

На правах рукописи

Шамриков Андрей Сергеевич

**ТЕХНОЛОГИЯ ОБОГАЩЕНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ
КЕРАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАОЛИНОВ
МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ЖУРАВЛИНЫЙ ЛОГ»**

**Специальность: 05.17.11. Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов**

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

**Томск
2002 год**

Работа выполнена в ЗАО «Южноуральский фарфор» и ЗАО ПКФ «Пласт-Рифей»

Научный руководитель:

Заслуженный деятель науки и техники России, доктор технических наук, профессор **Масленникова Галина Николаевна**

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор
Кандидат технических наук, доцент

Козик В.В.
Вакалова Т.В.

Ведущая организация: ЗАО «Московский завод «Изолятор» им. А. Баркова»

Защита диссертации состоится 16 апреля 2002 г. в 15. 00 часов на заседании диссертационного Совета Д 212. 269. 08 в Томском политехническом университете по адресу: 634034 г. Томск, проспект Ленина, 30, корп.2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан 11 марта 2002 года.

Ученый секретарь
диссертационного Совета,
кандидат технических наук

Петровская Татьяна Семеновна

Общая характеристика работы.

Актуальность темы. Мировое производство каолина составляет в настоящее время более 40 млн. тонн в год, причем сохраняется устойчивая тенденция роста потребления каолиновых концентратов, расширяется сфера их применения. Только за последнее десятилетие мировое производство каолинов возросло более чем в 1,6 раза.

С распадом СССР Российская Федерация осталась фактически без качественных каолинов. Существующие каолиновые производства обеспечивают потребности российских предприятий только на 10%, предлагая не самые высокие сорта каолинов. Особенно в тяжелой ситуации из-за импортной зависимости оказались предприятия, выпускающие фарфоро-фаянсовые изделия, электротехнический фарфор, санитарно-строительную керамику.

В связи с этим актуальной задачей является исследование технологических свойств каолинов перспективного месторождения «Журавлиный Лог» (Челябинская область), с целью выбора наиболее эффективного метода получения каолиновых продуктов со стабильными керамическими свойствами, что позволит формировать отечественную сырьевую базу высококачественных каолинов.

Работа выполнялась на основании решения Экспертного совета при Президенте РФ (Протокол № 5С от 11 марта 1993 г.).

Цель работы. Получение высокосортных и рядовых каолинов месторождения «Журавлиный Лог» с регулируемой дисперсностью и стабильными керамическими свойствами при высокой эффективности процесса. В соответствии с вышеизложенным были поставлены и решены следующие задачи:

- исследование вещественного и минерального составов каолинов месторождения «Журавлиный Лог»;
- исследование обогатимости каолинов существующими промышленными методами;
- разработка эффективной технологии обогащения каолинов с высоким уровнем выхода основного компонента и возможностью получения на его основе каолиновых продуктов различной дисперсности;
- исследование физико-химических, керамических и технологических свойств каолиновых продуктов различной дисперсности;
- разработка технологии формирования составов серийных марок каолинов с заданными керамическими свойствами для конкретного производства;
- разработка технических условий на каолины месторождения «Журавлиный Лог», предназначенных для получения фарфоро-фаянсовых изделий, электротехнического фарфора, строительной керамики;
- разработка способов стабилизации технологических свойств каолинов и керамических масс на их основе с учетом особенностей минерального состава и кристаллической структуры разновидностей каолина;
- проведение технологических испытаний промышленных партий обогащенного каолина месторождения «Журавлиный Лог» в составах

керамических масс, предназначенных для изготовления электротехнических и фарфоро-фаянсовых изделий.

Научная новизна.

1. Установлены особенности вещественных составов разновидностей природных каолинов месторождения «Журавлиный Лог» заключающиеся в том, что по генетическому типу они относятся к элювиальным, отличаются землистой, слабосцементированной, слоистой текстурой, псаммо-пелитовой обломочной структурой песчано-глинистого состава, содержат не менее 40 % каолинита, характеризуются высоким содержанием оксидов алюминия, низким содержанием красящих оксидов. Глинистая составляющая представлена полиминеральным составом каолинита и галлуазита различной степени гидратированности.
2. Установлены особенности состояния кристаллической структуры основного глинообразующего минерала журавлиноложских каолинов – каолинита, характеризующихся более низкой степенью упорядоченности кристаллической решетки (индекс кристалличности по Хинкли 0,86).
3. Установлено, что для природных каолинов месторождения «Журавлиный Лог», содержащих не менее 40 % каолинита, применение замкнутого цикла при сухом способе обогащения позволяет извлекать до 70 % полезного компонента и выделять каолиновые продукты различной дисперсности.
4. Установлено влияние степени дисперсности каолиновых продуктов на их физико-химические и керамические свойства, при этом определены границы содержания фракций менее 1 мкм (33-49 %) обеспечивающие получение продуктов обогащения каолина, отвечающих требованиям различных керамических технологий.
5. Выявлены причины неудовлетворительной разжижаемости отдельных разновидностей каолинов обусловленные наличием различных модификаций галлуазита и несовершенством кристаллической решетки каолинита. Стабилизация технологических свойств обеспечивается применением органических разжижителей совместно с традиционными электролитами (сода и жидкое стекло).

Практическое значение работы. Предложенная технологическая схема процесса сухого обогащения каолинов месторождения «Журавлиный Лог», не имеющая аналогов в Российской Федерации, включающая ряд принципиально новых технических решений реализована на предприятии ЗАО ПКАФ «Пласт-Рифей» в г. Пласт Челябинской области, с годовым выпуском обогащенного каолина, превышающим 30 тыс. тонн.

Способ сухого обогащения каолина обеспечивает высокую степень извлечения полезного компонента из горной (каолиновой) породы, а так же получение каолиновых продуктов различной дисперсности, что позволяет направленно регулировать их керамические свойства.

Разработаны оптимальные соотношения каолиновых продуктов различной дисперсности, позволяющие формировать промышленные партии обогащенного каолина со стабильным комплексом керамических свойств, отвечающих

требованиям конкретного керамического производства: для фарфорового производства рекомендован каолин циклонного обогащения I стадии сепарации с добавлением не более 35 % фильтрового каолина и диапазоном содержания частиц размером менее 1 мкм 41-44 %; для производства санитарных керамических изделий – каолин циклонного обогащения III стадии сепарации с добавлением не более 60 % каолина I стадии сепарации и диапазоном содержания частиц размером менее 1 мкм 33-38 %; для производства изделий электротехнического фарфора – каолин циклонного обогащения I стадии сепарации с добавлением не более 70 % каолина циклонного обогащения III стадии сепарации и диапазоном содержания частиц размером менее 1 мкм 35-41 % . Для приготовления глазурей рекомендуется фильтровый каолин с добавлением до 65 % каолина I стадии сепарации с диапазоном содержания частиц размером менее 1 мкм 44-49 %.

Разработаны технические условия на каолиновые продукты 12 марок, пригодных для использования в различных отраслях промышленности, в том числе для 4-х марок, предназначенных для использования в керамической промышленности (ТУ-5729-090-00284530-00 «Каолин обогащенный месторождения «Журавлиный Лог» для керамических изделий»), что позволяет существенно снизить объемы потребления импортных каолинов Украины и способствует расширению отечественной сырьевой базы высококачественного каолинового сырья.

Разработаны рекомендации по стабилизации технологических свойств некоторых разновидностей обогащенных каолинов, предназначенных для применения в керамическом производстве. Возможность применения обогащенного каолина, ранее не используемого в керамическом производстве, подтверждена промышленными испытаниями на ЗАО «Южноуральский фарфор» (Челябинская область), ЗАО «Московский завод «Изолятор» (г. Москва), ЗАО «Фарфор» (г. Москва), ЗАО «Богдановичский фарфоровый завод» (Свердловская область), а так же использованием его на ряде других керамических предприятий. Общий объем потребленного каолина месторождения «Журавлиный Лог» керамическими предприятиями России составляет на сегодняшний день более 53 тыс. тонн.

Апробация работы. Представленные в диссертации материалы, доложены и обсуждены на совещаниях и семинарах различного уровня:

- всероссийская конференция «Физико-химические проблемы создания керамики специального и общего назначения на основе синтетических и природных материалов» (г. Сыктывкар, 1997 г.);
- региональное совещание «Керамика – материал будущего» (г. Екатеринбург, 1998 г.);
- международный семинар «Прогрессивные технологии в производстве силикатных материалов на рубеже веков» (г. Москва, 1999 г.);
- научно-технический семинар в рамках выставки «Фарфор. Керамика. Стекло.-2000» (г. Москва, 2000 г.);

- научно-практическая конференция «Современное состояние и перспективы использования сырьевой базы Челябинской области (г. Челябинск, 2000 г.);
- научно-практическая конференция «Российская сырьевая база для керамической промышленности. Каолины месторождения «Журавлиный Лог» в рамках III международной торгово-промышленной выставки «Фарфор. Керамика. Стекло – 2001» (г. Москва, 2001 г.);
- всероссийская конференция «Керамика – 2001» (г. Сыктывкар, 2001 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 14 научных работ, получено 3 патента, направлено 5 заявок на патент.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы из 125 наименований и приложений. Работа изложена на 222 страницах машинописного текста, содержит 53 таблицы, 67 рисунков.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Зависимость керамических и технологических свойств каолиновых продуктов от их дисперсности.
2. Обоснование способа направленного регулирования дисперсности и керамических свойств обогащенного каолина, предназначенного для использования в конкретных керамических производствах.
3. Принципиальные технические решения по технологии процесса сухого обогащения каолинов месторождения «Журавлиный Лог», с многокаскадной системой сепарации в замкнутом цикле, позволяющей получать каолиновые продукты различной дисперсности.
4. Приемы устранения периодически возникающей неудовлетворительной разжижаемости некоторых разновидностей обогащенного каолина.

Содержание работы.

Во введении обоснован выбор темы, ее актуальность, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость выполненного исследования.

Глава 1.

В главе 1 приведены обобщающие сведения по запасам, добыче и производству каолина в странах СНГ и Российской Федерации, тенденции развития мирового производства обогащенных каолинов и его динамика, перспективы развития сырьевой базы качественных каолинов в странах СНГ и Российской Федерации.

Ежегодно, более чем в 50 странах мира производится около 40 млн. тонн каолина, причем объемы производства продолжают нарастать. К ведущим мировым производителям каолина относятся США, Великобритания, Бразилия, выпускающие более трети мирового объема продукта.

Украина в 2000 году ориентировочно произвела 550 тыс. тонн каолина, Россия всего – 100 тыс. тонн, обеспечив потребности российских предприятий в каолине всего лишь на 15 %.

Сырьевая база каолинов Российской Федерации представлена в основном месторождениями расположенными на Урале (Челябинская область): Кыштымским, Еленинским, Чекмакульским, эксплуатируемыми ЗАО «Ксанта» и ОАО «Новокаолиновый ГОК». Общий объем производства каолина на этих предприятиях в 1998 году составил 70 тыс. тонн. Наиболее перспективным по запасам и качеству полезного ископаемого является месторождение «Журавлиный Лог». Каолины месторождения «Журавлиный Лог» по качественным показателям близки к Украинским (Просьяновское и Глуховецкое месторождения), а по механической прочности превосходят их. Белизна обожженного при 1300⁰С каолина превышает некоторые зарубежные каолины месторождений Джорджия (США), Седлецкое (Чехия).

Требования промышленности к обогащенным каолинам регламентируются конкретными показателями многочисленных ГОСТов, основывающихся на специфических особенностях производства и качества готовой продукции. Наиболее важными из них являются допустимые содержания оксидов (Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , SO_3), предел прочности при изгибе, белизна, огнеупорность. К высокосортным каолинам предъявляются более высокие требования, чем к рядовым. В производстве бумаги используют до 40 % производимого каолина, керамических изделий – до 35 %.

В мировой практике применяются как мокрые, так и сухие способы обогащения. Однако преобладающим остается мокрый способ обогащения.

Основная задача, поставленная при выборе и разработке способа обогащения каолина месторождения «Журавлиный Лог», – возможность получения высокосортных и рядовых каолинов с регулируемой дисперсностью и стабильными керамическими свойствами при высокой технологической, экономической и экологической эффективности процесса.

В данной главе также описываются методы определения физико-химических, керамических и технологических свойств каолина со ссылкой на действующие ГОСТы, отраслевые инструкции и стандарты. Применены такие современные методы как рентгеновской дефрактометрии, дифференциального термического анализа, электронно-микроскопический, инфракрасной спектрометрии.

Методологическая схема работы, включающая четыре направления исследования, представлена на **рис. 1**.

Глава 2.

В главе 2 приведены результаты исследования вещественного и гранулометрического составов, текстурные и структурные особенности природных каолинов месторождения «Журавлиный Лог», обоснована перспективность и оптимальные условия их обогащения.

Установлено, что каолины месторождения «Журавлиный Лог» по генетическому типу относятся к первичным (элювиальным) каолинам и представляют собой продукт разрушения древней коры выветривания палеозойских гнейсогранитов, характеризуются землистой, слабосцементированной, слоистой текстурой, псаммо-пелитовой (рыхлой) обломочной структурой песчано-глинистого состава, благоприятной для образования суспензий и измельчению в воздушной среде.

Методологическая схема работы

Технология обогащения и стабилизация керамических свойств каолинов месторождения «Журавлиный Лог»

Цель работы: получение высокосортных и рядовых каолинов месторождения «Журавлиный Лог» с регулируемой дисперсностью и стабильными керамическими свойствами при высокой эффективности процесса



Рис. 1.

В обломочном материале преобладают частицы разномерного, неокатанного кварца размером от 0,15 до 1,5 мм. Присутствует калиевый полевой шпат, размер частиц которого составляет от 0,05 до 0,15 мм, а так же чешуйки и пластинки слюды – мусковита. Цементирующий материал структуры – каолинит сложен чешуйчатыми агрегатами разной крупности, погасание мозаичное. Каолинит ассоциирован со слюдой, очень незначительно гидрослюдой и редкими зернами акцессориев, содержащих оксиды железа и титана.

Содержание каолинита в каолиновой породе составляет не менее 40 %. Природные каолины стабильны по химическому составу (% масс): SiO_2 – 69,7-69,8; Al_2O_3 – 19,28-20,7; TiO_2 – 0,22-0,33; Fe_2O_3 – 0,46-0,7; CaO – 0,41-0,5; MgO – менее 0,1-0,16; K_2O – 1,1-3,2; Na_2O – 0,072-0,15; SO_3 – не более 0,075; потери массы при прокаливании – 5,9-7,0; характеризуются постоянным и весьма низким, по сравнению с каолинами других месторождений Уральского региона, содержанием красящих оксидов.

Наиболее распространены на месторождении светлые разновидности каолинов (белые, серые, кремовые), характеризующиеся практически одинаковым гранулометрическим составом, что позволит получать обогащенные каолины с высокой белизной и стабильным дисперсным составом. Исходя из анализа распределения основных оксидов каолиновой составляющей по классам крупности (табл.1), обоснованы оптимальные условия обогащения каолина месторождения «Журавлиный Лог».

С уменьшением класса крупности каолиновой составляющей, содержание Al_2O_3 в ней постепенно возрастает, достигая максимального значения 36,93 % во фракции менее 5 мкм. Исходя из этого, на основании расчетов показано, что для получения обогащенного каолина с содержанием Al_2O_3 не ниже 36 % требуемого ГОСТом для обогащенных каолинов, используемых в керамическом производстве, граничное зерно разделения при обогащении должно составлять менее 30 мкм.

Таблица 1.

**Распределение основных оксидов каолиновой составляющей
по классам крупности**

Классы крупности продукта, мм	Выход, %		Содержание оксидов, %			Распределение, %		
	исходно- го класса	исходной пробы	Fe_2O_3	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	Al_2O_3
-0,063 +0,020	9,9	5,5	0,61	0,46	22,7	5,6	12,9	6,4
-0,020 +0,010	14,1	7,8	0,79	0,33	33,6	10,3	13,2	13,6
-0,010 +0,005	11,5	6,4	0,77	0,36	36,2	8,2	11,7	11,9
-0,005	64,5	35,6	1,27	0,34	36,93	75,9	62,2	68,1
-0,063	100	55,2	1,08	0,35	34,97	100	100	100

Как показали исследования, значительная часть оксидов железа и титана находятся в составе трудно растворимых силикатов, что не позволяет извлечь их методами механического обогащения, и концентрируются при обогащении в каолининовой составляющей (до 80-90 %). Вместе с тем, суммарное содержание этих оксидов в каолине месторождения «Журавлиный Лог» не превышает уровня обогащенных каолинов месторождений Украины.

Глава 3.

В третьей главе, в результате сравнительного анализа свойств каолина обогащенного мокрым и сухим способами, показано, что вещественный состав каолина месторождения «Журавлиный Лог» позволяет использовать для его обогащения как мокрые, так и сухие промышленные способы обогащения.

Результаты исследования обогатимости каолина мокрым способом по безэлектrolитной и моноэлектrolитной технологиям, а так же сухими способами по традиционному (обычному) и интенсивному методам приведены в **табл. 2**.

Таблица 2

Показатели обогатимости каолинов месторождения «Журавлиный Лог» различными способами

Способ обогащения	Выход, %	Содержание оксидов, %			Белизна обожженного, %
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	
Мокрый, по безэлектrolитной технологии	37,55	36,2	1,04	0,35	не определялся
Мокрый, по моноэлектrolитной технологии	36,14	35,2	1,06	0,32	не определялся
Сухой, обычным методом	37,7	37,43	1,04	0,58	90
Сухой, интенсивным методом	40,5	36,39	1,82	0,50	74

Исходные пробы каолина-сырца близки по содержанию каолинита (~53%) и основных оксидов (% масс): Al₂O₃ – 19,72-20,5, TiO₂ – 0,25-0,52, Fe₂O₃ – 0,49-0,63, определяющих качество обогащенного продукта.

Как видно из **табл. 2**, безэлектrolитная и моноэлектrolитная технологии в равной мере эффективны по выходу полезного продукта (соответственно 37,55 и 36,14 %), некоторым показателям качества обогащения: содержанию Fe₂O₃ (1,04-1,06 %), TiO₂ (0,32-0,35 %).

Однако, при использовании моноэлектrolитной технологии, содержание Al₂O₃ в обогащенном каолине не достигает 36 %, что не позволяет рекомендовать его для применения в основных отраслях керамического производства (фарфоровой, электротехнической).

Качество обогащенного каолина, полученного по безэлектролитной технологии, отвечает требованиям не только бумажного производства, но и керамического производства. При использовании же его в качестве наполнителя в других отраслях (кабельной, резино-технической) требуется, в отличие от моноэлектролитной технологии, досушивание от 20 % (влажность после фильтрпрессования) до 1 % и последующее измельчение.

Обогащенные мокрым способом каолины нестабильны по керамическим свойствам, так как содержат избыточное количество коагулянтов или электролитов, отрицательно влияющих на формовочные и литейные свойства керамических масс.

При интенсивном методе сухого обогащения, отличающимся от традиционного более тонким измельчением каолина-сырца, выход и извлечение тонкодисперсных фракций каолинита, размер частиц которых не превышает 2,5 мкм, почти в три раза выше, что подтверждается данными приведенными на **рис. 2**.

Кумулятивное распределение частиц каолинита по размерам при сухом способе обогащения

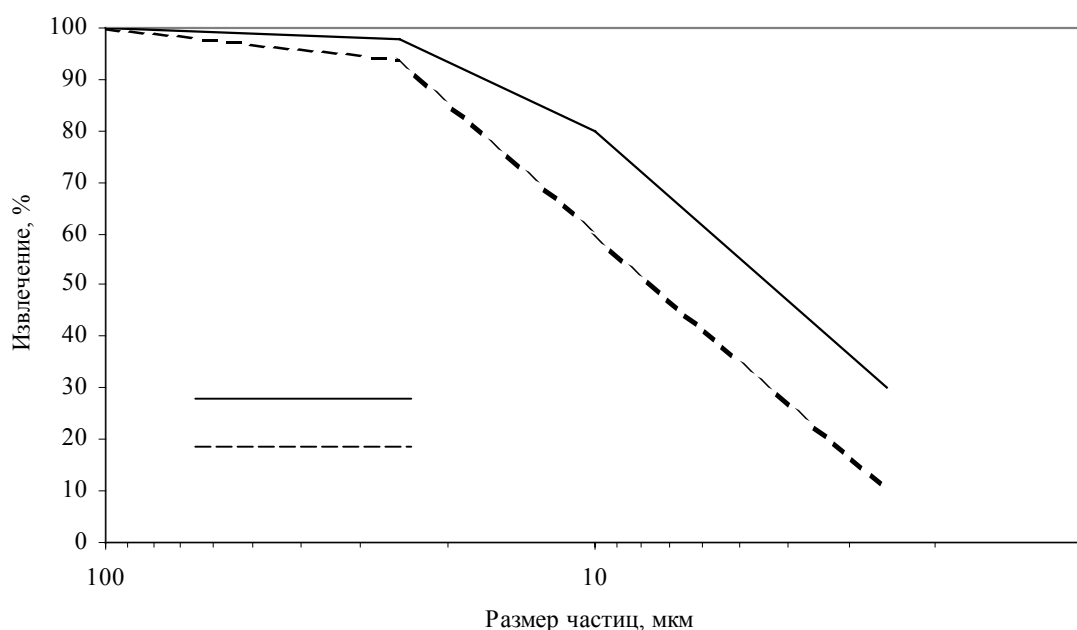


Рис. 2.

Однако, при интенсивном методе обогащения, вследствие переизмельчения кварцевого песка и зерен «примесей», засорения ими обогащенного каолина, в последнем, при более высокой степени извлечения, наблюдается меньшее содержание каолинита, повышенное содержание Fe_2O_3 , снижение белизны по сравнению с каолином, подвергшимся обогащению традиционным (обычным) методом.

Нами было установлено, что традиционный метод обогащения можно отнести к наиболее перспективному: выход готовой продукции составил 37,7 %, что несколько ниже, чем при обогащении по интенсивному методу, но находится на уровне мокрых методов обогащения. Полученные этим методом обогащенные каолины по качественным показателям, а именно, по содержанию Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , белизне, пригодны для производства керамических изделий. При использовании каолина в качестве наполнителя не требуется дополнительной сушки и измельчения.

Экспериментально-промышленное опробование сухого способа обогащения по традиционной технологии на установке экспериментального производства НПО «Союзнеруд» при обогащении партии каолина-сырца массой 8 тонн, аналогичной по вещественному составу ранее исследованным, подтвердило полученные результаты, а так же возможность использования отечественного обогатительного оборудования. Суммарный выход обогащенного каолина универсального назначения составил 34 % при содержании в нем каолинитовой составляющей (фракции менее 63 мкм) 99,93-99,98 %, что согласуется с данными лабораторных исследований.

В ходе опробования установлено, что выбранное оборудование обеспечивает удовлетворительную степень извлечения каолинита из исходного сырья при достаточно низком его расходе (2,94 кг на 1 кг продукта), а так же создает возможность получить строительные пески и алюмосиликатный композит, что позволяет создать безотходное производство, то есть добиться комплексного использования сырья в отличие от мокрых методов обогащения. Выбросы пылевой фракции в атмосферу не превысили 0,035 %. С учетом меньшей энергоемкости и капиталоемкости сухой способ обогащения по обычной технологии наиболее эффективен с технологической, экономической и экологической точек зрения, что позволило рекомендовать его для промышленной реализации.

В основе технологии сухого обогащения лежат операции сушки в сушильном барабане, измельчения в распушительной мельнице, сепарации в центробежных сепараторах и сепараторе «Зиг-Заг», осаждения в воздушных циклонах и пылеулавливания в рукавных фильтрах. Задача снижения энергозатрат, увеличения производительности, повышения степени извлечения каолина из сырца и качества очистки воздуха решена путем создания многокаскадной системы сепарации с замкнутой циркуляцией технологического воздуха. Принципиальные решения в этом направлении подтверждены авторскими свидетельствами (№ 2000130083, 2000105322 приоритет от 03.03.2000г., 2000128436, 2000128458 приоритет от 14.11.2000г.).

Схема отбора каолиновых продуктов (сухое обогащение)

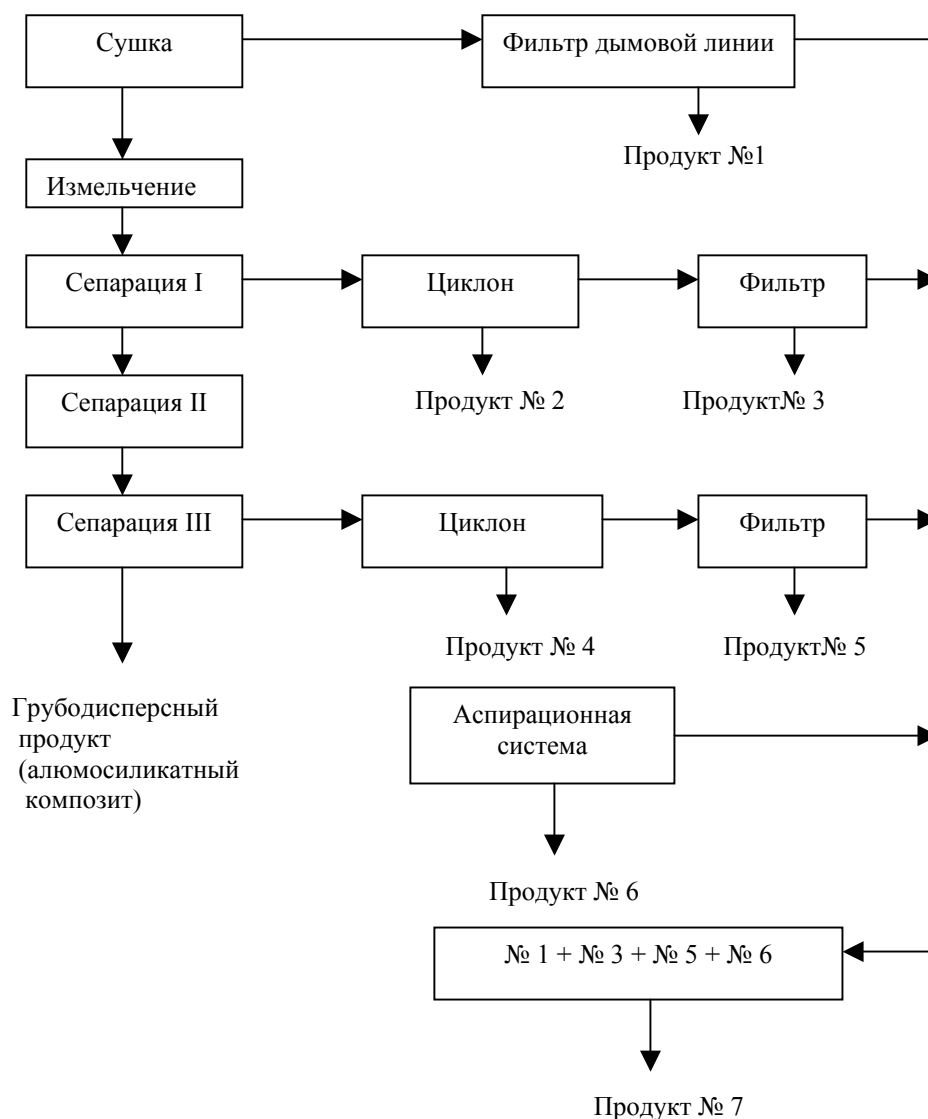


Рис. 3.

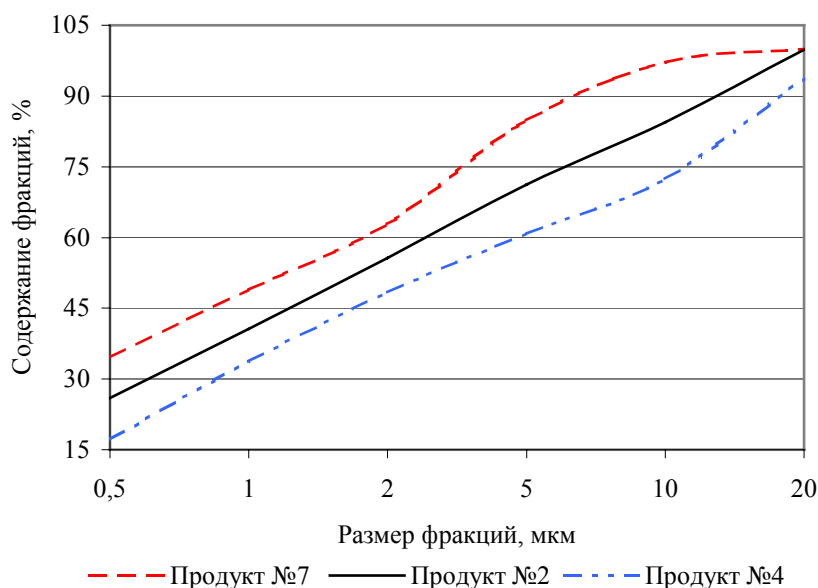
С учетом их внедрения выполнен проект технологической линии сухого обогащения, реализованный на предприятии ЗАО ПКАФ «Пласт-Рифей» в г. Пласт Челябинской области.

Сухой способ обогащения каолина месторождения «Журавлиный Лог» в замкнутом цикле, в отличие от мокрого способа, позволяет отбирать каолиновые продукты на разных стадиях процесса: циклонные – осажденные циклонами I и III стадий сепарации (соответственно 65,39 и 26,30 %), а так же фильтровые, уловленные рукавными фильтрами (~ 8,3 %). Схема отбора каолиновых продуктов на фабрике сухого обогащения приведена на **рис.3**.

Технологические режимы, использованные при обогащении по принятой на фабрике схеме сухого обогащения, обеспечивают стабильный дисперсный состав циклонных и фильтровых каолиновых продуктов (**рис. 4**), вследствие чего появилась возможность составлять из них композиции, максимально отвечающие

по комплексу керамических и технологических свойств требованиям керамического производства.

Дисперсный состав каолиновых продуктов.



я
7

пс

более тонкодисперсный, он характеризуется большим содержанием частиц размером менее 0,5; 1; 2,5 мкм, что наглядно подтверждается кривыми дисперсного состава каолиновых продуктов.

В результате проведенных исследований установлено, что в зависимости от дисперсного состава каолиновые продукты характеризуются различными технологическими и керамическими свойствами. В отличие от фильтровых, в менее дисперсных циклонных каолиновых продуктах содержатся незначительные количества кварца и слюды (остаток на сите 0063 колеблется в пределах 0,021-0,132 %), соответственно в них содержится меньше Al_2O_3 , больше Fe_2O_3 . Более дисперсные фильтровые каолины характеризуются более высокими белизной, адсорбционной способностью, пределом прочности при изгибе, пластичностью, лучшей спекаемостью и фильтрационными свойствами. Соответственно для их разжижения требуется большее количество жидкого стекла, необходимого для достижения каолиновой суспензией с влажностью 50 % текучести 5 с после выстаивания в вискозиметре Энглера в течение 30 сек (рис. 5). Они характеризуются большим тиксотропным упрочнением и соответственно большим коэффициентом загустеваемости.

Для выявления зависимости керамических свойств каолиновых продуктов от содержания в них частиц размером менее 1 мкм, в наибольшей степени определяющих эти свойства, представилось целесообразным составить из имеющихся продуктов № 2, № 4, № 7 ряд композиционных смесей (табл. 3) и определить для каждой смеси число пластичности, предел прочности при изгибе,

скорость набора черепка, количество жидкого стекла для достижения необходимой разжижаемости, белизну (рис. 6).

Разжижение каолиновых продуктов

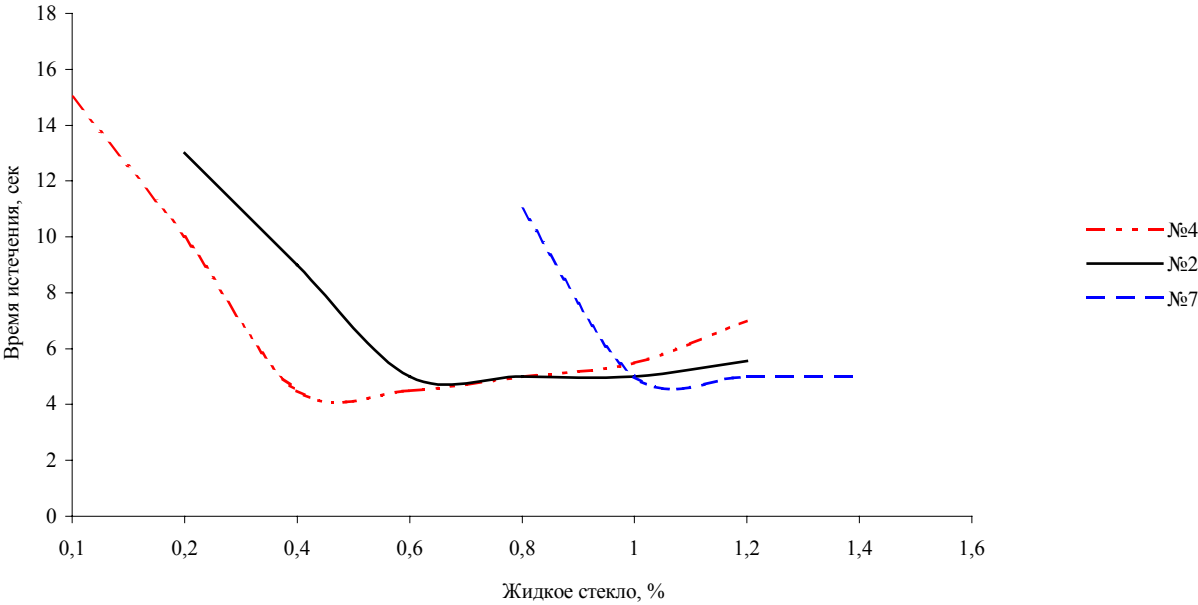


Рис. 5.

Таблица 3

Состав композиционных смесей

№ композиционной смеси	Содержание частиц размером менее 1 мкм, %	Количество продуктов в смеси, %		
		№ 4	№ 2	№ 7
1	33	100	—	—
2	35	75	25	—
3	37	50	50	—
4	39	25	75	—
5	41	—	100	—
6	43	—	75	25
7	45	—	50	50
8	47	—	25	75
9	49	—	—	100

Установленная взаимосвязь дисперсности каолиновых продуктов количественно характеризующаяся содержанием в них частиц размером менее 1

мкм, с их керамическими свойствами позволяет направленно регулировать последние путем смешения каолиновых продуктов различной дисперсности в определенном соотношении и формировать в процессе обогащения промышленные партии обогащенного каолина с заданным и стабильным комплексом керамических свойств.

Способ формирования промышленных партий обогащенного каолина для производства фарфоровых изделий, электротехнического фарфора и санитарных керамических изделий представлен на **рис. 6**.

В основе способа лежит графическое определение оптимальных диапазонов дисперсности обогащенного каолина, отвечающего по комплексу керамических свойств требованиям конкретного производства. В качестве определяющих были использованы показатели следующих керамических свойств: белизна, количество жидкого стекла необходимого для достижения каолиновой суспензией текучести 5 сек, скорость набора черепка, число пластичности, предел прочности высушенных образцов при изгибе.

Циклонный продукт № 4 характеризуется содержанием частиц размером менее 1 мкм 33 %, продукт № 2 содержит 41 % таких частиц, фильтровый продукт № 7 содержит 49 % частиц размером менее 1 мкм.

Диапазон дисперсности обогащенного каолина для производства фарфоровых изделий, получаемых методом пластического формования и шликерного литья определяется следующими требованиями: высокая белизна, хорошая разжижаемость и фильтрационные свойства, достаточно высокие показатели пластичности (6-7) и предела механической прочности при изгибе, не менее 1,4 МПа.

Как видно из **рис. 6** эти требования выполняются при содержании в обогащенном каолине 41 – 44 % частиц размером менее 1 мкм. В этом диапазоне дисперсности пластичность каолина составляет 6,3 – 7,2 единиц, количество жидкого стекла для разжижения не превышает 0,7 %. При этом обогащенный каолин характеризуется высокими показателями белизны (76,5 – 78,2 %) и предела механической прочности при изгибе – 2,5-2,6 МПа. Для формирования промышленных партий каолина, предназначенных для производства фарфоровых изделий, в основном подходит циклонный каолиновый продукт № 2 (первой стадии сепарации) с добавлением к нему не более 35 % фильтрового каолинового продукта.

Для производства электротехнического фарфора, в основе производства которого лежит метод пластического формования, с предварительным фильтрпрессованием керамической массы, требуются обогащенные каолины с высокой фильтрационной способностью, хорошо разжижаемые, с интервалом пластичности 5 – 6. Этим требованиям отвечают обогащенные каолины содержащие 35 – 41 % частиц размером менее 1 мкм. Каолины такого диапазона дисперсности характеризуются удовлетворительными показателями белизны 76 – 77,5 % и предела прочности при изгибе – 2,3 – 2,5 МПа.

Оптимальные диапазоны дисперсности обогащенного каолина месторождения «Журавлиный Лог» для керамического производства

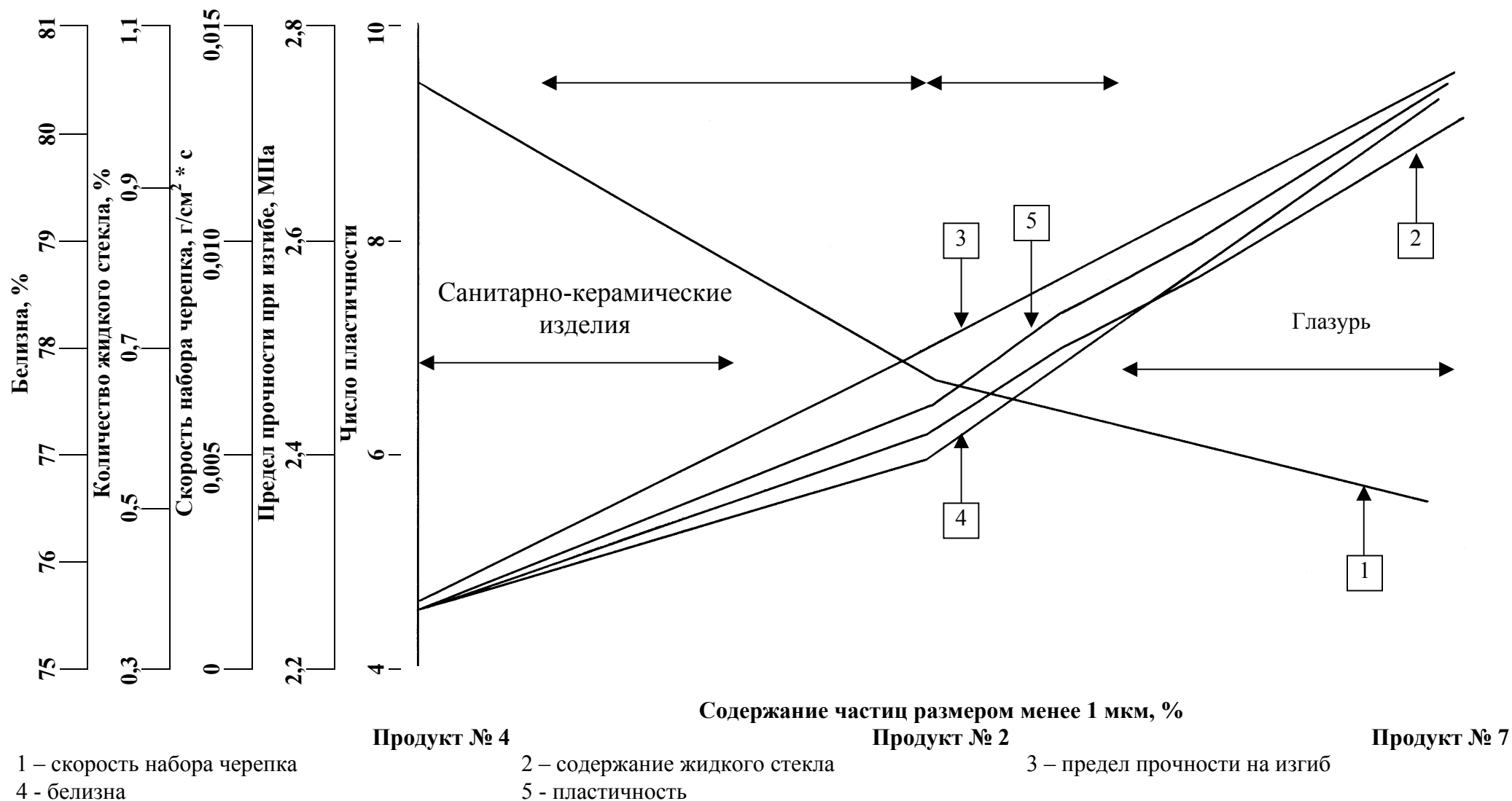


Рис. 6.

При формировании промышленных партий обогащенного каолина для производства электротехнического фарфора предпочтителен циклонный каолиновый продукт № 2 первой стадии сепарации с добавлением до 75 % продукта № 4.

Санитарные керамические изделия производят методом шликерного литья в гипсовые формы, поэтому основные требования к обогащенным каолинам при их пластичности не менее 4,5 и не более 6,0 – хорошая разжижаемость и высокая скорость набора черепка.

Как видно из **рис. 6** этим требованиям вполне удовлетворяют обогащенные каолины, содержащие 33-38 % частиц размером менее 1 мкм. В этом случае каолины характеризуются более низкими показателями белизны (до 76,5 %), но достаточно высокими показателями предела прочности при изгибе (не менее 2,2 МПа) и удовлетворительными литейными свойствами.

При формировании промышленных партий каолина, для производства санитарных керамических изделий используется в основном циклонный каолиновый продукт № 4 третьей стадии сепарации с добавлением к нему до 60 % циклонного каолинового продукта № 2 первой стадии сепарации.

Для приготовления глазурей наиболее предпочтительным может оказаться каолин с большим содержанием мелких фракций обладающий высокой белизной. Для этих целей подходит каолиновый продукт содержащий от 44 до 49 % фракций менее 1 мкм и имеющий белизну от 78,5 до 80,5 %, получаемый из фильтрового каолина с добавлением к нему до 65 % каолина I стадии сепарации.

Можно отметить, что смешение в определенных пропорциях циклонных и фильтровых каолиновых продуктов позволяет направленно регулировать дисперсность промышленных партий каолина и их керамические свойства в соответствии с требованиями конкретного керамического производства.

Использование сухого способа обогащения каолина в замкнутом цикле позволяет производить и поставлять керамическим предприятиям обогащенный каолин месторождения «Журавлиный Лог» определенного дисперсного состава и стабильным комплексом керамических свойств.

Исходя из разработанных способов формирования промышленных партий обогащенного каолина, предприятием ЗАО ПКАФ «Пласт-Рифей» изготовлены опытные партии обогащенного каолина для технологических испытаний в производстве фарфоровых изделий и электротехнического фарфора.

Обогащенные каолины месторождения «Журавлиный Лог», предназначенные для керамического производства, выпускаются в соответствии с разработанными нами ТУ «Каолин обогащенный месторождения «Журавлиный Лог» для керамических изделий».

Обогащенные каолины месторождения «Журавлиный Лог», предназначенные для керамического производства, сравнимы по качеству с зарубежными аналогами, в частности с обогащенными мокрым способом каолинами Украины, выпускаемыми в соответствии с ГОСТ 21286 «Каолин обогащенный для керамических изделий», а по ряду нормируемых показателей превосходят их: в частности по белизне и пределу прочности при изгибе. Обогащенный каолин месторождения «Журавлиный Лог» не содержит остаточных коагулирующих

добавок, характеризуется более стабильным показателем pH, содержание водорастворимых солей кальция и магния, отрицательно влияющих на разжижаемость, не превышает 1,0 мг-экв (в украинских допускается до 2,5 мг-экв). В ТУ на каолины месторождения «Журавлиный Лог» введен важный технологический показатель – разжижаемость, отсутствующий в ГОСТе на украинские каолины.

Глава 4.

Приведены результаты исследования причин периодически возникающей неудовлетворительной разжижаемости некоторых разновидностей обогащенных каолинов месторождения «Журавлиный Лог».

В результате исследования комплекса физико-химических свойств каолинов, определяющих их разжижаемость, установлено, что отклонения в разжижаемости каолинов не связаны с нестабильной дисперсностью обогащенных каолинов, непостоянством вещественного состава каолина-сырца, наличия в нем вредных примесей кальция, пирита, гипса и хлоридов, состава и содержания обменных катионов.

Исследованиями минерального состава и кристаллической структуры плохо разжижаемых проб каолина-сырца и обогащенного каолина месторождения «Журавлиный Лог», в сравнении с просьяновским каолином Украины проводились с привлечением рентгенофазового, термического методов анализа. Анализ полученных результатов свидетельствует о полиминеральном составе исследуемых компонентов, глинистая составляющая которых сложена смесью каолинита и галлуазита различной гидратированности – от метагаллуазита состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до гидрогаллуазита (энделлита) состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В общем случае на наличие галлуазитовых разновидностей указывает удлиненная (палочкообразная) форма частиц на электронных микроснимках журавлиноложского каолина. Наличие гидрогаллуазита (с максимальной степенью гидратации) устанавливалось методом ДТА.

После насыщения пробы этиленгликолем (по раздвоению эндотермического эффекта при $500 - 600^\circ \text{C}$ на кривой ДТА). О присутствии частично дегидратированного галлуазита свидетельствует смещение на дифрактограммах рентгеновского рефлекса с базальным межплоскостным расстоянием 7,14 Å характерного для каолинита до 7,6 Å, что отвечает галлуазиту, содержащему в химической формуле дополнительно от 0,5 до 1,5 молекул H_2O .

Кроме того, установлено, что каолинит из каолинов «Журавлиный Лог» отличается более низкой степенью упорядоченности кристаллической структуры по сравнению с просьяновским, о чем свидетельствуют ИК спектры поглощения (большая диффузность полос поглощения каолинита 1100 и 1035 cm^{-1} , и более слабое разрешение двух средних полос поглощения каолинита в область валентных колебаний его гидроксильных групп), дифрактограммы (рентгеновский индекс упорядоченности по Хинки каолинита из журавлиноложского каолина равен 0,86, в то время как у просьяновского – 1,3), а также асимметрия эндотермического эффекта при $500 - 600^\circ \text{C}$ на кривых ДТА.

Степень структурной упорядоченности (разупорядоченность структуры) минералов каолиновой группы (каолина и галлуазита) определяют специфику ионного (катионного) обмена журавлиноложских каолинов, а именно, неупорядоченность каолинита приводит к нарушениям связей вокруг алюмокремневых единиц на вертикальных плоскостях, приводящих к повышению некомпенсированных зарядов и, соответственно, увеличению силы связи катиона с поверхностью глинистой частицы.

Другой причиной повышенной емкости катионного обмена в случае разупорядоченного каолинита и галлуазита, являются изоморфные замещения в структуре, которые генерируют дефицит положительных зарядов и, как следствие, повышенную адсорбционную активность, которая является основной причиной неудовлетворительной разжижаемости некоторых разновидностей каолинового продукта.

Из сравнения кривых разжижения каолинов месторождения «Журавлиный Лог» и просяновского, представленных на **рис. 7**, видно, что при введении в них приблизительно одинаковых количеств жидкого стекла (кривые 1 и 2), суспензия на основе просяновского каолина характеризуется значительно лучшей текучестью.

Использование органических разжижителей - полиакрилатов натрия (ПАН) или углещелочного реагента (УЩР), наряду с традиционно применяемыми в технологии шликерного литья содой и жидким стеклом (кривые 1 и 5), способствует значительному улучшению разжижаемости каолина: снижению показателей текучести через 30 сек и 30 мин, коэффициента загустеваемости, расходу жидкого стекла (**табл. 4**).

Эффект разжижающего и соответственно стабилизирующего действия органических электролитов объясняется адсорбцией их крупных органических молекул на поверхности каолиновых частиц, что препятствует проникновению молекул воды к центрам адсорбции – дефектным местам кристаллической решетки, способствует снижению объема связанной каолиновыми частицами воды, повышению объема свободной воды и снижению вязкости суспензии.

Таблица 4

Влияние электролитов на тиксотропные свойства суспензий каолина месторождения «Журавлиный Лог»

Электролиты, %				Текучесть через 30 сек	Выстаивание в течение 12 часов			
Со- да	УЩР	Жидкое стекло	ПАН-1		Текучесть через:		Коэффи- циент загустева- емости	Соотноше- ние текучести через 30 сек
					30 сек	30 мин		
0,2	-	0,9	-	10,0	20	76	3,8	2,0
-	-	0,9	-	9,0	15	59	3,93	1,66
0,1	0,1	0,47	-	11,0	11	28	2,54	1,0
-	0,2	0,33	-	9,0	9	19	2,11	1,0
-	-	1,15	0,06	13,0	16	29	1,81	1,23
-	-	1,15	-	33,0	-	-	-	-

Разжижение каолинов месторождения «Журавлиный Лог» и просяновского

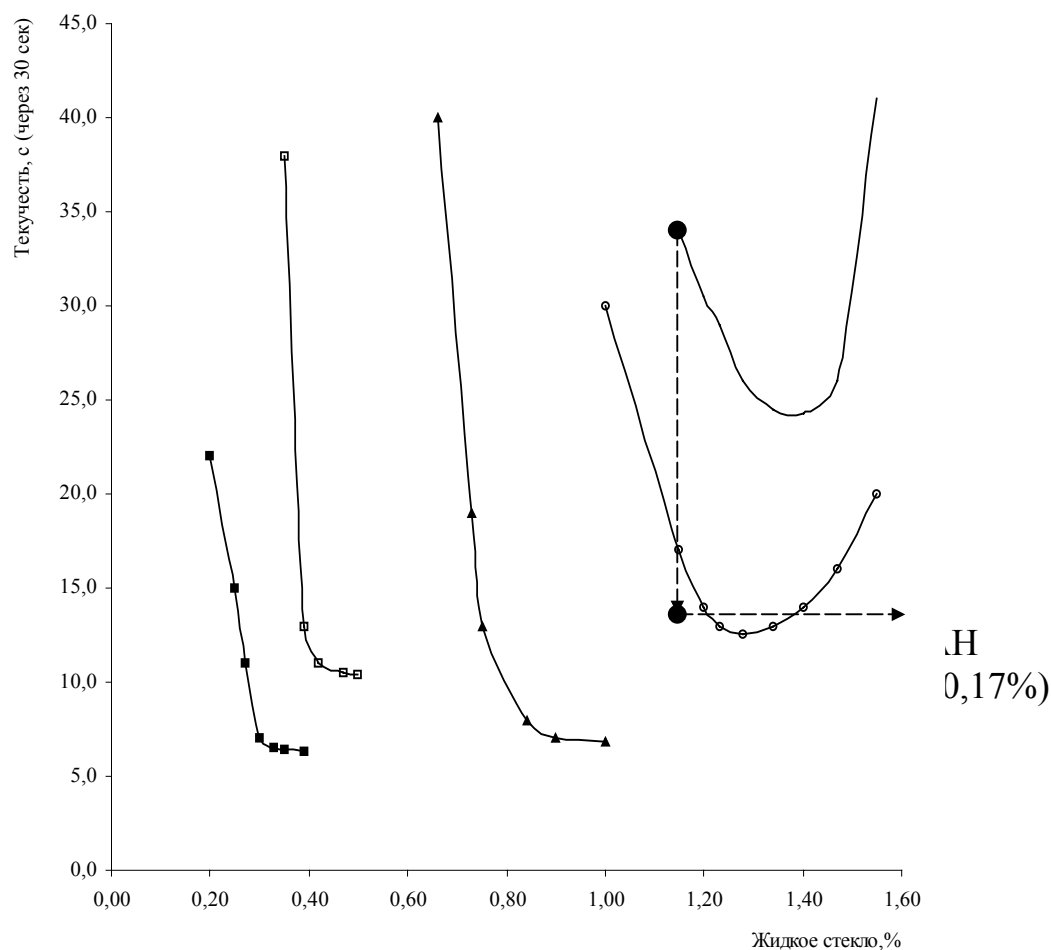


Рис. 7.

Кривая 1 – разжижение обогащенного каолина месторождения «Журавлиный Лог» жидким стеклом.

Кривая 2 – разжижение обогащенного просяновского каолина жидким стеклом.

Кривая 3 – разжижение обогащенного каолина месторождения «Журавлиный Лог» содой (0,2 %) и жидким стеклом.

Кривая 4 – разжижение обогащенного каолина месторождения «Журавлиный Лог» содой (0,1 %), УЩР (0,1%) и жидким стеклом.

Кривая 5 – разжижение каолина месторождения «Журавлиный Лог» УЩР (0,2 %) и жидким стеклом.

Влажность суспензий – 42,8 %.

Глава 5.

В главе 5 приведены результаты промышленных испытаний обогащенного каолина месторождения «Журавлиный Лог» в производстве фарфоровых изделий, а так же изделий из электротехнического фарфора.

Исходя из разработанных нами рекомендаций, для испытаний в производстве фарфора была изготовлена опытная партия обогащенного каолина, состоящая из каолинового продукта циклонного обогащения I стадии сепарации с добавлением фильтрового каолина (~20 %) (сорт КЖФ-2). Испытание опытной партии было проведено на ЗАО «Южноуральский фарфор». Компонентные составы опытной (ФЖ) и производственной (ФП) фарфоровых масс приведены в табл. 5.

Для разжижения масс на основе обогащенных каолинов месторождения «Журавлиный Лог», в соответствии с предложенными нами рекомендациями (глава 4), кроме соды и жидкого стекла был использован углещелочной реагент в количестве 0,1 %.

Установлено, что массы на основе обогащенного журавлиноложского каолина близки по технологическим свойствам (формовочным и литейным) к производственным на основе обогащенного просяновского каолина. Технологические потери находились на уровне, допускаемом в керамическом производстве.

Физико-технические свойства фарфоровых изделий из масс на основе каолина месторождения «Журавлиный Лог» полностью удовлетворяли требованиям ГОСТ 28390-89 «Изделия фарфоровые» и находились на уровне производственных показателей (водопоглощение, блеск глазури, микротвердость глазури, термическая устойчивость глазури) или несколько превышали их по белизне (70,4 % против 62 %), пределу прочности при изгибе высушенных и обожженных образцов (на 20 %).

Таблица 5

Компонентные составы фарфоровых масс

Компоненты, %	Индекс масс	
	ФП	ФЖ
Каолин:		
Просьяновский	40	-
Журавлиноложский	-	4,3
Пегматит енский	8,0	14,0
Пегматит чупинский	8,0	
Кварцевый песок	23	25
Ульяновский		
Глины:		
Трошковская	5,0	5,0
Веселовская	4,5	3,0
Бой фарфоровый	9,0	10,0
Электролиты:		
Сода	0,1	0,08
УЩР	-	0,1
Жидкое стекло	0,14	0,12

Промышленные испытания обогащенного каолина месторождения «Журавлиный Лог» в составах масс электротехнического фарфора были проведены на заводе «Мосизолятор» (г. Москва). В соответствии с рекомендациями (глава 3), на завод была поставлена опытная партия обогащенного каолина, отвечающая по комплексу керамических свойств требованиям производства и представленная из циклонным каолиновым продуктом I стадии сепарации с добавлением 70 % циклонного каолинового продукта III стадии сепарации с удовлетворительной пластичностью и высокой фильтрационной способностью. Компонентные составы опытной (ЖЭ) и производственной (ПЭ) масс представлены в табл. 6.

Таблица 6

Компонентные составы масс электротехнического фарфора.

Компоненты, %	Индекс масс	
	ПЭ	ЖЭ
Глина дружковская	19,0	19,0
Каолин просяновский	27,5	-
Каолин «Журавлиный Лог»	-	27,5
Пегматит чупинский	26,3	26,3
Кварцевый песок ульяновский	27,2	27,2

При помоле масс, их фильтрпрессовании и формовании отклонений от производственных технологических режимов не наблюдалось. По основным показателям, оцениваемым в соответствии с ГОСТ 20419-83, изделия находились на уровне производственных. Также отмечено некоторое повышение предела прочности при изгибе необожженных образцов.

Таким образом, применение обогащенного каолина месторождения «Журавлиный Лог» со стабильным комплексом керамических свойств, отвечающих требованиям конкретного производства, не требует изменения сложившихся технологических параметров (влажности шликеров и формовочных масс, длительности фильтрпрессования, температур сушки, обжига), что подтверждено результатами промышленных испытаний.

Кроме того, при использовании обогащенного каолина месторождения «Журавлиный Лог» в производстве фарфора, отмечено повышение белизны фарфоровых образцов, а так же повышение механической прочности как фарфоровых образцов, так и образцов электротехнического фарфора, что подтверждается рядом заявок на авторские изобретения.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Месторождение первичных каолинов «Журавлиный Лог» является наиболее перспективным с точки зрения формирования и развития Российской сырьевой базы каолинового сырья, как по запасам, так и качеству полезного ископаемого. Балансовые запасы промышленных категорий (A+B+C₁)

составляют 7,1 млн. тонн, геолого-разведочными работами подтверждено приращение запасов еще на 42 млн. тонн.

2. Особенности вещественных составов разновидностей природных каолинов месторождения «Журавлиный Лог» заключающиеся в том, что по генетическому типу они относятся к элювиальным, отличаются землистой, слабосцементированной, слоистой текстурой, псаммо-пелитовой обломочной структурой песчано-глинистого состава, содержат не менее 40 % каолинита, характеризуются высоким содержанием оксидов алюминия, низким содержанием красящих оксидов. Глинистая составляющая представлена полиминеральным составом каолинита и галлуазита различной степени гидратированности.
3. Особенностью состояния кристаллической структуры основного глинообразующего минерала журавлиноложских каолинов – каолинита, является более низкая степень упорядоченности кристаллической решетки (индекс кристалличности по Хинкли 0,86).
4. Для природных каолинов месторождения «Журавлиный Лог», содержащих не менее 40 % каолинита, применение замкнутого цикла при сухом способе обогащения позволяет извлекать до 70 % полезного продукта, выделять каолиновые продукты различной дисперсности: более дисперсные – фильтровые, содержание частиц размером менее 1 мкм в которых составляет не менее 49 %, и менее дисперсные – циклонные I и III стадий сепарации, содержащие соответственно 33 и 41 % частиц размером менее 1 мкм.
5. Разработанная технологическая схема процесса сухого обогащения каолинов месторождения «Журавлиный Лог», не имеющая аналогов в Российской Федерации, включающая ряд принципиально новых технических решений реализована на предприятии ЗАО ПКАФ «Пласт-Рифей» в г. Пласт Челябинской области, с годовым выпуском обогащенного каолина, превышающим 30 тыс. тонн.
6. Выявлено влияние степени дисперсности каолиновых продуктов на их физико-химические и керамические свойства, при этом определены границы содержания фракций менее 1 мкм (33-49 %) обеспечивающие получение продуктов обогащения каолина, отвечающих требованиям различных керамических технологий.
7. Предложен способ направленного регулирования дисперсности и, соответственно, керамических свойств обогащенного каолина, методом смешивания каолиновых продуктов различной дисперсности в определенных соотношениях. Оптимальными соотношениями каолиновых продуктов различной дисперсности, позволяющими формировать промышленные партии обогащенного каолина со стабильным комплексом керамических свойств, отвечающих требованиям конкретного керамического производства являются: для фарфорового производства - каолин циклонного обогащения I стадии сепарации с добавлением не более 35 % фильтрового каолина и диапазоном содержания частиц размером менее 1 мкм 41-44 %; для производства санитарных керамических изделий – каолин циклонного обогащения III стадии сепарации с добавлением не более 60 % каолина I стадии сепарации и

диапазоном содержания частиц размером менее 1 мкм 33-38 %; для производства изделий электротехнического фарфора – каолин циклонного обогащения I стадии сепарации с добавлением не более 70 % каолина циклонного обогащения III стадии сепарации и диапазоном содержания частиц размером менее 1 мкм 35-41 %, для приготовления глазури рекомендуется фильтровый каолин с добавлением до 65 % каолина I стадии сепарации с диапазоном содержания частиц размером менее 1 мкм 44-49 %.

8. На базе каолинов месторождения «Журавлиный Лог» возможно изготовление каолиновых продуктов 12 марок предназначенных для использования в различных отраслях промышленного производства: бумажного, резино-технического, лакокрасочного и керамического. Для производства керамических изделий выпускается обогащенный каолин месторождения «Журавлиный Лог», отвечающий требованиям ТУ 5729-090-00284530-00, четырех марок: КЖФ-1 и КЖФ-2 – для фарфоро-фаянсового производства, КЖЭ - для производства электротехнического фарфора, КЖС – для производства изделий строительной керамики. По основным качественным показателям, входящим в технические условия, обогащенные каолины месторождения «Журавлиный Лог» находятся на уровне показателей обогащенных каолинов Просяновского и Глуховецкого месторождений Украины.
9. Причины неудовлетворительной разжижаемости отдельных разновидностей каолинов обусловленные наличием различных модификаций галлуазита и несовершенством кристаллической решетки каолинита.
10. Для стабилизации процесса разжижения и технологических свойств каолина, предназначенного к использованию в керамической промышленности, предложено комплексное применение наряду с содой и жидким стеклом органических разжижителей типа углещелочного реагента (УЩР) и полиакрилатов натрия (ПАН-1). Благодаря их воздействию снижается объем адсорбированной каолиновыми частицами воды, повышается объем свободной воды в общем объеме каолиновой суспензии.
11. Применение обогащенного каолина месторождения «Журавлиный Лог», характеризующегося стабильными керамическими свойствами, не требует изменения сложившихся технологических параметров производственного процесса (влажности шликеров и формовочных масс, длительности фильтрпрессования, температур сушки и обжига), что подтверждено результатами промышленных испытаний в производстве электротехнического фарфора и фарфоровых изделий, проведенных на заводе «Мосизолятор» и Южноуральском фарфоровом заводе. Кроме того, при использовании обогащенного каолина месторождения «Журавлиный Лог» в производстве фарфора отмечено повышение белизны фарфоровых образцов, а так же повышение механической прочности фарфоровых изделий и образцов электротехнического фарфора.
12. Общий объем потребленного обогащенного каолина месторождения «Журавлиный Лог» керамическими предприятиями России к настоящему времени превысил 53 тыс. тонн. В результате чего керамические предприятия

получили возможность использовать отечественное высококачественное сырье и отказаться от ввоза в Российскую Федерацию каолинов Украины.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Солодкий Н.Ф., Солодка М.Н., Шамриков А.С. Использование каолина месторождения “Журавлиный Лог” в производстве тонкой керамики. // Огнеупоры и техническая керамика. 2000. № 5. с. 34-35.
2. Солодкий Н.Ф., Солодка М.Н., Шамриков А.С. Сырьевая база керамической и огнеупорной промышленности Урала. Сборник “Современное состояние и перспективы использования сырьевой базы Челябинской области”.// г.Челябинск, 2000. с. 106-107.
3. Солодкий Н.Ф., Солодка М.Н., Шамриков А.С. Качественная характеристика технологических свойств каолинов месторождений стран СНГ. // Огнеупоры и техническая керамика. № 10. 2000. с. 32-37.
4. Шамриков А.С. Возможности обогащения каолинов месторождения “Журавлиный Лог”. // Стекло и керамика. №7. 2001. с 24-27.
5. Шамриков А.С. Обзор сырьевой базы каолинов в России и за рубежом. // ВНИИ/ЭСМ. Экспресс-обзор. Серия 5. Выпуск 1-2. Керамическая промышленность. М. 2001.с.3-14.
6. Шамриков А.С. Технология обогащения и стабилизация свойств каолина месторождения “Журавлиный Лог”. // ВНИИЭСМ. Экспресс-обзор. Серия 5. Выпуск 1-2. Керамическая промышленность. М. 2001.с.22-30
7. Шамриков А.С., Колышкина Н.В. Исследование причин нестабильной разжижаемости каолина месторождения “Журавлиный Лог” с целью разработки рекомендаций по использованию его в технологии строительной керамики. // ВНИИЭСМ. Экспресс-обзор. Серия 5. Выпуск 1-2. Керамическая промышленность. М. 2001.с.42-56.
8. Гончарова Н.А., Шамриков А.С. Промышленные испытания каолина месторождения “Журавлиный Лог” в ЗАО «Лобненский завод строительного фарфора». // ВНИИЭСМ. Экспресс-обзор. Серия 5. Выпуск 1-2. Керамическая промышленность. М. 2001.г. с. 60-62.
9. Солодкий Н.Ф., Солодка М.Н., Шамриков А.С. Сырьевая база керамической и огнеупорной промышленности Урала. Современное состояние и перспективы использования сырьевой базы, Челябинской области. //Сборник научных статей. Челябинск. 2000 г. с. 106-107.
10. Солодкий Н.Ф., Солодка М.Н., Шамриков А.С. Сушильные свойства каолина месторождения «Журавлиный Лог» и фарфоровых масс на его основе. //Стекло и керамика. № 8. 2001. с. 8-10.
11. Солодкий Н.Ф., Шамриков А.С. Обогащение каолина месторождения «Журавлиный Лог» воздушно гравитационным (сухим) способом. Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства.//Тезисы докладов Всероссийской конференции «Керамика-2001». Сыктывкар. 2001. с 219-221.

12. Солодкий Н.Ф., Солодка М.Н., Шамриков А.С. Щелочные каолины Урала. Физико-химические проблемы создания новых конструкционных материалов. Сырье, синтез, свойства. // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Керамика-2001. Сыктывкар. 2001 г. с 216-219.
13. Масленникова Г.Н., Колышкина Н.В., Шамриков А.С., Стафеева З.В. Обогащенный каолин месторождения «Журавлиный Лог» для керамического производства. // Стекло и керамика. № 1. 2002. с. 15-19.
14. Положительное решение. Заявка № 2000105322. Шамриков А.С., Куликов В.Б., Шаманский Л.Н., Копылов Ю.В. Способ сухого обогащения каолина. Приоритет от 03.03.2000.
15. Положительное решение. Заявка № 2000130083. Шамриков А.С., Куликов В.Б., Шаманский Л.Н., Копылов Ю.В. Способ сухого обогащения каолина. Приоритет от 14.11.2000.
16. Заявка № 2001100114. Солодкий Н.Ф., Шамриков А.С., Куликов В.Б., Способ получения фарфоровой массы. Приоритет от 03.01.2001.
17. Заявка № 2001101019. Солодкий Н.Ф., Шамриков А.С., Куликов В.Б., Фарфоровая масса. Приоритет от 29.09.2001.
18. Заявка № 2001100132. Шамриков А.С., Куликов В.Б. Комплексное керамическое сырье. Приоритет от 03.01.2001.
19. Заявка № 2001101018. Солодкий Н.Ф., Шамриков А.С., Куликов В.Б. Фарфоровая масса. Приоритет от 15.01.2001.
20. Положительное решение. Заявка № 2000128436. Шамриков А.С., Куликов В.Б., Шаманский Л.Н., Копылов Ю.В. Способ сухого обогащения каолина. Приоритет от 14.11.2000.
21. Заявка № 2000128458. Шамриков А.С., Куликов В.Б., Шаманский Л.Н., Копылов Ю.В. Способ сухого обогащения каолина. Приоритет от 14.11.2000.
22. Солодкий Н.Ф., Шамриков А.С. Щелочные каолины Урала. // Стекло и керамика. № 6. 2001. с. 28-29.