. Настоящий стандарт устанавливает метод определения тонкодисперсных фракций способом седиментационного анализа глинистого сырья. Метод основан на количественном распределении частиц материала по крупности в зависимости от времени их оседания в жидкой среде и последующем весовом определении полученных фракций по крупности. Он достаточно прост в аппаратном отношении и широко используется в студенческих практикумах и технологических лабораториях. Седиментационный анализ основан на законе Стокса, описывающем скорость  $v$  оседания сферической частицы в неподвиж-

ной жидкой среде под действием гравитационного поля:

$$v = \frac{2 \cdot (\rho - \rho_{ж}) \cdot g \cdot r^2}{9 \cdot \eta}, \quad (1)$$

где  $r$  - радиус частицы;

$(\rho - \rho_{ж})$  - разность плотностей частицы и среды;

$g$  - ускорение силы тяжести;

$\eta$  - динамическая вязкость среды.

Как следует из уравнения Стокса, скорость оседания частицы пропорциональна квадрату ее радиуса. Влияние природы системы и температуры определяется изменениями плотностей и вязкости жидкости.

При прохождении частицей расстояния  $h$  за время  $\tau$  ее средняя скорость равна  $V=h/\tau$ , и можно рассчитать величину  $\tau$  как функцию размера частицы по уравнению:

$$\tau = \frac{9 \cdot \eta}{2 \cdot h \cdot g \cdot r^2 \cdot (\rho - \rho_{ж})}, \quad (2)$$

Уравнение позволяет определить время прохождения заданного расстояния частицами известного размера, что и используется в стандартном седиментационном методе определения гранулометрического состава глин.

Определение начинается с приготовления суспензии глины с равномерным по объему распределением частиц, после чего на фиксированной глубине отбирается проба суспензии в момент времени  $\tau$ , рассчитанный по последнему уравнению для заданного размера частиц. К этому моменту на глубине  $h$  не будет частиц с размером больше заданного значения  $r$ , и в пробе будут присутствовать лишь частицы меньшего размера, которые еще не успели пройти контролируемый уровень в суспензии. Отбирая пробы суспензии в различные моменты времени и определяя в них количество дисперсной фазы (глины), можно получить информацию о распределении частиц дисперсной фазы по крупности.

Значения  $\tau$  при заданных величинах  $h$  и  $r$  зависят от температуры, изменяющей вязкость и плотности частиц и среды. Так, для частиц диаметром  $<0,01$  мм при температуре  $15^\circ\text{C}$  при  $h=10$  см и плотности глины  $2650$  кг/м<sup>3</sup> величина  $\tau = 21$  мин 06 с, а при  $25^\circ\text{C}$   $\tau = 16$  мин 39 с (табл. 7).

Прибор для седиментационного анализа пипеточным методом состоит из цилиндра с исследуемой суспензией, пипетки на 25 мл с боковым отверстием на конце и аспирационной системы (водоструйного насоса или другого устройства, позволяющего создать в пипетке нужное разрежение для быстрого отбора пробы). Для регулирования глубины погружения пипетки на ее штативе имеется миллиметровая шкала.

### *Подготовка глины к анализу*

Пробу воздушно-сухой глины дробят в фарфоровой ступке и пропускают полностью через сито с ячейками  $0,25$  мм, высушивают до постоянной массы

при 110°C и отбирают навеску массой 10 г. В конической колбе с обратным холодильником к навеске приливают 150 мл дистиллированной воды и 11 мл 4%-го водного раствора Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (диспергатор); содержимое колбы кипятят в течение часа, охлаждают и пропускают через сетку № 0063 в стеклянный цилиндр емкостью 1000 мл, промывая остаток на сетке, который считают механической примесью, а прошедший через сетку материал — глиной. Остаток переносят в предварительно взвешенный бюкс (тигель), высушивают до постоянной массы и взвешивают.

#### *Ход анализа*

Объем суспензии в цилиндре доводят до 1000 мл, и цилиндр устанавливают в приборе строго вертикально. Опыт начинают только после охлаждения содержимого цилиндра до температуры окружающей среды.

Специальной мешалкой с резиновым наконечником взбалтывают суспензию глины в цилиндре, добиваясь равномерного распределения глины по высоте, и включают секундомер.

В моменты времени, указанные в табл. 7, осторожно вводят пипетку на заданную глубину и отбирают пробу суспензии, которую сливают в предварительно взвешенный стаканчик.

В отобранных пробах определяют количество глины после выпаривания на песочной бане и сушки при 110°C до постоянной массы.

Таблица 7

Моменты времени для отбора проб при пипеточном анализе глины

Диаметр частиц, мм	Глубина отбора проб h, см	Интервал времени при температурах, °С		
		17,5	20,0	22,5
0,01	10	19 мин 18 с	18 мин 39 с	17 мин 33 с
0,005	10	79 мин 08 с	74 мин 34с	70 мин 12 с
0,002	5	240 мин 15с	240 мин 05 с	239 мин 45 с
0,001	7	24 ч 05 мин	21 ч 45 мин	19 ч 30 мин

Оставшаяся в цилиндре фракция имеет размерность 0,05-0,1 мм. Чистую воду над ней удаляют, а оставшуюся массу переносят в фарфоровую чашечку, где ее выпаривают до полной потери влаги. Затем материал взвешивают.

#### *Обработка результатов анализа*

Массовая доля частиц, диаметр которых равен или меньше заданного стоксовского для каждого интервала времени определяется по формуле

$$X_i = \frac{100 \cdot g_{\text{проб}} \cdot V_0}{g_0 \cdot V_{\text{проб}}}, \quad (3)$$

где  $g_{\text{проб}}$  и  $g_0$  - масса сухого вещества в пробе и исходной пробы глины, г;

$V_{\text{проб}}$  и  $V_0$  - объем пробы (25 мл) и начальный всей суспензии (1000 мл).

Результаты седиментационного пипеточного анализа материала заносят в табл. 8 и дается заключение об отношении исследуемой глины по степени дисперсности к соответствующей группе (табл. 9).

Таблица 8

Результаты седиментационного анализа глинистого сырья

Размер фракции, мм	Содержание фракции $X_i$ , %	Размеры фракции, мм	Содержание фракции, %
> 0,063	$X_1$	0,25-0,063	$X_1$
<0,01	$X_2$	0,063-0,01	$100-X_1-X_2$
<0,005	$X_3$	0,01-0,005	$X_2-X_3$
<0,002	$X_4$	0,005-0,002	$X_3-X_4$
		<0,002	$X_4$

Таблица 9

Классификация глин по дисперсности

№ п/п	Наименование групп	Содержание частиц, %, диаметром менее	
		10 мкм	1 мкм
1	Высокодисперсные	> 85	> 60
2	Среднедисперсные	60-85	40-60
3	Низкодисперсные	30-60	15-40
4	Грубодисперсные	< 30	< 15

### Лабораторная работа 3 СИТОВЫЙ СОСТАВ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ

Наиболее простым гранулометрическим анализом является ситовый, применяемый для характеристики песков, крупнообломочных пород, шамота и других огнеупорных порошков.

Ситовый анализ – один из методов определения гранулометрического состава порошков и сыпучих материалов – осуществляется путем механического разделения материала на фракции с частицами определенной крупности.

Ситовый анализ можно проводить ручным и механическим (машинным) способами.

При машинном просеивании навеска анализируемой пробы помещается на сито с наибольшими отверстиями в используемом наборе стандартных сит. Проход из этого сита падает на следующее, с меньшими размерами ячеек сито. Такая последовательность позволяет сита всего набора поставить друг на друга и разделить пробу по размерам частиц на фракции (классы) в одну рабочую

операцию.

При ситовой классификации сыпучего материала применяются сита, которые обозначаются номерами, соответствующими размеру ширины отверстия в свету, выраженному в миллиметрах.

Определение гранулометрического состава глинистого сырья производится с помощью анализатора А20.

### *Устройство анализатора ситового А20*

Анализаторы ситовые предназначены для сухого рассева в периодическом режиме сыпучих материалов на ряд фракций по крупности частиц. Анализаторы относятся к оборудованию лабораторного класса.

Анализаторы могут применяться в различных отраслях промышленности, таких как: горнодобывающая, металлургическая, строительная, химическая, пищевая, фармацевтическая, производство строительных материалов, производство химических удобрений, парфюмерная и многих других. Подлежащий рассеву материал засыпается в верхнее сито, после чего пакет сит, поддон с кольцом и крышка фиксируются на приводе с помощью устройства крепления.

При включении привода пакету сит сообщаются возвратно-поступательные винтовые колебания, и материал перемещается по просеивающей поверхности по спирали: от центра к периферии сита.

Частицы материала размером менее величины отверстий в просеивающей поверхности просыпаются через нее и попадают на следующее сито, где цикл повторяется.

Основными составными частями анализатора являются: вибропривод с устройством крепления, набор сит, крышка, поддон. Набор сит с поддоном и крышкой устанавливается на плите вибропривода и закрепляется при помощи устройства крепления. Сита изготавливаются диаметром 120 мм (сито С12), 200 мм (сито С20) или 300 мм (сито С30). Высота сит составляет 38 или 50 мм. Устройство крепления состоит из траверсы и комплекта шпилек с гайками и контргайками.

### *Принцип работы анализатора ситового А20*

Набор сит с поддоном устанавливается на плите вибропривода. Подлежащий рассеву материал засыпается в верхнее сито, закрывается крышкой, получившийся комплект фиксируется при помощи устройства крепления (рис.2).

После включения вибропривода его плита вместе с комплектом сит совершает возвратно-поступательные винтовые колебания; при этом материал перемещается по ситам от центра к периферии по спирали. Частицы материала размером менее величины отверстий в просеивающей поверхности сита просыпаются через нее и попадают на расположенное ниже сито, где цикл повторяется. В результате рассеиваемый материал распределяется между ситами

и поддоном в соответствии с его фракционным составом. По окончании процесса отсева содержимое каждого сита взвешивается и определяется гранулометрический состав.



Рис. 2. Анализатор ситовый А20

*Выполнение работы:*

1. Провести дробление материала.
2. Провести ситовой анализ.
3. Определить средний размер материала.
4. Определить степень измельчения.
5. Полученные данные свести в таблицу 10 и проанализировать.

Таблица 10

Ситовый анализ глинистого сырья

Класс, мм	Вес, г	Выход, %
13,0-2,50		
+1,60		
+0,63		
+0,40		
+0,315		
+0,20		
+0,16		
+0,10		
+0,063		
+0,050		
-0,008		

## Лабораторная работа 4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ПИКНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*Плотность  $\rho$*  — это отношение массы материала  $g$  к его объему без пор  $V$ . Плотность, рассчитанная по параметрам кристаллической решетки минерала, называется рентгеновской или теоретической и, как правило, отличается от определяемой в опыте (истинной) вследствие особенностей структуры и наличия примесей.

Методы определения плотности различны. Для огнеупорных материалов обычно применяют пикнометрический, нормированный по ГОСТ 2211-65 (ИСО 5018-83) Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения плотности [6].

Метод заключается в определении массы калиброванного объема, содержащего исследуемый материал и жидкость с известной плотностью, называемую пикнометрической. В качестве таковой применяют воду, если материал не взаимодействует с ней, или керосин, толуол, ксилол и другие жидкости, если вода не может быть использована для определений плотности материала, например, для обожженного доломита, каустического магnezита, извести.

Пикнометр (рис.3) представляет собой стеклянную колбу шаровидной формы емкостью 5-100 мл с узким горлышком, и отличается от мерной колбы формой пробки. В средней части горлышка нанесена метка, которая служит для установления по нижнему мениску уровня жидкости. Стандартом (ГОСТ 2211-65 (ИСО 5018-83)) предусмотрено использование в определении плотности огнеупорных материалов пикнометров объемом 25 мл типов ПЖ-1, ПЖ-2 и ПЖ-3 по ГОСТ 22524-77 Пикнометры стеклянные. Технические условия. Предварительная градуировка пикнометра заключается в определении его постоянной  $K$  (массы пикнометрической жидкости в пикнометре). Затем сухую навеску исследуемого материала вносят в пикнометр, заливают ее пикнометрической жидкостью, и для удаления воздуха из пробы и жидкости пикнометр с его содержимым вакуумируют. После полной пропитки пробы материала жидкостью пикнометр термостатируют и, доведя уровень жидкости до градуировочной метки, взвешивают. Эффективную (истинную) плотность рассчитывают по формуле

$$\rho = \frac{\rho_{\text{ж}} \cdot g}{K - (g_2 - g_1)}, \quad (4)$$

где  $g$ ,  $g_1$  и  $g_2$  - соответственно массы образца, пикнометра с образцом, пикнометра с образцом и жидкостью, г;

$\rho_{\text{ж}}$  - плотность пикнометрической жидкости ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ) при температуре опыта.

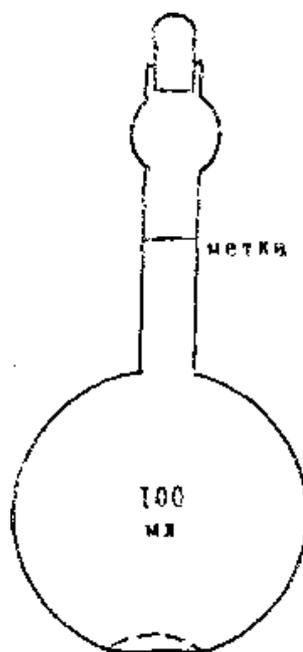


Рис. 3. Пикнометр типа ПЖ

Погрешность определения плотности материалов пикнометрическим методом в рядовых определениях составляет менее  $1 \text{ кг/м}^3$  ( $0,001 \text{ г/см}^3$ ).

#### *Подготовка проб*

Пробу глинистого материала массой около 100 г подсушивают в сушильном шкафу при температуре  $105-115^\circ\text{C}$  до постоянной массы (ГОСТ 2642.1-86 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Метод определения гигроскопической влаги), охлаждают на воздухе, дробят в фарфоровой ступке и отмагничивают. Полученный порошок просеивают через сито с диаметром ячеек 0,5 мм. Прошедший через сито материал сокращают до 25-50 г, измельчают до прохождения без остатка через сетку с ячейками 0,2 мм в свету и отвешивают две пробы массой 5-8 г с точностью до 0,2 мг.

#### *Проведение испытания*

На технических весах с точностью до 0,2 мг взвешивают предварительно вымытый и высушенный пикнометр ( $g_0$ ), всыпают в него пробу материала и определяют его массу с исследуемым материалом ( $g_1$ ), после чего в пикнометр до половины его объема наливают дистиллированную воду, взбалтывают содержимое, контролируя, чтобы на стенках прибора не оставалось частиц глины.

Пикнометр помещают в вакуумную камеру и вакуумируют в течение 30 мин, не допуская разбрызгивания содержимого. Такой же обработке подвергают и воду, необходимую для дополнительного заполнения пикнометра. Затем пикнометр охлаждают до комнатной температуры в термостате, доливают

предварительно вакуумированной дистиллированной водой до метки и взвешивают ( $g_2$ ). Пикнометр освобождают от содержимого, промывают, заполняют до метки вакуумированной водой, взвешивают ( $g_3$ ) и определяют константу пикнометра:  $K = g_3 - g_0$ . Все взвешивания должны выполняться только после термостатирования пикнометра с его содержимым при температуре на 2-5 градусов выше комнатной, но регулируемой с погрешностью не менее 1°C.

Плотность материала рассчитывают по формуле (4).

Определения плотности выполняются с двумя параллельными пробами. Расхождение в полученных результатах не должно превышать 10 кг/м<sup>3</sup> (0,001 г/см<sup>3</sup>), за окончательный результат берут среднее арифметическое из двух определений.

Таблица 11

Определение плотности глинистого материала пикнометрическим методом

Проба №	Масса, г					Плотность, кг/м <sup>3</sup>
	$g$	$g_0$	$g_1$	$g_2$	$g_3$	

### Лабораторная работа 5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ВОЛЮМЕТРИЧЕСКИМ (ОБЪЕМНЫМ) МЕТОДОМ

Данный метод заключается в измерении объема пробы материала в специальном приборе (волюметре). Прибор представляет собой стеклянный сосуд емкостью около 120-150 мл с узкой шейкой длиной 18-20 мл и диаметром около 10 мм (рис. 4). В средней части шейки имеется расширение, выше которого нанесены деления через 0,1 мл от 20 до 23 мл. В нижней части шейки нанесена метка, до которой первоначально наливают жидкость. Проба материала известной массы  $g$  вносится в жидкость, увеличивая объем содержимого прибора. Масса пробы материала подбирается такой, чтобы изменение объема содержимого колбы не вышло за пределы измерительной шкалы. Это изменение объема, измеренное по верхней шкале, принимается за объем пробы  $V$ , и плотность материала пробы определяется как отношение массы пробы к ее объему. Метод отличается быстротой исполнения и меньшей точностью по сравнению с пикнометрическим. При ошибке в определении уровня жидкости по измерительной шкале, равной 0,05 мл, относительная погрешность измерений объема составляет около 0,3%, однако отсутствие вакуумирования пробы повышает погрешность определения плотности для глинистого сырья до 0,8%, т.е. до 20 кг/м<sup>3</sup> (0,02 г/см<sup>3</sup>). Подготовка проб к определению плотности описана в предыдущей лабораторной работе.

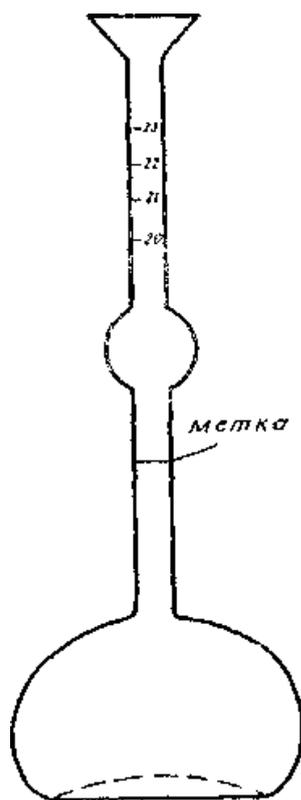


Рис. 4. Волюметр

### *Проведение испытаний*

Волюметр наполняют пикнометрической жидкостью (керосином) до нижней метки. После этого прибор помещают в кристаллизатор, наполненный водой комнатной температуры таким образом, чтобы его колба была полностью погружена в жидкость. В таком виде волюметр оставляют в кристаллизаторе на 30 минут. В течение этого времени происходит выравнивание температуры в сосуде и в приборе. Необходимо следить, чтобы в дальнейшем, когда будут проводиться замеры объема, температура в кристаллизаторе и волюметре была одинаковой, иначе неизбежны искажения результатов исследования.

После выдержки в воде, если уровень керосина в волюметре опустился, добавляют жидкость до метки. Отсчеты берутся по нижней границе мениска. Свободную от жидкости часть тщательно протирают тампоном из фильтровальной бумаги.

Из подготовленной для анализа пробы отвешивают около 55 граммов материала с точностью до 10 мг. В находящийся в воде кристаллизатора прибор небольшими порциями через воронку всыпают отвешенную массу, после чего волюметр вынимают из кристаллизатора и удаляют пузырьки заземленного между частицами глинистого сырья воздуха легким постукиванием о деревянную или резиновую поверхность и вращением прибора между ладонями.

Вновь помещают волюметр в кристаллизатор с водой для выравнивания температуры. Через 30 минут по шкале прибора измеряют изменение объема

содержимого волюметра и рассчитывают плотность материала, кг/м<sup>3</sup>

$$\rho = \frac{1000 \cdot g}{V}, \quad (5)$$

где  $g$  - масса материала, взятого на анализ, г;

$V$  - объем жидкости, вытесненной глиной, мл.

Значение плотности получают как среднее арифметическое из двух, параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать 20 кг/м<sup>3</sup> (0,02 г/см<sup>3</sup>).

Таблица 12

Определение плотности глинистого сырья волюметрическим методом

Проба№	Масса, г	Объем, мл	Плотность, кг/м <sup>3</sup>

### Лабораторная работа 6 ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ГЛИНЫ

Глины являются высокодисперсными системами, то есть системами с развитой поверхностью. Удельная поверхность (площадь поверхности частиц и пор, отнесенная к единице массы или объема) определяет многие физико-механические и технологические свойства глинистых масс, в частности пластичность, адсорбционную емкость, склонность к набуханию, гидрофильность и другие. Определение удельной поверхности может быть выполнено различными способами. Наиболее надежные результаты обычно получают адсорбционными методами с применением достаточно сложной аппаратуры, особенно при использовании адсорбции газов. В настоящей работе применен калориметрический метод, основанный на измерении теплоты смачивания пробы глины водой.

При внесении глины в воду на поверхности глинистых частиц возникают водные оболочки толщиной около 10 нм, обладающие свойствами упругих тел. Адсорбционная вода имеет плотность 1200-2400 кг/м<sup>3</sup> и температуру замерзания до -78°С. Адсорбционные водные пленки вызывают расклинивающее действие, приводящее к набуханию глин. Количество адсорбционно-связанной воды можно оценить по теплоте смачивания материала водой.

Теплота смачивания (изменение энтальпии системы при контакте материала с водой) поверхности минералов составляет около 116 мДж/м<sup>2</sup>, и, определив в опыте теплоту смачивания  $Q$  водой пробы глины массой  $g$ , находят удельную поверхность глины, м<sup>2</sup>/г

$$S = \frac{1000 \cdot Q}{116 \cdot g}, \quad (6)$$

Количество связанной воды в монослое толщиной  $h$  с плотностью  $\rho$  при массе навески 100 г, мг/100 г глины

$$A = 100 \cdot S \cdot h \cdot \rho = 65,2 \cdot S, \quad (7)$$

где  $h=2,76 \cdot 10^{-10}$  м;  $\rho=2400$  кг/м<sup>3</sup>.

Теплота смачивания водой есть результат изменения поверхностной энергии глинистой породы, представляющей собой гетерогенную систему, состоящую из различных по дисперсности и минеральному составу компонентов. Сложность взаимодействия отдельных составляющих предопределяет тепловой эффект в системе "твердое - вода". Это взаимодействие проявляется в некотором несовпадении теплоты смачивания глинистых пород и их составляющих, поэтому определение удельной поверхности глин калориметрическим методом по теплоте смачивания водой обладает большей погрешностью по сравнению с адсорбционными методами. Все же калориметрический метод сравнительно прост и может быть применен для оценки величины удельной поверхности глинистых материалов.

#### *Устройство калориметра*

Определение теплоты смачивания производится в калориметре, конструкция которого может быть различной. В простейшем случае калориметр (рис. 5) состоит из калориметрического сосуда (2), изолирующей системы (3) и метастатического термометра Бекмана (4).

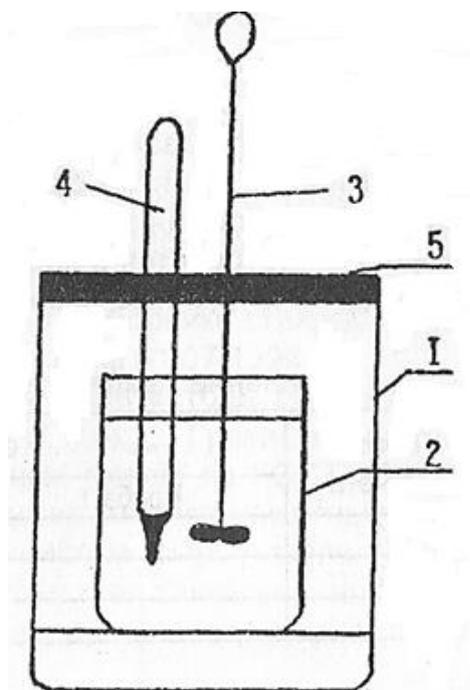


Рис. 5. Схема калориметра

Калориметрический сосуд представляет собой металлический стаканчик или сосуд Дьюара. Изолирующей системой служит оболочка, которая образуется другим сосудом с крышкой из пластмассы. Калориметрический сосуд устанавливается внутри изолирующей системы на теплоизоляционных подставках. В крышке калориметра имеются отверстия для термометра, мешалки (3) и введения испытуемого вещества.

Тепловой эффект (теплоту смачивания  $Q$ ) рассчитывают по изменению температуры ( $\Delta T$ ) калориметрической системы при взаимодействии пробы глины с водой

$$Q = \Delta T \sum g_i \cdot c_i, \quad (8)$$

где  $g_i$  и  $c_i$  - масса и удельная теплоемкость частей калориметрической системы и раствора, которые участвуют в теплообмене;

$\sum g_i \cdot c_i$  - суммарная теплоемкость калориметрической системы. Величину  $\sum g_i \cdot c_i$  вычисляют как сумму теплоемкостей стакана или сосуда Дьюара, мешалки, водно-глинистой суспензии и ртутного резервуара термометра. Для этого предварительно определяют массу названных частей прибора и объем ртутного резервуара термометра Бекмана. Значения удельных теплоемкостей стекла и воды составляют соответственно 0,79 и 4,18 Дж/(г К), а ртутного резервуара термометра — 1,92 Дж/(К мл).

### *Проведение эксперимента*

Исследуемый материал высушивают до постоянной массы при 105-115°C и отбирают 2 пробы массой 15-20 г с точностью до 10 мг.

В калориметрический сосуд заливают 150-200 мл дистиллированной воды, собирают калориметр, включают мешалку и проводят замеры показаний термометра через каждые 30 с в течение 12-15 мин. На девятом-одиннадцатом замере всыпают пробу материала, продолжая замеры температуры до окончания опыта. Затем опыт повторяется с параллельной пробой материала или другими пробами. Данные замеров приводят таблицу 13.

Таблица 13

Изменение температуры калориметрической системы

Номер отсчета	Температура, °С		
	Проба 1	Проба 2	Проба 3
1			
2			
...			

### Определение теплоты смачивания

По данным табл. 8 строят графики изменения температуры калориметрической системы в ходе опытов (термограммы) и определяют изменение в опыте температуры  $\Delta T$  по правилам, принятым в калориметрических измерениях, и рассчитывают теплоту смачивания  $Q$  по уравнению (8), удельную поверхность глины  $S$  уравнение (6)) и количество воды  $A$  в мономолекулярном слое уравнение (7). Окончательные результаты работы представляют таблице 14.

Таблица 14

Теплота смачивания и удельная поверхность глин

Номер пробы глины	Масса пробы $g$ , г	Изменение температуры $\Delta T$ , $^{\circ}C$	Удельная поверхность $S$ , $m^2/g$	Количество воды в монослое $A$ , мг/100г

### 3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ

Основными компонентами глин являются кремнезем, глинозем, оксиды железа, оксид титана, оксиды кальция, магния, щелочных металлов, вода кристаллогидратов и диоксид углерода. Присутствие кристаллической воды и связанного диоксида углерода в основном характеризуется суммарными изменениями массы при прокаливании ( $\Delta m_{\text{прк}}$ ). Определение названных компонентов нормировано по ГОСТ 2642.0-86 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Общие требования к методам анализа [7].

В настоящем пособии рассмотрены лишь методы определения глинозема, оксидов железа, титана, и  $\Delta m_{\text{прк}}$ . Гравиметрическое определение кремнезема в огнеупорных глинах по ГОСТ 2642.3-2014 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида кремния (IV) длится около 20 часов, и в производстве алюмосиликатных огнеупоров контроль кремнезема в глинистом сырье выполняется лишь при арбитражных анализах. Рассмотрен также вариант оценки минералогического состава материала на основе дериватографического исследования.

#### Лабораторная работа 7 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ГЛИНАХ

Оксид алюминия в глинах определяют согласно ГОСТ 2642.4-97 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида алюминия. Настоящий стандарт распространяется на огнеупорное сырье, материалы и изделия кремнеземистые, алюмосиликатные, глиноземистые, глиноземоизвестковые, высокомагнезиальные, магнезиально-известковые, известковые, магнезиально-шпинелидные, магнезиально-силикатные и карбидкремниевые и устанавливает методы определения оксида алюминия:

- комплексонометрический - при массовой доле оксида алюминия от 0,5% до 99%;
- фотометрический - при массовой доле оксида алюминия от 0,05% до 1% для высокомагнезиальных и магнезиально-известковых огнеупоров.

*Комплексонометрический метод* основан на разложении глинистого сырья и алюмосиликатных огнеупорных материалов сплавлением со смесью из равных частей карбонатов натрия и калия и тетрабората натрия, последующем переводом алюминия в алюминат и комплексонометрическом титровании его в среде ацетатного буферного раствора при pH 4,8-5,0 с использованием раствора сульфата меди как второго титранта и индикатора ПАН.

*Аппаратура, реактивы и растворы*

1. печь муфельная ( $t=950-1000^{\circ}\text{C}$ );
2. тигли платиновые;
3. карбонат натрия и тетраборат натрия в смеси 2:1;

4. водный раствор HCl (1:1 и 1:3);
5. водный раствор аммиака (1:1);
6. водный раствор сульфата меди (0,5 Н);
7. водный раствор NaOH 300 г/дм<sup>3</sup>;
8. водный раствор ЭДТА (трилон Б) 0,025 моль/дм<sup>3</sup>;
9. индикатор ПАН, спиртовой раствор 0,002%;
10. ацетатный буферный раствор pH 4,8-5,0;
11. индикаторная бумага конго.

### *Проведение анализа*

Навеску пробы массой 0,1-0,5 г смешивают в платиновом тигле с 3-5 граммами смеси для сплавления и сплавляют в печи при 1000°C в течение 10-30 мин. Содержимое тигля выщелачивают раствором HCl (1:3) объемом 50 мл, выпаривают раствор до объема 40-50 см<sup>3</sup>, охлаждают до 40-50°C и добавляют раствор гидроксида натрия до красного цвета бумаги конго, и приливают в избыток 30 см<sup>3</sup>.

Раствор с осадком кипятят 3-5 мин, охлаждают и переводят в мерную колбу на 200-250 мл, доводят водой до метки, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр, отбрасывая две первые порции фильтрата.

Аликвотную часть раствора 100 см<sup>3</sup> переносят в коническую колбу вместимостью 250-300 см<sup>3</sup>, нейтрализуют соляной кислотой до синего цвета бумаги конго, вводят избыток 2-3 мл и кипятят раствор 2-3 мин. Приливают 15-50 см<sup>3</sup> раствора трилона Б в зависимости от содержания глинозема в пробе, нагревают до кипения, охлаждают до 70-80 градусов, нейтрализуют раствором аммиака и приливают 15-20 см<sup>3</sup> буферного раствора и 5-7 капель индикатора ПАН.

Титрование избытка трилона Б ведут раствором сульфата меди до перехода желто-зеленой окраски в сине-фиолетовую.

Массовую долю глинозема (%) вычисляют по формуле

$$Al_2O_3 = \frac{(V - V_1 \cdot K) \cdot 250 \cdot C \cdot 100}{g \cdot V_2}, \quad (8)$$

где  $V$  - объем прилитого раствора трилона Б, см<sup>3</sup>;

$V_1$  - объем раствора сульфата меди, пошедшего на титрование, см<sup>3</sup>;

250 - объем исходного раствора, см<sup>3</sup>;

$K$  - соотношение между растворами трилона Б и сульфата меди;

$C$  - титр раствора трилона Б по оксиду алюминия, мг/см<sup>3</sup>;

$g$  - масса навески, г;

$V_2$  - объем аликвотной части раствора, мл.

Абсолютные расхождения результатов параллельных определений не должны превышать 0,25%.

*Фотометрический метод определения оксида алюминия в*

*высокомагнезиальных и магнезиально-известковых материалах и изделиях (при массовой доле оксида алюминия от 0,05% до 1%)*

### *Аппаратура, реактивы и растворы*

1. спектрофотометр или колориметр фотоэлектрический лабораторный;
2. рН-метр со стеклянным и насыщенным каломельным электродом или другими соответствующими электродами;
3. кислота уксусная;
4. смесь для сплавления, состоящая из безводных углекислого и тетраборнокислого натрия в отношении 2:1;
5. аммоний хлористый насыщенный раствор;
6. аммиак водный разбавленный 1:1;
7. кислота азотная разбавленная 1:4;
8. спирт этиловый ректификованный технический;
9. индикатор метиловый красный, спиртовой раствор с массовой долей 1%;
10. кислота тиогликолевая, раствор 1:1;
11. мочевины;  
эриохромцианин R, индикатор: 0,14 г эриохромцианина растирают в фарфоровой чашке в 0,3 см<sup>3</sup> азотной кислоты. Смесь после добавления воды и 0,05 г мочевины переносят в мерную колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup>, доводят до метки водой и перемешивают;
12. натрий уксуснокислый 3-водный;
13. аммоний уксуснокислый;
14. ацетатный буферный раствор рН-6;
15. водорода пероксид раствор с массовой долей 30%;
16. кислота соляная раствор 0,1 моль/дм<sup>3</sup>;

### *Проведение анализа*

В стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup> отбирают пипеткой аликвотную часть 50 см<sup>3</sup> исходного раствора после выделения оксида кремния, добавляют несколько капель азотной кислоты, накрывают часовым стеклом и доводят до кипения. Затем в стакан добавляют 10 см<sup>3</sup> насыщенного раствора хлористого аммония и раствор аммиака (1:1) до слабого запаха. Осадок гидроксидов выдерживают 10-15 мин на электрической плитке со слабым нагревом.

Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности, промывают горячей водой, растворяют на фильтре подогретым раствором азотной кислоты (1:4) и промывают фильтр горячей водой, собирая весь раствор в стакан, в котором проводилось осаждение. Полученный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доводят водой до метки, перемешивают.

При массовой доле оксида кремния (IV) до 1% допускается проводить анализ из отдельной навески, разложенной сплавлением со смесью углекислого натрия и тетраборнокислого натрия в отношении 2:1, исключив процедуру отделения полуторных оксидов. Для определения оксида алюминия из

исходного раствора отбирают аликвотную часть раствора 5-10 см<sup>3</sup> в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, прибавляют одну каплю раствора метилового красного и нейтрализуют раствором аммиака (1:1), а затем приливают раствор азотной кислоты 1 моль/дм<sup>3</sup> точно до перехода окраски индикатора. Добавляют 0,2 см<sup>3</sup> раствора тиогликолевой кислоты, 6 см<sup>3</sup> раствора эриохромцианина R и 20 см<sup>3</sup> ацетатного буферного раствора. Доводят до метки водой, перемешивают и точно через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 535 нм или при использовании зеленого светофильтра. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, содержащий все применяемые реактивы.

Массовую концентрацию оксида алюминия находят по градуировочному графику, который строят в тех же условиях.

Для построения градуировочного графика в шесть из семи мерных колб вместимостью по 100 см<sup>3</sup> отмеряют 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см<sup>3</sup> градуировочного стандартного раствора алюминия В и 4,5; 4,0; 3,0; 2,0; 1,0; и 0 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, прибавляют в каждую колбу по одной капле раствора метилового красного. По измеренным значениям оптической плотности и соответствующим им массовым концентрациям оксида алюминия (мг/см<sup>3</sup>) строят градуировочный график.

Массовую долю оксида алюминия вычисляют по формуле

$$Al_2O_3 = \frac{C \cdot V \cdot V_1}{g \cdot V_2 \cdot 1000} \cdot 100, \quad (9)$$

где С -массовая концентрация оксида алюминия, найденная по градуировочному графику, мг/см<sup>3</sup>;

V- общий объем исходного раствора, см<sup>3</sup>;

V<sub>1</sub>- общий объем анализируемого раствора, см<sup>3</sup>;

g- масса навески пробы, г;

V<sub>2</sub>- объем аликвотной части исходного раствора, см<sup>3</sup>.

## **Лабораторная работа 8** **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И ТИТАНА**

Химические методы определения оксида железа (III) и титана в глинах, нормированные ГОСТ 2642.5-97 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида железа (III) и ГОСТ 2642.6-97 Огнеупоры и огнеупорное сырье [8, 9]. Методы определения оксида титана (IV), требуют предварительного перевода пробы в водный раствор сплавлением с карбонатом и тетраборатом натрия и последующими операциями фильтрования, перевода анализируемого элемента в окрашенный комплекс и фотометрического окончания.

### *Методы определения оксида титана (IV)*

Оксид титана (IV) определяется согласно ГОСТ 2642.6-97 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида титана (IV). Настоящий стандарт распространяется на огнеупорное сырье, материалы и изделия кремнеземистые, алюмосиликатные, глиноземистые, глиноземоизвестковые, высокомагнезиальные, магнезиально-известковые и устанавливает фотометрические методы определения оксида титана (IV) с пероксидом водорода при массовой доле от 0,05% до 5% и с диантипирилметаном - от 0,02% до 0,2%.

*Фотометрический метод определения оксида титана (IV) с пероксидом водорода (при массовой доле от 0,05% до 5%).*

#### *Аппаратура, реактивы и растворы:*

1. спектрофотометр или колориметр фотоэлектрический лабораторный;
2. печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая нагрев до температуры 900 °С - 1000 °С;
3. тигли платиновые;
4. натрий углекислый;
5. натрий тетраборнокислый 10-водный обезвоженный при температуре (400±20) °С;
6. калий углекислый;
7. смесь для сплавления, состоящая из углекислого натрия, безводного тетраборнокислого натрия и углекислого калия в соотношении 1:1:1;
8. смесь для сплавления: натрий углекислый и натрий тетраборнокислый безводный смешивают в соотношении 2:1;
9. калий пиросернокислый;
10. кислота серная разбавленная 1:20 и 1:9;
11. кислота ортофосфорная;
12. водорода пероксид разбавленный 1:9;
13. титана (IV) оксид, ч.д.а. или ос.ч.
14. стандартный раствор оксида титана (IV): навеску оксида титана (IV) массой 0,2г, предварительно прокаленную при температуре (1000±50)°С до постоянной массы, сплавляют в платиновом тигле с 4 г пиросернокислого калия при температуре (850±50)°С до получения прозрачного расплава. Остывший сплав растворяют в 150 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты (1:9), нагревая на электроплитке с закрытой спиралью. Охлажденный прозрачный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доливают до метки раствором серной кислоты (1:20) и перемешивают;
15. стандартный раствор имеет массовую концентрацию оксида титана (IV) 0,0002 г/см<sup>3</sup>.

### Проведение анализа

Навеску материала массой 0,2 г (при массовой доле оксида титана (IV) до 3%) и 0,1 г (при массовой доле оксида титана (IV) свыше 3%) помещают в платиновый тигель, смешивают с 2-3 г смеси для сплавления, сплавляют в муфельной печи при температуре  $(1000 \pm 50)$  °С в течение 15-20 мин.

Сплав охлаждают, растворяют в растворе серной кислоты (1:20), переводят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, прибавляют 2-3 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты, 3 см<sup>3</sup> раствора пероксида водорода (1:9), доливают до метки тем же раствором серной кислоты и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность растворов на колориметре с синим светофильтром (область светопропускания 400-450 нм) в кювете толщиной поглощающего слоя 20 мм. В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта, проведенный через все стадии анализа, содержащий все применяемые реактивы в соответствующих количествах.

Массу оксида титана (IV) в граммах определяют по градуировочному графику. Для определения массовой доли оксида титана (IV) можно использовать аликвотную часть раствора после выделения оксида кремния (IV) по ГОСТ 2642.3-97 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида кремния (IV).

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> отмеряют бюреткой аликвотные части стандартного раствора титана: 2,0; 4,0; 7,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 и 30,0 см<sup>3</sup>, что соответствует 0,0004; 0,0008; 0,0014; 0,0020; 0,0030; 0,0040; 0,0050 и 0,0060 г оксида титана (IV).

В каждую колбу прибавляют 2-3 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты, 3 см<sup>3</sup> раствора пероксида водорода, доливают до метки раствором серной кислоты (1:20), перемешивают. В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта.

По найденным средним арифметическим значениям оптической плотности из трех серий опытов и соответствующим им массам оксида титана (IV) в граммах строят градуировочный график.

Массовую долю оксида титана (IV) вычисляют по формуле:

$$TiO_2 = \frac{g}{g_1} \cdot 100, \quad (10)$$

где  $g$  - масса оксида титана (IV), найденная по градуировочному графику, г;  
 $g_1$  - масса навески, г.

При анализе аликвотной части раствора массовую долю оксида титана (IV) вычисляют по формуле:

$$TiO_2 = \frac{g \cdot V}{g_1 \cdot V_1} \cdot 100, \quad (11)$$

где  $V$  - объем исходного раствора, см<sup>3</sup>;

$V_1$  - объем аликвотной части исходного раствора, см<sup>3</sup>.

*Фотометрический метод определения оксида железа (III) с сульфосалициловой кислотой (при массовой доле от 0,05% до 6%)*

Метод основан на измерении оптической плотности образующегося в аммиачной среде комплекса трисульфосалицилата железа при использовании сульфосалициловой кислоты в качестве комплексообразователя.

*Аппаратура, реактивы и растворы*

1. печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая нагрев до температуры 950 °С - 1000 °С;
2. тигли платиновые;
3. колориметр фотоэлектрический лабораторный или спектрофотометр.
4. натрий углекислый;
5. натрий тетраборнокислый 10-водный обезвоживают при температуре (400±20) °С;
6. калий углекислый;
7. смесь для сплавления: углекислый натрий, тетраборнокислый натрий безводный и углекислый калий смешивают в отношении 1:1:1 или углекислый натрий и тетраборнокислый натрий - в отношении 2:1;
8. калий пироксернокислый;
9. кислота серная разбавленная 1:9;
10. кислота фтористоводородная;
11. кислота соляная разбавленная 1:1 и 1:3;
12. аммиак водный;
13. кислота сульфосалициловая 2-водная по ГОСТ 4478, раствор с массовой долей 30%;
14. аммоний виннокислый средний по нормативной документации, раствор с массовой долей 25%;
15. железа оксид по нормативной документации, х.ч., или железо карбонильное;
16. стандартный раствор оксида железа (III): 0,1 г высушенного при (110±5) °С в течение 1 ч оксида железа помещают в коническую колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, приливают 50 см<sup>3</sup> соляной кислоты (1:1) и, накрыв колбу, нагревают на водяной бане до полного растворения. Затем раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доводят водой до метки и перемешивают. Стандартный раствор имеет массовую концентрацию оксида железа (III) 0,0001 г/см<sup>3</sup> (раствор А);
17. градуировочный стандартный раствор оксида железа (III): 20 см<sup>3</sup> стандартного раствора А пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, прибавляют 1 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:9), доводят водой до метки и перемешивают. Градуировочный стандартный раствор имеет массовую концентрацию оксида железа (III) 0,00002 г/см<sup>3</sup> (раствор Б).

## Проведение анализа

Исходные растворы для проведения анализа готовятся следующим образом: Для получения исходного раствора навеску материала массой 0,2-0,5 г смешивают в платиновом тигле с 3-5 г смеси для сплавления и сплавляют в муфельной печи при температуре (950±50) °С в течение 20-40 мин. Остывший сплав помещают в стакан, в который предварительно налито 60 см<sup>3</sup> нагретой до 60 °С - 70 °С соляной кислоты (1:3); растворение ведут при нагревании. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доводят до метки водой и перемешивают.

Объем аликвотной части исходных растворов в зависимости от массовой доли оксида железа (III), приведен в таблице 15.

Таблица 15

Объем аликвотной части исходных растворов в зависимости от массовой доли оксида железа (III)

Массовая доля оксида железа (III), %	Объем аликвотной части раствора, см <sup>3</sup>
От 0,05 до 1,00 включ.	25
Св. 1,00 " 3,00 "	10
" 3,00 " 6,00 "	5

Аликвотную часть раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, прибавляют 2 см<sup>3</sup> виннокислого аммония, 15 см<sup>3</sup> раствора сульфосалициловой кислоты, раствор аммиака до появления устойчивой желтой окраски и еще 3 см<sup>3</sup> в избыток. Раствор охлаждают, доводят до метки водой и перемешивают, в случае выпадения осадка или появления мути раствор следует отфильтровать.

Оптическую плотность раствора измеряют на фотоколориметре с синим светофильтром (область светопропускания 400-450 нм) в кювете толщиной слоя 30 или 50 мм. В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта, содержащий все применяемые реактивы.

Массу оксида железа (III) в граммах находят по градуировочному графику. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают аликвотные части градуировочного стандартного раствора Б: 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0 см<sup>3</sup>, что соответствует 0,00002; 0,00005; 0,0001; 0,0002; 0,0003; 0,0004; 0,0005; 0,0006 г оксида железа (III).

По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им массам оксида железа (III) в граммах строят градуировочный график.

Массовую долю оксида железа (III) вычисляют по формуле:

$$Fe_2O_3 = \frac{g \cdot 250}{g_1 \cdot V} \cdot 100, \quad (12)$$

где  $g$  - масса оксида железа (III), найденная по градуировочному графику, г;

250 - исходный объем раствора, см<sup>3</sup>;

V - объем аликвотной части раствора, см<sup>3</sup>;

$g_1$  - масса навески, г.

Разрешено совмещение анализов оксидов железа и титана с определением глинозема, однако и в этом случае длительность анализа составляет от 6 до 10 часов.

## **Лабораторная работа 9**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ**

Наиболее современным методом определения состава глинистого сырья является рентгенофлуоресцентный метод, который проводится на спектрометре рентгеновском энергодисперсионном, типа ARL QuantX фирмы "Thermo FisherScientific, Inc", США.

Данный спектрометр позволяет проводить анализ жидких, твердых и сыпучих образцов на наличие элементов от натрия до урана. Прибор оснащен рентгеновской трубкой с родиевым анодом. В зависимости от условий анализа на рентгеновскую трубку может подаваться ускоряющее напряжение от 4 кВ до 50 кВ. Возникающее в трубке тормозное излучение проходит через соответствующий условию фильтр и попадает на образец. Для повышения чувствительности установки, а также разрешающей способности, анализ различных групп элементов проводят при разных условиях. Например, для анализа элементов от натрия (Na) до серы (S) на трубку рекомендуется подавать напряжение 4 кВ, а фильтр не использовать. К тому же образец желательно помещать при этом в вакуум или в гелиевую атмосферу (низкоэнергетическое излучение сильно поглощается воздухом). Это условие измерения в программном обеспечении к установке называется Low Za. А если необходимо проанализировать элементы от хлора (Cl) до скандия (Sc), то на рентгеновскую трубку нужно подавать напряжение 8 кВ и использовать целлюлозный фильтр (условие Low Zb). Дело в том, что при возникновении на аноде тормозного излучения может появиться и характеристическое излучение атомов элемента, из которого сделан анод. Так для родия существует La1-линия с энергией 2,7 кэВ, которая может затруднить анализ элементов, у которых K $\alpha$ -линия имеет близкое значение. Целлюлозный фильтр, расположенный до образца, устраняет низкоэнергетическое (менее 4 кэВ) тормозное излучение, включая данную линию, тем самым обеспечивая низко рассеянный фон, на котором отчетливо видны K $\alpha$ -линии элементов от хлора (Cl) до скандия (Sc) и La-линии элементов от технеция (Tc) до цезия (Cs). Ту же роль при анализе играют и другие фильтры (алюминиевый, палладиевый и медный), используемые в других условиях для анализа других элементов.

Падающее на образец первичное рентгеновское излучение вызывает

появление вторичного (флуоресцентного) излучения атомов элементов, присутствующих в образце. Это излучение является характеристическим. Оно попадает на кремниевый детектор, в котором происходит формирование импульсов тока, пропорциональных энергии фотонов. Для обеспечения правильной работы детектора требуется низкая температура (примерно – 85 °С). Такая температура достигается с помощью термоэлектрических охладителей, использующих для охлаждения эффект Пельтье. Далее происходит обработка полученных импульсов (измерение величины и количества) и передача данных на персональный компьютер.

Программное обеспечение спектрометра – пакет программ WinTrace – позволяет проводить качественный, полуколичественный и количественный анализы. Качественный и количественный анализы проводятся с помощью программы Acquisition Manager. Результатом качественного анализа является график зависимости интенсивности флуоресцентного излучения от энергии фотонов с поэлементной идентификацией пиков, который выводится на экран монитора компьютера и сохраняется в отдельном файле.

Бесстандартный полуколичественный анализ производится с помощью программы UniQuant. Одной из особенностей этого способа является его малое время – полный анализ всех 79 элементов происходит за 20 минут, а при анализе специального ряда элементов это время может быть снижено до 5 минут. Однако, достоверность полученных результатов может колебаться в широких пределах и сильно зависит от дополнительных сведений об образце. В настоящее время данный вид анализа набирает всё большую популярность, и примерно половина пользователей WinTrace предпочитают его стандартному анализу, требующему построения градуировочных кривых.

При наличии нескольких (от 5) стандартных образцов возможно проведение количественного анализа. Этот способ требует предварительной подготовки в виде получения градуировочных кривых (с помощью программы Method Explorer), что порой занимает большое время. Однако, затем на достаточно точный анализ одновременно нескольких элементов уходят всего десятки секунд.



Рис. 6. Спектрометр рентгеновский энергодисперсионный, типа ARL QuantX фирмы "Thermo FisherScientific, Inc", США

Спектрометр (рис.6) состоит из источника рентгеновского излучения, устройства для установки и смены исследуемых образцов, приемника вторичного излучения и системы регистрации и обработки данных.

В качестве источника рентгеновского излучения в спектрометре используется рентгеновская трубка ( $U_{\max}=50$  кВ,  $I_{\max}=98$  мА, максимальная выходная мощность 50 ВА, материал анода в базовом исполнении - родий).

Возбужденное в образце вторичное (характеристическое) излучение попадает на детектор (кремний-литиевый полупроводниковый счетчик, охлаждаемый термоэлектрическим холодильником до температуры минус  $100^{\circ}\text{C}$ ), сигнал с которого обрабатывается многоканальным анализатором.

Приборы имеют камеру для образцов, позволяющую производить анализ жидких сред, твердых образцов, порошков, гранул, тонких пленок. Дополнительно прибор может быть укомплектован автосамплерами на 10 или 20 образцов.

Для определения легких элементов (от натрия до кальция) в жидкостях анализатор снабжен системой гелиевой продувки камеры. При анализе легких элементов в твердых пробах используется система вакуумирования камеры образцов.

Конструктивно спектрометр имеет настольное исполнение в виде одного блока. Управление процессом измерения и настройки осуществляется от внешнего компьютера.

#### *Выполнение измерений*

**ВНИМАНИЕ!** Все действия необходимо проводить под наблюдением лаборанта или преподавателя!

1. Подготовить образец к анализу. Для этого в зависимости от образца возможно использование мельницы-ступки, пресса, кюветы и т.п.

2. Провести с образцом все три вида анализа: качественный, полуколичественный и количественный. Для этого поместить образец на предметный стол спектрометра и закрыть крышку прибора. На компьютере запустить соответствующую программу (для качественного и количественного анализов – Acquisition Manager, для полуколичественного – UniQuant). Провести в программе все необходимые действия под руководством лаборанта или преподавателя и запустить анализ (возможна и самостоятельная работа в программе при условии предварительного внимательного изучения "Руководства к пользованию" пакета программ WinTrace).

3. Результаты анализов свести в таблицу 40 и сделать выводы.

Таблица 40 - Анализ на содержание минеральных компонентов глинистом сырье

Содержание, %							
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

### Лабораторная работа 10 ИЗМЕНЕНИЕ МАССЫ ГЛИНЫ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

При нагреве и обжиге глин происходит термическая диссоциация гидросиликатов, гидроксидов, карбонатов, окисление органических остатков, сульфидов и другие химические реакции, сопровождающиеся изменением массы материала. Суммарной количественной характеристикой поведения глин при нагреве на воздухе является "Изменение массы при прокаливании ( $\Delta m_{\text{прк}}$ )", определяемое как суммарное уменьшение массы материала (%) при нагреве до 1000°C на воздухе и выдержке в течение 60 минут (ГОСТ 2642.2-86 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения изменения массы при прокаливании) [10]. Настоящий стандарт распространяется на огнеупорное сырье, материалы и изделия и устанавливает гравиметрические методы определения изменения массы при прокаливании (от 0,1% до 50%).

*Гравиметрический метод определения изменения массы при прокаливании*

Пробу прокаливают в электрической печи при (1000±50) °С до постоянной массы и определяют изменение ее массы гравиметрическим методом.

*Аппаратура:*

1. печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева 1000 °С - 1100 °С;

2. тигли фарфоровые низкие N 2, 3 или 4;
3. шкаф сушильный с терморегулятором;
4. эксикатор.

### *Проведение анализа*

Навеску массой 1 г взвешивают в фарфоровом тигле, прокаленном при  $(1000\pm 50)$  °С до постоянной массы. Тигель с навеской помещают в муфельную печь, нагретую не выше 400 °С, постепенно нагревают до  $(1000\pm 50)$  °С и выдерживают при этой температуре в течение 1 ч, затем охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют по 10 мин до достижения постоянной массы.

Массовую долю изменения массы при прокаливании вычисляют по формуле:

$$\Delta m_{\text{прк}} = \frac{g_1 - g_2}{g} \cdot 100, \quad (13)$$

где  $g_1$  - масса тигля с навеской до прокаливании, г;

$g_2$  - масса тигля с навеской после прокаливании, г;

$g$  - масса навески, г.

### *Гравиметрический метод определения потери массы при прокаливании в высокомагнезиальных и магнезиально-известковых огнеупорных материалах и изделиях*

Пробу прокаливают в электрической печи при  $(1050\pm 50)$  °С до постоянной массы и определяют изменение ее массы.

### *Аппаратура*

-электрическая печь с автоматическим регулированием температуры, обеспечивающая температуру нагрева 1100 °С.

### *Проведение анализа*

Навеску массой 1,0 г помещают в платиновый или фарфоровый тигель, прокаленный при 1050 °С до постоянной массы, охлажденный в эксикаторе и взвешенный.

Тигель с навеской помещают в электрическую муфельную печь с температурой не выше 350 °С и постепенно нагревают до температуры 1050 °С. Пробу выдерживают при этой температуре в течение 1 ч, затем охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание при 1050 °С в течение 20 мин повторяют до постоянной массы.

Массовую долю изменения массы при прокаливании вычисляют по формуле:

$$\Delta m_{\text{прк}} = \frac{g_1 - g_2}{g} \cdot 100, \quad (14)$$

где  $g_1$  - масса тигля с навеской до прокаливания, г;  
 $g_2$  - масса тигля с навеской после прокаливания, г;  
 $g$  - масса навески, г.

В практике технического контроля аркалыкских глин изменение массы при прокаливании используют для оценки содержания глинозема, поскольку точное его определение по ГОСТ 2642.2-86 занимает несколько часов. Способ основан на том, что огнеупорные аркалыкские глины состоят в основном из каолинита  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta m_{\text{прк}} = 13,95\%$ ) и гидраргиллита  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta m_{\text{прк}} = 34,6\%$ ). Содержание других минералов: лимонита (гидроксида железа), рутила (оксида титана), кварцита, карбонатов не превышает 10%, поэтому повышение доли гидраргиллита и снижение содержания каолинита приводят к увеличению значения  $\Delta m_{\text{прк}}$ . При обработке результатов анализа более 300 проб аркалыкской глины нами получено уравнение прямой

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = 2,11 \cdot \Delta m_{\text{прк}} + 15,26, \quad (15)$$

Коэффициент корреляции составил 0,972, а среднеквадратичная ошибка 0,9% при содержании глинозема от 41 до 64%.

Аналізу предшествует получение абсолютно сухого материала по методике, описанной выше. Пробу сухой глины массой один грамм, взвешенную на аналитических весах с точностью до 0,2 мг, ссыпают в фарфоровую лодочку и помещают в муфельную печь с температурой 1000°C на один час. Охлаждение пробы до комнатной температуры выполняют в эксикаторе с хлоридом кальция или силикагелем в качестве осушителя. Взвешивание прокаленной пробы осуществляют с точностью 0,2 мг. Изменение массы при прокаливании рассчитывают из соотношения

$$\Delta m_{\text{прк}} = \frac{100 \cdot (g_1 - g_2)}{g_0}, \quad (16)$$

где  $g_1$  и  $g_2$  - массы тигля с пробой до и после прокаливания;  
 $g_0$  - исходная масса пробы.

Определения  $\Delta m_{\text{прк}}$  ведут с двумя параллельными пробами. Результаты представляют в виде таблицы, в которую заносят номер пробы, массу лодочки  $g$ , массу лодочки с навеской глины  $g_1$  массу навески  $g_0$ , массу лодочки с пробой после прокаливания  $g_2$  и рассчитанное значение  $\Delta m_{\text{прк}}$  для каждого из параллельных определений (табл. 17). Для огнеупорной глины Аркалыкского месторождения оценить содержание глинозема по приведенному выше уравнению линейной корреляции.

## Определение изменения массы глины при прокаливании

Проба глины, №	Масса, г				Изменение $\Delta m_{\text{прк}}$ , %
	$g$	$g_1$	$g_2$	$g_0$	

### Лабораторная работа 11 ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛИН

Одним из комплексных методов исследования минерального состава и поведения материалов при нагреве является дериватография — физико-химический метод анализа, совмещающий дифференциально-термический анализ (ДТА) с дифференциально-гравиметрическим (ДТГ).

В этом методе в одном опыте изучается изменение температуры и массы пробы материала при нагреве с заданной скоростью. Экспериментальная установка "Дериватограф" состоит из печи и электронных блоков: управления скоростью нагрева, определения массы, дифференциального термического и гравиметрического и регистрирующего.

В печи расположены две термопары, на спаи которых устанавливаются платиновые тигли с исследуемой пробой и эталоном, не претерпевающим в изучаемом интервале фазовых и химических превращений. Каждая из термопар взвешивается с помощью специального блока (электронных весов). Разность температур образца и эталона усиливается и регистрируется специальным пишущим устройством. Масса пробы фиксируется специальным блоком. Результатом опыта является дериватограмма, содержащая следующие кривые:

- кривая изменения температуры пробы во времени (интегральная);
- кривая ДТА (производная от интегральной кривой по времени);
- интегральная кривая изменения во времени массы пробы;
- кривая ДТГ (производная от интегральной гравитационной кривой по времени). Эта кривая может отсутствовать на дериватограмме в зависимости от конструкции прибора и режима проведения опыта.

Различные фазовые и химические превращения в пробе материала вызывают появление на кривой ДТА соответствующих максимумов или минимумов (пиков). Эндотермические превращения являются причиной возникновения минимумов, а экзотермические — максимумов. Температура этих пиков является основной характеристикой для идентификации превращения. Так, для чистого каолинита обнаруживают один эндотермический пик при 580-600 и экзотермический при 900°C. Эндотермический вызван дегидратацией каолинита с образованием метакаолинита:



а экзотермический - образованием муллита:



### *Термический анализ на синхронном термоанализаторе STA 449*

Термический анализ методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) на синхронном термоанализаторе STA 449, NETZSCH (Германия) (рис. 7) проводят в динамическом режиме со скоростью нагрева 10 град/мин в потоке воздуха (30 см<sup>3</sup>/мин) в интервале температур 30-1000 °С. Преимуществом данного метода является высокая чувствительность.

Данный прибор позволяет определить:

- изменение и скорость изменения массы образца (кривая ТГ и ДТГ);
- тепловой эффект процесса (кривая ДСК);
- температуру разложения T<sub>i</sub>;
- температуру прекращения горения T<sub>к</sub>;
- максимальную температуру T<sub>max</sub> продуктов;
- изменение массы при прокаливании (ИМПП).



Рис. 7 –Термический анализатор STA 449

На рисунках 8 и 9 представлены примеры термогравиметрических (ТГ) кривых и дифференциально термогравиметрических кривых (ДТГ) углеродсодержащего глинистого материала.

Термогравиметрические (ТГ) кривые, отражают потерю массы при нагреве в среде воздуха, а кривая ДТГ, в отличие от ТГ, позволяет определить скорость изменения массы исследуемых нами образцов.

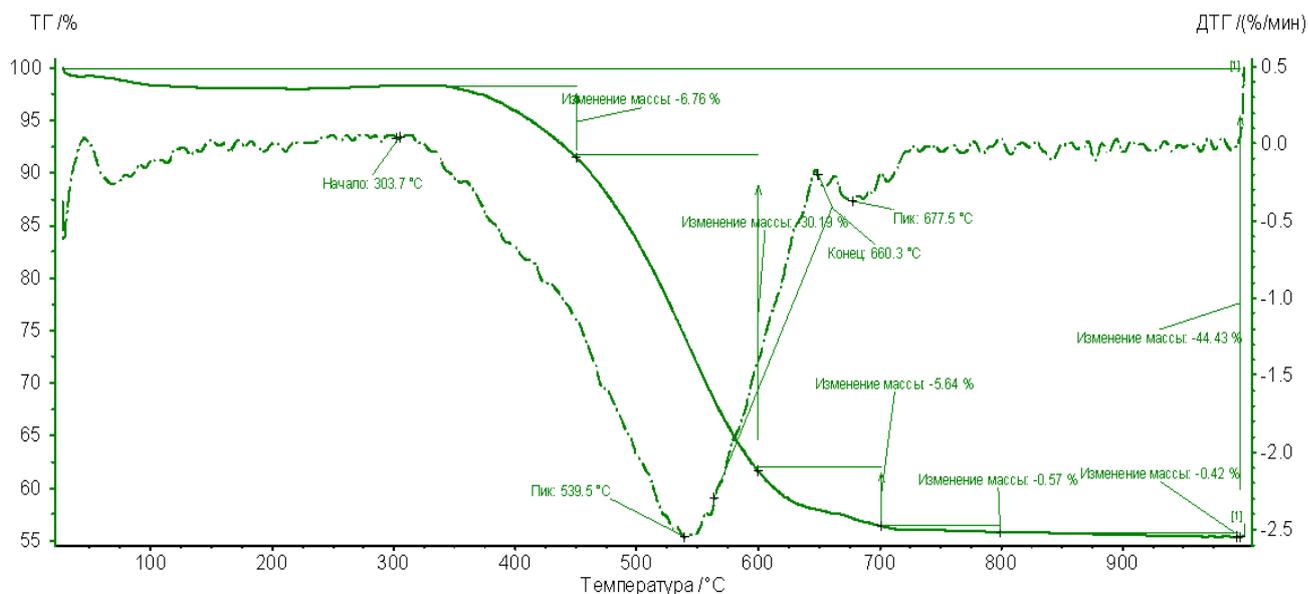


Рис. 8- Кривые ТГ и ДТГ непрерывного нагрева глинистого материала  
 В таблице 18 приведены потери массы смесей в определённых интервалах температур.

Таблица 18

Результаты термогравиметрического анализа глинистого материала

Потеря массы, % (в интервале температур, °C)				
300- 450	450-600	600 - 700	700-800	800-1000
9,68	50,91	18,57	0,86	0,36

Как видно из табл. 5 наибольшая потеря массы для исследуемого образца наблюдаются в диапазоне температур 450-600°C, что составляет порядка 65-67% от всей массы глинистого материала.

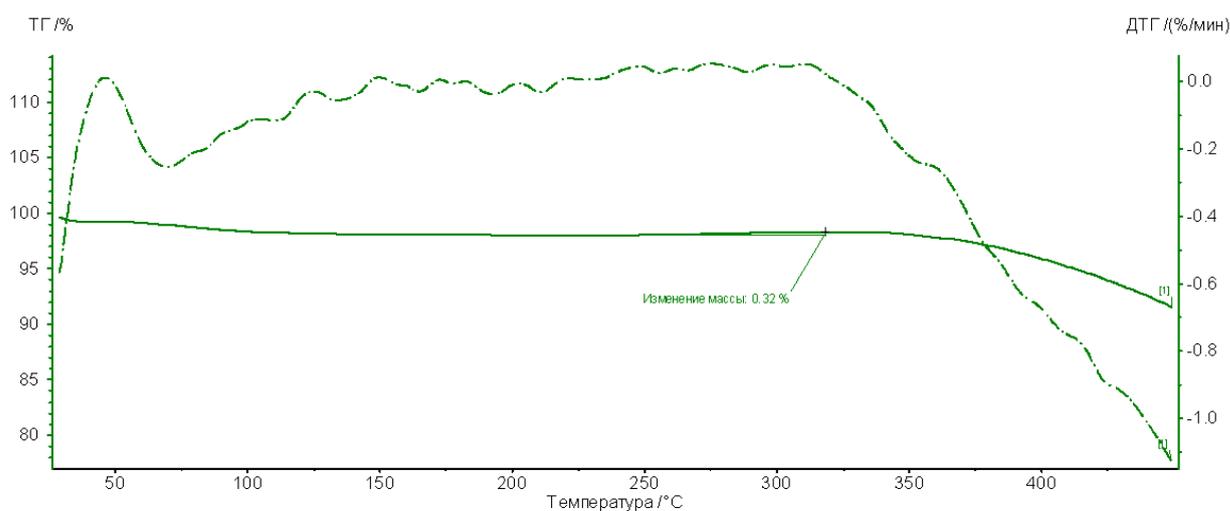


Рис. 9 - Участок кривой ТГ и ДТГ глинистого материала

Согласно полученным результатам (рис. 8 и 9) можно утверждать, что диссоциация всех минералов в образце полностью завершается при температуре

850°C, достигая уменьшения массы на 65-67%, и при дальнейшем нагревании не изменяется. Определены три основных пика разложения при следующих температурах 540°C и 677°C. Установлено, что разложение образца начинается при температуре около 303°C и достигает максимума при 540°C. Разложение основного минерала – карбоната магния завершается к 725°C при этом убыль массы образца составляет 67%.

## Термические эффекты некоторых минералов

Минерал	Формула	Температура, °С	Природа эффекта $\Delta m$ , %
Аллофан	$Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 3H_2O$	170 960 (экз)	Дегидратация (-25%) Перестройка решетки
Аносцит (группа каолина)	Содержит 63% $SiO_2$	600-605 986 (экз)	Дегидратация Перестройка решетки
Арагонит	$CaCO_3$	450 900(энд)	Моноклинное превращен Диссоциация (-44%)
Галлаузит	$Al_2Si_3O_9 \cdot 3H_2O$	125-170 560-650 960 (экз)	Дегидратация Дегидратация (-16%) Перестройка решетки
Брусит	$Mg(OH)_2$	405-410	Дегидратация (-31%)
Гидраргиллит	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	300-350	Дегидратация (-35%)
Дикцит (группа каолина)		665-670	Дегидратация (-25%)
Кварц	$SiO_2$	575 (энд)	Полиморфное превращение
Кальцит	$CaCO_3$	900 (энд)	Диссоциация (-44%)
Каолинит	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	560-660 900	Дегидратация (-14%) Перестройка решетки
Лимонит	$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$	120-140	Дегидратация (-14,4%)
Монтморилло- нит	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$	160-240 660-700 900	Потеря адсорбц. воды Дегидратация Перестройка решетки
Монотермит	$0,2Me_2O \cdot$ $\cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 1,5 \cdot$ $\cdot H_2O + aq$	120-130 520-610 950-970	Дегидратация Дегидратация Перестройка решетки
Пирофиллит	$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	710-800	Дегидратация (-5%)
Сидерит	$FeCO_3$	350-450	Диссоциация (-38%)
Тальк	$MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	850-950	Дегидратация (-5%)

## Определитель минералов по Л.Г.Бергу

Температура эффекта, °С	Минерал
100-115	Гипс, алюминит
120-140	Алюминит, вермикулит, гидраргиллит, галлаузит, змеевик, лимонит
150-200	Вермикулит, гидромусковит, гипс, монтмориллонит, алюминит
220-300	Боксит, вермикулит, гидраргиллит, манганит
310-340	Вермикулит, гетит, гидромагнезит, гипс (экз), сидерит
400-450	Арагонит, брусит, гидромагнезит, сидерит
460-500	Алунит, мусковит
500-550	Боксит, гидромагнезит (экз), диаспор, манганит
555-600	Боксит, галлаузит, гидромагнезит, каолинит, кварц, магнезит
600-650	Галлаузит, гидромусковит (мусковит)
650-700	Змеевик, монтмориллонит
700-750	Доломит, пирофиллит
750-800	Пирофиллит
800-850	Алюминит, змеевик
850-900	Кальцит, доломит, алюминит, арагонит, мусковит, монтмориллонит, тальк
900-950	Кальцит, каолинит (экз), доломит
950-1000	Боксит (экз), галлаузит (экз), монтмориллонит (экз), манганит, монотермит (экз), тальк
1000-1050	Пирофиллит (экз), тальк, аллофан (экз)

#### 4. ФОРМОВОЧНЫЕ СВОЙСТВА ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ

В технологических процессах получения огнеупорных материалов и изделий с применением глинистого сырья большое значение имеет изменение свойств глины при ее взаимодействии с водой. В настоящем блоке лабораторных работ рассмотрены способы определения влажности глин, основных характеристик пластичности глин, а также влияние электролитов на текучесть глиняного шликера.

##### Лабораторная работа 12 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ ГЛИНЫ

*Влажность пробы (шихты)* — количественная характеристика содержания гигроскопической влаги в материале. Под гигроскопической влагой принято понимать свободную и адсорбционную воду, содержащуюся в материале. Содержание гигроскопической влаги обычно выражают в массовых процентах. Различают относительную и абсолютную влажности.

*Абсолютной влажностью* (водосодержанием)  $W_{\text{абс}}$  материала называют отношение массы гигроскопической влаги  $g_{\text{вод}}$  в материале к массе абсолютно сухой навески  $g_{\text{сух}}$ , %

$$W_{\text{абс}} = \frac{g_{\text{вод}}}{g_{\text{сух}}} \cdot 100, \quad (17)$$

*Относительной влажностью* называется отношение массы гигроскопической воды  $g_{\text{вод}}$  к массе исходного (влажного) материала  $g_{\text{исх}}$ , %

$$W_{\text{отн}} = \frac{g_{\text{вод}}}{g_{\text{исх}}} \cdot 100, \quad (18)$$

Существует множество методик определения влажности. Наибольшее применение получил гравиметрический способ. Стандартом (ГОСТ 2642.1-86 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Метод определения гигроскопической влаги) предусмотрено гравиметрическое определение гигроскопической влаги в огнеупорном сырье при содержании ее от 1,1 до 25%. Сущность метода заключается в определении массы материала при высушивании при температуре 105-115°C до постоянной массы.

В практике производственных лабораторий применяют ускоренные методы сушки, например, при 180°C в течение 15 мин, однако результаты определения могут быть завышены вследствие дегидратации ряда гидроксидов и гидроалюмосиликатов при температурах выше 115°C.

*Необходимая аппаратура и материалы*

1. весы аналитические;
2. шкаф сушильный;

3. термометр, градуированный до 300°C;
4. бюксы металлические с крышечками;
5. щипцы тигельные;
6. шпатель;
7. эксикатор заполненный прокаленным хлоридом кальция.

### *Проведение испытания*

Взвешивают два бюкса вместе с крышками. В каждый бюкс помещают шпателем около 10-25 г исследуемого материала, закрывают крышками и взвешивают с точностью до 1 мг.

Открывают крышки бюксов и устанавливают бюксы в нагретый до рабочей температуры сушильный шкаф. Длительность сушки при 105-115°C составляет не менее 2 часов. По истечении заданного времени бюксы вынимают из шкафа тигельными щипцами, охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают. Высушивание повторяют в течение 25-30 мин до получения постоянной массы.

Массу гигроскопической влаги в пробе определяют, как уменьшение массы бюкса с пробой в результате высушивания, а влажность пробы рассчитывают по формулам:

$$W_{\text{отн}} = \frac{(g_1 - g_2)}{(g_1 - g_0)} \cdot 100, \quad (19)$$

$$W_{\text{абс}} = \frac{(g_1 - g_2)}{(g_2 - g_0)} \cdot 100, \quad (20)$$

где  $g_0$  - масса пустого бюкса;

$g_1$  и  $g_2$  - массы бюкса с пробой соответственно до и после сушки.

Значение влажности определяют, как среднее из двух параллельных определений.

Результаты взвешиваний и вычислений записывают по прилагаемой форме (табл. 21). При влажности 4-10% расхождения параллельных определений не должны превышать 0,25%.

Таблица 21

### Определение влажности

Проба №	Масса бюкса, г			Масса, г		Влажность, %	
	пустого $g_0$	с пробой $g_1$	после сушки $g_2$	пробы $g_{\text{исх}} = g_1 - g_0$	влаги $g_{\text{вод}} = g_1 - g_2$	$W_{\text{отн}}$	$W_{\text{абс}}$

## Лабораторная работа 13

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМОВОЧНОЙ ВЛАЖНОСТИ ГЛИНЫ

При пластическом формовании изделий из шихт, в состав которых входит глинистое вещество, в исследуемую массу добавляют некоторое количество воды, которая называется *водой затворения*. Иными словами, *вода затворения* — это то количество воды, которое необходимо материалу для придания нормального рабочего состояния. От правильности определения воды затворения зависит точность оценки пластичности сырьевого продукта, усадки его при сушке и его вяжущие способности.

#### *Проведение испытания*

Для анализа необходимо 50-70 г средней пробы, отобранной квартованием. Глинистую массу дробят в фарфоровой ступке и раздробленную породу пропускают через сито с диаметром ячеек 0,5 мм. Операцию дробления и просева продолжают до тех пор, пока вся взятая на анализ проба не пройдет через сито. Раздробленную породу переносят в фарфоровую чашечку диаметром 10-15 см и постепенно заливают водой, тщательно перемешивая массу металлическим шпателем. Воду приливают порциями, первая может составлять 10-15 мл, последующие — от одного до трех миллилитров. После добавки каждой порции воды и перемешивания массы из нее отбирают небольшое количество глины, которую раскатывают между ладонями в жгут. Материал считается доведенным до нормального рабочего состояния в том случае, когда масса начинает прилипать к рукам.

Нормальное рабочее состояние можно установить и другим способом. Из исследуемой пробы скатывают небольшой шарик диаметром 1,5-2,0 см, который разминают в лепешку. Как только при изготовлении лепешки по ее краям станут появляться трещинки, можно считать, что глинистое тесто доведено до искомого состояния.

После завершения опыта из 3-5 разных мест глиняной массы отбирают кусочки по несколько граммов каждого, объединяют их в одну пробу, помещают во взвешенные металлические бюксы (или небольшие фарфоровые лабораторные тигли) и взвешивают. Бюксы (тигли) переносят в сушильный шкаф и высушивают до постоянной массы при температуре 105-115°C.

Формовочную влажность глины характеризуют две величины: полное водосодержание (относительная влажность) и водозатворение (абсолютная влажность). Их рассчитывают по формулам:

$$W_{\text{отн}} = \frac{(g_1 - g_2)}{g_{\text{исх}}} \cdot 100 = \frac{(g_1 - g_2)}{(g_1 - g_0)} \cdot 100, \quad (21)$$

$$W_{\text{абс}} = \frac{(g_1 - g_2)}{g_{\text{сух}}} \cdot 100 = \frac{(g_1 - g_2)}{(g_2 - g_0)} \cdot 100, \quad (22)$$

где  $W_{отн}$  - полное водосодержание материала (относительная влажность), %;

$W_{абс}$  - водозатворение (абсолютная влажность), %;

$g_1$  - масса бюкса с материалом до сушки, г;

$g_2$  - масса бюкса с материалом после сушки, г.

Величина влажности находится как среднее арифметическое из двух параллельных определений.

Полное водосодержание (относительная влажность) для глин непластичных составляет 15-20%, среднепластичных — 20-25%, для глин хорошей и высокой пластичности — 25-30% и больше. Каолины отличаются по показателям воды затворения от глин: при невысокой пластичности отмученные от песчаных зерен каолины имеют полное водосодержание в пределах 31-33%. Результаты анализа заносят в таблицу 22.

Таблица 22

Определение формовочной влажности..... глины

Проба №	Масса бюкса, г			Масса, г		Влажность, %	
	пустого $g_0$	с пробой $g_1$	после сушки $g_2$	пробы $g_{исх} = g_1 - g_0$	влаги $g_{вод} = g_1 - g_2$	$W_{отн}$	$W_{абс}$

#### Лабораторная работа 14

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАСТИЧНОСТИ ГЛИНЫ

Под *пластичностью* понимается способность глинистого вещества в определенном диапазоне влажностей изменять свою форму без нарушения сплошности под влиянием внешнего усилия и сохранять эту приданную ему форму после снятия нагрузки.

Влажность, при которой материал переходит в текучее состояние, именуется *верхним пределом пластичности* или *пределом текучести*  $W_T$ . Влажность, при которой глинистое вещество переходит в полутвердое состояние и начинает деформироваться с появлением трещин, называется *нижним пределом пластичности* или *пределом раскатывания*  $W_P$ .

Разность между этими двумя граничными влажностями характеризует диапазон влажности, в пределах которого глинистая масса находится в пластичном состоянии, и называется *числом пластичности* Пл.

$$Пл = W_T - W_P, \quad (23)$$

По числу пластичности глинистые образования разделяются в соответствии с ГОСТ 21216-2014 Сырье глинистое. Методы испытаний на группы:

1. высокопластичные – Пл >25;
2. среднепластичные – Пл = 15-25;
3. умереннопластичные – Пл = 7-15;

4. малопластичные – Пл = 3-7;
5. непластичные – не дают пластичного теста.

### *Определение границы текучести с помощью балансирного конуса*

#### *Подготовка проб*

Глинистое сырье в воздушно-сухом состоянии массой около 200 г, разминают в фарфоровой ступке резиновым пестиком (или резиновой пробкой) и просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм. Прошедший через сито материал используют для определения как предела текучести, так и предела раскатывания.

Отсеянную массу переносят в фарфоровую чашку и замачивают дистиллированной водой, тщательно перемешивая шпателем до получения густой однородной массы, и оставляют на сутки для равномерного и полного насыщения глины водой. Чашку помещают в эксикатор, на дно которого налито небольшое количество воды для предотвращения высыхания пробы.

#### *Проведение испытания*

Стаканчик (или чашечку) для определения предела текучести помещают на специальную подставку (рис. 10). Фарфоровую чашку с глиняным тестом достают из эксикатора, массу тщательно перемешивают шпателем, переносят в стаканчик вровень с краями и выравнивают поверхность материала.

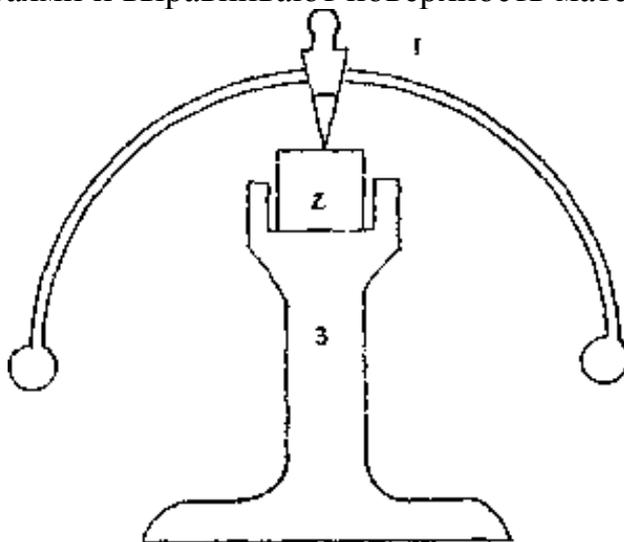


Рис.10. Балансирный конус (1), металлический стаканчик (2) и подставка (3) для определения предела текучести

Балансирный конус для определения границы текучести состоит из полированного металлического конуса высотой 25 мм с углом при вершине, равным  $30^\circ$ , и имеет два балансировочных груза, обеспечивающих вертикальное положение рабочего конуса. Общая масса прибора с балансирами равна 76 г. Балансирный конус, предварительно смазанный вазелином, устанавливают на

поверхность глиняного теста и, отпустив его, дают погрузиться в материал под влиянием собственной силы тяжести. Если конус за 5 сек погрузится на глубину 10 мм (до метки), то считается, что влажность массы соответствует пределу текучести. Погружение конуса за 5 сек на глубину, меньшую 10 мм, показывает, что влажность глины еще не достигла границы текучести. В этом случае материал из стаканчика вынимают шпателем, добавляют немного воды, тщательно перемешивают массу и вновь оценивают глубину погружения конуса в течение 5 сек, добиваясь таким способом искомой влажности массы.

При погружении конуса на глубину более 10 мм материал подсушивают, для чего его непрерывно и часто перемешивают в стаканчике шпателем и испытания повторяют. По достижении требуемой скорости погружения конуса отбирают две пробы массы в металлические предварительно взвешенные бюксы для определения влажности, соответствующей границе текучести. Влажность  $W_T = W_{abc}$  определяют высушиванием пробы при температуре 105-115°C в течение 2-3 ч. Расхождение в параллельных результатах не должно превышать 2%. За величину предела текучести принимают среднее из двух определений, вычисляя влажность с точностью 1%. Все данные испытаний заносят в табл. 22.

Таблица 22

Определение предела текучести глины методом балансного конуса

Проба глины №	Номер бюкса	Масса, г					Предел текучести $W_T, \%$
		бюкса $g_0$	бюкса с глиной $g_1$	после сушки $g_2$	воды $g_1 - g_2$	сухой глины $g_2 - g_0$	

*Определение предела текучести на приборе Васильева*

*Необходимая аппаратура и материалы*

1. прибор Васильева;
2. фарфоровая ступка;
3. пестик с резиновым наконечником;
4. сито с диаметром ячеек 1 мм;
5. весы технические;
6. эксикатор;
7. бюксы металлические с крышечкой;
8. шкаф сушильный;
9. термометр, градуированный до 300 градусов;
10. чашка фарфоровая диаметром 15 см для замачивания пробы;
11. чашечка фарфоровая или металлическая для определения предела текучести на приборе Васильева;

- 12.шпатель металлический;
- 13.шпатель-трезубец;
- 14.щипцы тигельные;
- 15.вода дистиллированная.

### *Проведение испытания*

Подготовка проб выполняется так же, как при определении предела текучести с помощью балансного конуса.

Из подготовленной к анализу глины берут навеску в 50 г, помещают в фарфоровую или металлическую чашечку. Если при визуальном осмотре тесто представляется недостаточно однородным, то при непрерывном перемешивании в чашечку добавляют некоторое количество дистиллированной воды. Тесто равномерно распределяют по дну чашечки слоем толщиной 10-15 мм, разрезают шпателем-трезубцем на две равные части так, чтобы зазор между ними составлял 2,5-3,0 мм вверху и 1,0 мм — по дну чашечки (рис. 11).

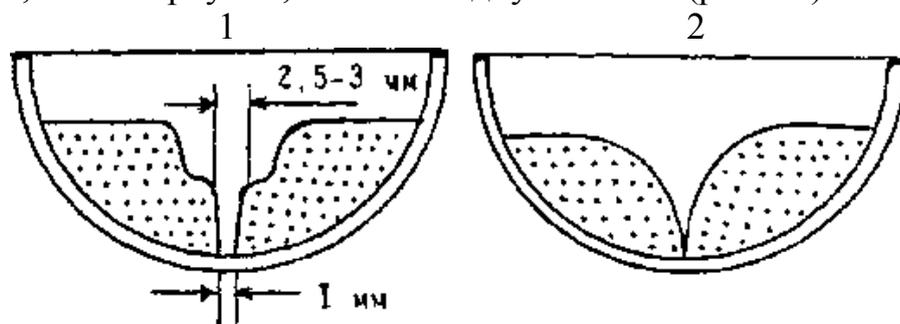


Рис. 11. Характер распределения глиняного теста в чашечке прибора Васильева при определении предела текучести:

1 - исходное положение; 2 - нормальное конечное положение

Чашечку с глиняным тестом устанавливают на диске прибора Васильева и закрепляют резиновым хомутиком. Стержень прибора, на котором закреплен диск, при установке чашечки должен быть поднят на высоту 75 мм до опорной плиты прибора. Затем стержень освобождают, и он свободно падает на опорную плиту вместе с укрепленной на верхнем его диске чашечкой. Происходит резкое встряхивание чашечки, в результате чего зазор в глинистой массе уменьшается (заплывает). Эту операцию повторяют трижды. Если части массы соединяются после третьего удара (см. рис. 11), то консистенция массы считается соответствующей пределу текучести. Соединение двух половинок после первого или второго удара означает, что масса переувлажнена. Тогда следует тщательно и быстро вновь перемешать массу, подсушивая ее таким образом. Затем испытание повторяют. Если после третьего удара части массы на дне не соединились, то в массу необходимо добавить немного воды, все тщательно перемешать и повторить испытание. В ряде случаев необходимо неоднократное подсушивание или увлажнение материала.

При достижении требуемой консистенции из чашечки отбирают навески

материала в бюксы и определяют влажность глиняного сырья, высушивая пробы до постоянной массы при 105-115°C. Определение влажности и запись результатов анализа ведут, как при нахождении предела текучести, с помощью балансирного конуса.

### *Определение верхнего предела раскатывания*

Подготовка проб выполняется так же, как при определении предела текучести с помощью балансирного конуса.

Влажную тинистую массу подсушивают на воздухе, переминая ее руками, затем часть глинистого теста раскатывают ладонью на стекле или деревянной доске, или между ладонями до образования жгута диаметром 3 мм. Раскатывание следует продолжать до тех пор, пока жгут, достигнув толщины 3 мм, не начнет крошиться на кусочки длиной 8-10 мм. Если он крошится, не достигнув 3 мм в поперечнике, то в глиняную массу добавляют небольшое количество дистиллированной воды, перемешивают массу, сминают и вновь раскатывают. Операцию повторяют до тех пор, пока жгут требуемой толщины (3 мм) не начнет распадаться на части требуемых размеров, после чего отбирают 2 пробы массы для определения абсолютной влажности гравиметрическим методом. Влажность  $W_p = W_{абс}$  определяют высушиванием проб при температуре 105-115°C в течение 2-3 ч. Расхождение результатов параллельных определений не должно превышать 1%. Все результаты испытаний заносят в журнал по форме табл. 23.

Таблица 23

Определение верхнего предела раскатывания глины

Проба глины №	Номер бюкса	Масса, г					Предел текучести $W_T, \%$
		бюкса $g_0$	бюкса с глиной до сушки $g_1$	бюкса с глиной после сушки $g_2$	воды $g_1 - g_2$	сухой глины $g_2 - g_0$	

### *Определение числа пластичности глины*

После нахождения пределов пластичности рассчитывают число пластичности по формуле (23) и относят глину к соответствующей группе пластичности по ГОСТ 21216-2014 Сырье глинистое. Методы испытаний.

## Определение числа пластичности глины

Проба №	Предел текуче- сти $W_T$ , %	Предел раска- тывания $W_p$ , %	Число пластич- ности $Pl$	Группа материала по ГОСТ 21216-2014

## 5. ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛИН

При сушке и обжиге глинистого сырья протекают различные физико-химические процессы, определяющие свойства материала. В данном блоке лабораторных работ рассмотрены изменения линейных размеров глинистых масс при их сушке и обжиге, а также определение огнеупорности глин.

### Лабораторная работа 15 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ГЛИН К СУШКЕ

Чувствительность глин к сушке определяет способность сырца, отформованного из глины, противостоять без появления трещин и деформаций внутренним напряжениям, развивающимся в результате удаления гигроскопической влаги. Эта способность численно выражается величиной коэффициента чувствительности.

В процессе сушки изделия из глины дают усадку. Механизм этого явления — сжатие частичек капиллярными силами. Влага, заполняя поры образца из глиняного теста, образует на границе "твердое-воздух" вогнутые мениски. По мере испарения влаги капиллярное давление в порах материала сжимает изделие. Усадка изделия происходит до определенного предела — пока частицы не придут во взаимное соприкосновение, дальнейшее уменьшение размеров изделия прекращается, хотя в глине удерживается определенное количество воды (вода пор), условно соответствующее критической влажности материалов. После этого испарение влаги продолжается за счет отступления менисков по капиллярам вглубь материала.

Исследования глинистых масс при сушке включают методы определения чувствительности глины к сушке, которую можно оценить по изменению массы и объема образца в процессе его высушивания. Одной из количественных характеристик поведения глин при сушке является коэффициент чувствительности к сушке, определяемый по формуле

$$K = \frac{V}{V_0 \cdot \left[ \frac{g_0 - g}{(V_0 - V) - 1} \right]}, \quad (24)$$

где  $V_0$  и  $V$  - соответственно объем свежесформованного и высушенного образцов, см<sup>3</sup>;

$g_0$  и  $g$  - массы этих образцов, г.

В табл. 25 приведена классификация глинистого сырья по чувствительности к сушке.

## Классификация глинистого сырья по чувствительности к сушке

Класс сырья	Коэффициент чувствительности к сушке, К
Нечувствительное к сушке	$<0,5$
Малочувствительное	$0,5-1$
Среднечувствительное	$1-2$
Высокочувствительное	$>2$

*Методика эксперимента*

Воздушно-сухую глинистую породу массой около 500 г измельчают до крупности -1 мм и переносят в фарфоровую чашку, где ее заливают водой до состояния формовочной влажности (лабораторная работа 12). Массу тщательно перемешивают и оставляют в закрытой герметичной емкости на сутки для вылеживания.

Шаблон размерами 5x5x1 см устанавливают на горизонтальную площадку и заполняют глинистой массой, прошедшей стадию вылеживания, тщательно выравнивая верхнюю поверхность шпателем. Формуют три таких плитки, каждую из которых взвешивают с точностью до 0,1 г. Начальный объем  $V_0$  плиток принимается равным внутреннему объему шаблона (25 см<sup>2</sup>).

Сформованные образцы высушивают при комнатной температуре до постоянной массы (обычно в течение нескольких суток) и определяют массу  $g$  и объем  $V$  высушенных плиток. Для определения объема плиток многократно измеряют штангенциркулем их средние линейные размеры: длину ребра и толщину.

Расчет коэффициента чувствительности глинистой массы к сушке ведут по формуле (24) для каждой плитки и усредняют полученный результат. Данные определений представляют по форме табл. 26.

Таблица 26

## Определение чувствительности глины к сушке

Проба №	Масса, г		Объем, см <sup>3</sup>		Коэффициент К
	$g_0$	$g$	$V_0$	$V$	
1					
2					
3					

## Лабораторная работа 16 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗДУШНОЙ УСАДКИ

При высушивании глиняное тесто теряет воду вначале с поверхности, а затем из более глубоких слоёв, в результате чего происходит сокращение объема глиняного теста, получившее название «усадка». Количественной мерой оценки склонности масс к усадке при высыхании изделий из глины являются величины линейной и объемной усадки. Для их вычисления используются следующие формулы:

$$y_{\text{лин}} = \frac{(L_0 - L_{\text{кон}})}{L_0} \cdot 100, \quad (25)$$

$$y_{\text{об}} = \frac{(V_0 - V_{\text{кон}})}{V_0} \cdot 100, \quad (26)$$

где  $y_{\text{лин}}$  - величина линейной воздушной усадки, %;

$y_{\text{об}}$  - величина объемной воздушной усадки, %;

$L_0$  - начальное расстояние между нанесенными на отформованный образец метками, мм;

$L_{\text{кон}}$  - то же, на высушенных образцах;

$V_0$  - начальный объем образца, см<sup>3</sup>;

$V_{\text{кон}}$  - объем высушенного образца, см<sup>3</sup>.

Для определения усадки готовят глиняную массу рабочей консистенции. Для этого 500 г глины измельчают в фарфоровой ступке и просеивают через сито с диаметром ячеек 1 мм. Просеянный материал помещают в большую фарфоровую чашку, заливают водой и перемешивают. Тесто считается нормальной рабочей консистенции, если оно не прилипает к тыльной стороне руки, но прилипает к ней при добавлении небольшого количества воды в шихту.

### *Проведение испытания*

Тестом нормальной рабочей консистенции заполняют квадратные формочки (шаблоны), имеющие размер 5х5х1 см (рис. 12); материал уплотняют легким постукиванием шпателем. При этом необходимо следить, чтобы глиняная масса полностью, без каверн и трещин заполнила шаблон. Затем специальным выталкивателем, имеющим размеры, совпадающие с внутренними размерами формочки, выталкивают сформованное изделие на стекло, металлическую или пластмассовую пластинку. На лицевой стороне образца штангенциркулем, ножки которого раздвинуты на 50 мм, наносят по обеим диагоналям метки на глубину 2-3 мм и маркируют образцы. Плитки с усадочными метками покрывают листом бумаги или куском ткани и высушивают на воздухе 7-14 суток. Для ускорения процесса сушки можно через трое суток поместить плитки в сушильный шкаф и, постепенно поднимая температуру, нагреть материал до 105-115°C в течение часа, затем вынуть из

шкафа и охладить до комнатной температуры.

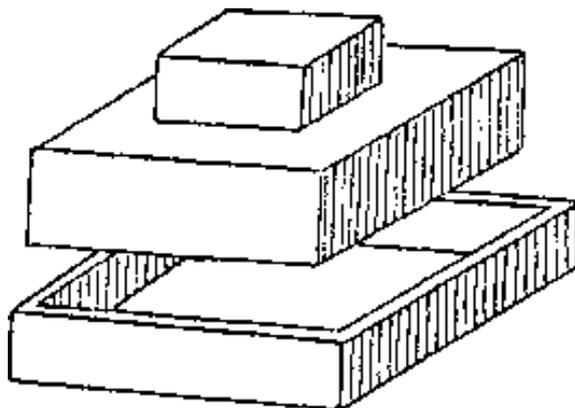


Рис. 12. Шаблон с выталкивателем для формования образцов - плиток

После высушивания измеряют расстояние между метками штангенциркулем и рассчитывают величину линейной усадки, беря среднее арифметическое из двух полученных результатов. Изучение величины усадки рекомендуется проводить по трем параллельным пробам.

Исходный объем  $V_0$  образца известен, поскольку используется стандартный шаблон, и равен  $25 \text{ см}^3$ . Для определения объемной усадки  $U_{об}$  следует измерить штангенциркулем все ребра плитки: четыре верхних, четыре нижних и четыре боковых, определить средние значения длины, ширины и толщины плитки после сушки и объем плитки  $V_{кон}$ . Величину объемной усадки находят по формуле (26). Результаты представляют табл. 27.

Таблица 27

Линейная и объемная воздушная усадка образцов

Образец №	Расстояние между метками, мм		Объем образца, $\text{см}^3$		Усадка, %	
	$L_0$	$L_{кон}$	$V_0$	$V_{кон}$	$U_{лин}$	$U_{об}$

### Лабораторная работа 17 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОГНЕВОЙ И ОБЩЕЙ УСАДКИ

Керамические изделия при обжиге, как правило, несколько уменьшаются в объеме. Связано это с выделением остаточной воды, протеканием процессов термической диссоциации и спекания. Для получения стандартных размеров изделия после обжига необходимо оценивать величину огневой усадки. Для этой цели плитки, использованные для определения воздушной усадки, обжигают при заданной температуре (обычно при температуре  $900-1100^\circ\text{C}$  или иной, в

зависимости от поставленной задачи). Обжиг ведется в муфельных или других печах в атмосфере воздуха. При этом следует придерживаться некоторых правил.

1) Плитки помещают в нагретую (или нагретую приблизительно до 100°C) печь. Температуру повышают постепенно, так как при быстром увеличении температуры оставшаяся в изделии влага может резко перейти в пар, что способно вызвать не только деформацию или растрескивание изделий, но и их полное разрушение. Рекомендуемый режим поднятия температуры приведен в табл. 28, но наиболее правильным представляется экспериментальный подбор температурного режима.

2) Охлаждение образцов после обжига следует вести в печи.

Таблица 28

Рекомендуемый режим нагрева образцов при их обжиге

Температура, °С	Длительность выдержки, мин	Температура, °С	Длительность выдержки, мин
100	30	600	10
200	10	700	30
300	10	800	10
400	30	900	10
500	10	1000	60

С охлажденными до комнатной температуры образцами выполняют те же замеры линейных размеров и определяют величину общей усадки по уравнению (26). Значение огневой усадки рассчитывают как разность между общей и воздушной усадкой. Результаты работы представляют табл. 29.

Таблица 29

Определение усадки образцов

Проба №	Температура обжига, °С	Расстояние L (мм) между метками после			Усадка, %		
		формования	сушки	обжига	воздушная	полная	огневая
1							
2							
3							

Обожженные при различных температурах образцы могут быть использованы в дальнейшем при определении спекаемости и других свойств глин.

## Лабораторная работа 18 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПЕКАЕМОСТИ ГЛИН

С технологической точки зрения *спекание* — это процесс получения прочного малопористого камневидного тела из порошковой массы при воздействии высоких температур. Как правило, спекание сопровождается усадкой материала, снижением пористости и возрастанием кажущейся плотности. В качестве одной из количественных характеристик спекаемости глинистого сырья используют *водопоглощение* — отношение массы воды, поглощенной материалом при полном насыщении, к массе сухого материала, выраженное в процентах. Насыщение обожженных глинистых образцов водой ГОСТ 21216-2014 Сырье глинистое [11]. Методы испытаний проводят после их предварительного вакуумирования до остаточного давления не более 2 кПа. Водопоглощение  $B$  определяют по результатам взвешивания исходных абсолютно сухих образцов и насыщенных водой

$$B = \frac{(g_{\text{нас}} - g_{\text{сух}})}{g_{\text{сух}}} \cdot 100, \quad (27)$$

где  $g_{\text{нас}}$  и  $g_{\text{сух}}$  - массы сухого образца и насыщенного водой, г.

В соответствии с ГОСТ 21216-2014 Сырье глинистое. Методы испытаний глинистое сырье классифицируют по степени спекания (табл. 30) и температуре спекания (табл. 31). Спекающимися при данной температуре глинами являются такие, которые могут дать при обжиге черепок с водопоглощением не более 5%.

Таблица 30

Классификация глинистого сырья по степени спекания

Группа глинистого сырья	Сильноспекающееся	Среднеспекающееся	Неспекающееся
Водопоглощение, %	Не более 2	Не более 5	Более 5

Таблица 31

Классификация глинистого сырья по температуре спекания

Группа глинистого сырья	Низкотемпературного спекания	Среднетемпературного спекания	Высокотемпературного спекания
Температура спекания, °С	<1100	1100-1300	>1300

### *Проведение испытаний*

Образцы, сформованные из исследуемых глинистых масс нормальной рабочей влажности, после обжига по заданному режиму при различных температурах охлаждают до комнатной температуры и взвешивают на теххимических весах с точностью до 0,1 г. Если образцы находились

длительное время на воздухе, их следует перед взвешиванием просушить до постоянной массы при температуре 105-180°C.

Поместить образцы в вакуумную камеру, откачать из нее воздух до остаточного давления не менее 2 кПа, после чего залить водой и соединить камеру с атмосферой. Образцы извлечь из вакуумной камеры и на установке для гидростатического взвешивания определить их гидростатическую массу  $g_{\text{гидр}}$ .

Насыщенные водой образцы вынимают из воды, удаляют избыточную влагу с поверхности при помощи влажной хлопчатобумажной ткани и определяют массу образцов, насыщенных водой  $g_{\text{нас}}$ .

Открытую пористость  $P_{\text{откр}}$  образцов и кажущуюся плотность  $\rho_{\text{каж}}$  рассчитывают по формулам:

$$P_{\text{откр}} = \frac{(g_{\text{нас}} - g_{\text{сух}})}{(g_{\text{нас}} - g_{\text{гидр}})} \cdot 100, \quad (28)$$

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{g_{\text{сух}}}{(g_{\text{нас}} - g_{\text{гидр}})}, \quad (29)$$

Результаты определений представить в табл. 32.

Таблица 32

Определение водопоглощения пористости и плотности

Образец №	Температура обжига $t$ , °C	Масса образца после взвешивания, г			Водопоглощение В, %	Пористость П, %	Плотность, $\rho_{\text{каж}}$
		$g_{\text{сух}}$	$g_{\text{гидр}}$	$g_{\text{нас}}$			

На основании полученных данных определить группу глинистого сырья по степени и температуре спекания по ГОСТ 21216-2014 Сырье глинистое. Методы испытаний.

### Лабораторная работа 19 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОГНЕУПОРНОСТИ ГЛИН

*Огнеупорностью* называют способность материала противостоять, не расплавляясь, воздействию высоких температур.

Для материалов с огнеупорностью 1580-2000°C ее определение нормировано ГОСТ 21216-2014 Сырье глинистое. Методы испытаний и заключается в сравнении температур падения пироскопов из исследуемого материала и «свидетелей» — стандартных пироскопов при установленных скоростях их совместного нагрева. Пироскопы имеют форму трехгранной усеченной пирамиды со стороной основания 8 мм, верхнего — 3 мм, высотой 30 мм и прессуются из исследуемого материала, измельченного до крупности <0,2

мм. Стандартные пироскопы (ПК) предназначены для определения огнеупорности от 1580 до 2000°C и имеют номера, равные их температуре падения, кратной 20 градусам, деленной на 10.

При нагреве пироскопов до температуры, соответствующей эффективной вязкости материала 100-1000 Па с, происходит их падение под собственной силой тяжести, пироскоп деформируется и своей вершиной касается плоскости основания. Этот момент используется для определения огнеупорности материала. Поскольку температура падения пироскопа зависит от скорости нагрева, крупности материала, стандартом оговорены условия подготовки пробы материала к испытанию, скорость нагрева, однородность температурного поля и даже газовая атмосфера в печи (окислительная).

Чаще всего для определения огнеупорности материалов используют криптоловую печь — печь угольного сопротивления с защитной жаровой трубой из высокоогнеупорного материала. В центральной части печи на специальной подставке, которая может вращаться, устанавливают огнеупорную подложку, в которой предварительно фиксируют пироскопы из исследуемого материала и стандартные, располагая их до 6 штук на одной подложке. Короткое ребро пирамиды-пироскопа устанавливают под углом 7-9 градусов к вертикали, чтобы обеспечить падение пироскопа в сторону от центра подложки.

Подложку с пироскопами вводят в печь при температуре не более 1000°C, устанавливают на подставке в центре жаровой трубы и нагревают печь со скоростью 10-14 градусов в минуту при температурах 1000-1500°C, а при более высоких — со скоростью 3-5 градусов в минуту. Рекомендуется вращение подложки вокруг ее оси со скоростью до 3 оборотов в минуту для устранения влияния местного перегрева в печи. Наблюдение за пироскопами и измерение температуры ведут через верхнее отверстие печи. Температуру измеряют оптическим пирометром или с помощью вольфрамрениевой термопары, установленной стационарно. Результаты наблюдений записывают через каждые 5-10 мин, а после начала деформации пироскопов — через каждые 5 мин. Печь выключают, когда вершины исследуемых пироскопов коснутся подложки, после чего подложка может быть извлеченной из печи. Огнеупорность опытного пироскопа определяют номером стандартного пироскопа (свидетеля), с которым он упал одновременно. Результаты испытаний заносят в табл. 33.

Таблица 33

Определение огнеупорности глинистого сырья

Время	Температура, °С	Скорость нагрева, °С/мин	Режим печи (сила тока), А	Последовательность падения пироскопов

*Определение огнеупорности расчетным методом*

Огнеупорность глин, содержащих не более 85% кремнезема, можно оценить расчетным способом как температуру плавления  $t_{\text{пл}}$ , используя данные

химического анализа:

$$t_{\text{пл}} = \frac{360 + Al_2O_3 - R}{0,228}, \quad (30)$$

где  $Al_2O_3$  - приведенное содержание оксида алюминия, то есть скорректированное с условием:  $Al_2O_3 + SiO_2 = 100$ ;

R - сумма плавней ( $CaO + MgO + Na_2O + K_2O + TiO_2 + Fe_2O_3$ ), рассчитанная из того же условия.

*Пример:*

В результате химического анализа получен следующий состав глинистого сырья (мас. %) (табл. 34):

Таблица 34

Состав глинистого сырья (мас. %)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	Δm <sub>прк</sub>	Σ
57,64	23,18	4,38	0,63	0,78	3,33	0,50	9,56	100

Суммарное содержание оксидов кремния и алюминия составляет:

$$57,64 + 23,18 = 80,82\%$$

а других оксидов (плавней):

$100 - \Delta m_{\text{прк}} - SiO_2 - Al_2O_3 = 100 - 9,56 - 80,82 = 9,62\%$ . Приведенное содержание оксида алюминия и оксидов-плавней определится следующим образом:

$$Al_2O_3 = \frac{23,18 \cdot 100}{80,82} = 29,51 \%$$

$$R = \frac{9,62 \cdot 100}{80,82} = 12,25 \%$$

Температура плавления глины определится из уравнения (30):

$$t_{\text{пл}} = \frac{360 - 29,51 - 12,25}{0,228} = 1655 \text{ } ^\circ\text{C}$$

То есть глина относится к огнеупорным материалам, поскольку ее огнеупорность выше 1580°C.

Безусловно, расчетным путем можно лишь оценить огнеупорность, но все же он дает возможность составить предварительное заключение о пригодности сырья для тех или иных производственных целей.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. ГОСТ 28874-2004. «Огнеупоры. Классификация».
2. Кащеев, И.Д. Свойства и применение огнеупоров: справочник / И.Д. Кащеев. – М.: Теплотехник, 2004. – 352 с.
3. Кащеев И.Д., Стрелов К.К. Испытание и контроль огнеупоров: Учебное пособие. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 286 с.
4. Кащеев И.Д., Стрелов К.К., Мамыкин П.С. Химическая технология огнеупоров: Учебное пособие. – М.: Интермет Инжиниринг, 2007. – 752 с. ISBN 978-5-89594-146-1
5. ГОСТ 21216.2-93 Сырье глинистое. Метод определения тонкодисперсных фракций.
6. ГОСТ 2211-65 (ИСО 5018-83) Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения плотности.
7. ГОСТ 2642.0-86 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Общие требования к методам анализа.
8. ГОСТ 2642.5-97 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида железа (III).
9. ГОСТ 2642.6-97 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида титана (IV).
10. ГОСТ 2642.2-86 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения изменения массы при прокаливании.
11. ГОСТ 21216-2014 Сырье глинистое. Методы испытаний.
12. Свечникова, Н. Ю. Химическая технология топлива [Электронный ресурс]: учебно-методическое пособие / Н. Ю. Свечникова, С. В. Юдина, Т. Г. Волощук. Магнитогорск: ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», 2018.
13. Свечникова, Н.Ю. Практикум по технической термодинамике и теплотехнике [Электронный ресурс]: Н.Ю. Свечникова, С.В. Юдина, А.В. Горохов. Магнитогорск: ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», 2013.

Учебное текстовое электронное издание

**Смирнов Андрей Николаевич  
Свечникова Наталья Юрьевна  
Юдина Светлана Владимировна**

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ**

Практикум

1,06 Мб

1 электрон. опт. диск

г. Магнитогорск, 2019 год  
ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»  
Адрес: 455000, Россия, Челябинская область, г. Магнитогорск,  
пр. Ленина 38

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный  
технический университет им. Г.И. Носова»  
Кафедра металлургии и химических технологий  
Центр электронных образовательных ресурсов и  
дистанционных образовательных технологий  
e-mail: ceor\_dot@mail.ru