

УДК 666.65:549.632

**Игорь Михайлович
ТЕРЕЩЕНКО,***кандидат технических наук,
доцент кафедры технологии
стекла и керамики
Белорусского государственного
технологического университета***Нина Вениаминовна
АКСАМЕНТОВА,***доктор геолого-минералогических
наук, главный научный сотрудник
РУП "Белорусский геолого-
разведочный научно-
исследовательский институт"***Ростислав Юрьевич ПОПОВ,***магистр технических наук,
ассистент кафедры технологии
стекла и керамики
Белорусского государственного
технологического университета*

ПРИМЕНЕНИЕ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

APPLICATION OF ENERGY-SAVING TECHNOLOGY FOR CERAMIC MATERIAL PRODUCTION

В статье приведены результаты исследования термостойких кордиеритсодержащих материалов на основе природных и синтетических компонентов — каолинито-гидрослюдистой глины, талька и гиббсита. Рассмотрена возможность замены талька отечественным сырьевым магнийсодержащим материалом — ультрабазитом, ранее не использовавшимся для производства керамических материалов. Приведена энергосберегающая технология получения изделий на основе разработанного состава.

This article gives the results of the study of heat-resistant cordierite-containing materials based on the natural and synthetic components — kaolinite-hydromica clay, talc and gibbsite. The possibility of replacing talc by a domestic raw magnesium-containing material — ultrabasil, which was never used before in production of ceramic materials, has been considered. The energy-saving technology has been suggested for producing goods on the basis of the compound developed.

ВВЕДЕНИЕ

Современные технологии получения керамических материалов основаны на минимизации производственных расходов. Это предусматривает, прежде всего, снижение энергозатрат, связанных с термообработкой изделий, изыскание новых источников сырья, условием появления которых является достаточная изученность недр, а также вовлечение в производство различных видов отходов.

В этом плане большое значение имеет использование отходов добычи и переработки горных пород для производства строительных материалов, в том числе и для получения керамики технического назначения, что позволяет не только расширить сырьевую базу указанных предприятий и снизить их зависимость от импортных поставок, но и решить проблему утилизации отходов горнодобывающей промышленности.

На кафедре технологии стекла и керамики Белорусского государственного технологического университета (БГТУ) проводятся работы по изучению возможности использования новых видов сырьевых материалов, а также отходов химических производств в качестве источников сырья для получения керамики технического назначения.

Особый интерес представляют термостойкие керамические материалы на основе кордиерита, изделия из которых находят широкое применение в различных технологических процессах, происходящих в условиях значительного градиента температур. Данный вид керами-

ки, отмеченный малыми значениями температурного коэффициента линейного расширения α (ТКЛР, $\alpha = (0,8-3,0) \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ в интервале температур $20^\circ\text{C}-1200^\circ\text{C}$), а также линейным характером термического расширения, отличается, прежде всего, особо высокой устойчивостью к термическому удару.

Кордиерит — железо-магнезиальный алюмосиликат. В природе он встречается в богатых глиноземом высокотемпературных метаморфических породах — гнейсах, кристаллических сланцах, а также в измененных изверженных горных породах и в некоторых типах гранитов и пегматитов [1–5]. Месторождения кордиерита известны в Германии, Норвегии, на Цейлоне и Мадагаскаре, но промышленного значения они не имеют, вследствие чего кордиеритовые материалы получают искусственным путем. При этом в качестве исходных материалов для синтеза кордиерита используют природное сырье: каолины, огнеупорные глины, тальк, хризотил-асбест, технический глинозем, квасцы и др. Традиционной для производства кордиеритовой керамики на основе указанных материалов является технология однократного обжига.

Однако, несмотря на отличные технические характеристики и востребованность кордиеритсодержащих материалов в различных отраслях (в качестве элементов электрических и газовых печей, футеровочного материала и т. д.), промышленное производство их в Республике Беларусь до сих пор не налажено. Это объясняется, с одной стороны, необходимостью экспорта сырьевых материалов для выпуска термостойких

материалов, с другой — недостаточной изученностью отечественного сырья с целью возможности его вовлечения в производство кордиеритсодержащей керамики.

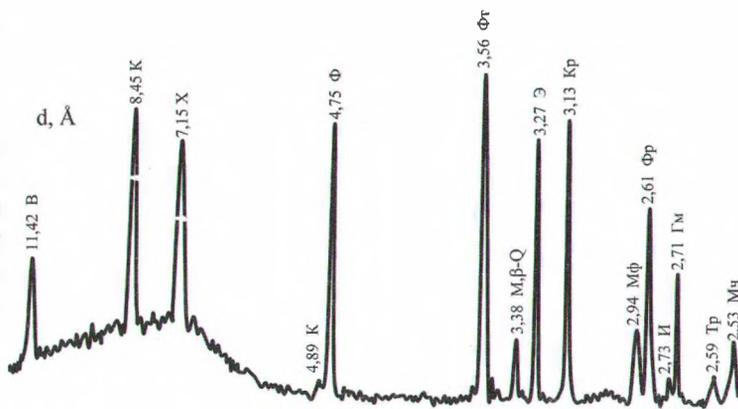
Ввиду того, что цены на сырье постоянно растут и потребности в нем также увеличиваются, понятно стремление потребителей освободиться или хотя бы снизить сырьевую зависимость от экспортеров путем внедрения технологий, основанных на использовании новых типов сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве перспективного сырья для производства кордиеритсодержащей керамики в качестве магнийсодержащего компонента были выбраны ультрабазиты, характерной особенностью химического состава которых является высокая магниальность. Это сравнительно редко встречающиеся горные породы, имеющие, однако, большое практическое значение, поскольку с ними связаны разнообразные рудные месторождения: медно-никелевые, хромитовые, титаномагнетитовые, платиноидные, флогопитовые, горнохимического сырья и др. Ультрабазиты распространены преимущественно в складчатых областях (Урал, Прибайкалье и др.).

В Беларуси до недавнего времени были известны единичные находки ультрабазитов. В результате проведенных в последние годы Белорусской геолого-разведочной экспедицией РУП "Белгеология" геолого-поисковых работ в центральной части республики было выявлено несколько интрузивных массивов, залегающих в кристаллическом фундаменте на сравнительно небольшой глубине от поверхности (85–120 м). Массивы сложены разнообразными породами ультраосновного и основного состава — перидотитами, пироксенитами, горнблендитами и др. [6]. На сегодняшний день эти горные породы не добываются, но выявленные в них повышенные содержания хрома, никеля, кобальта и палладия, а также сходство с ультрабазитами ряда регионов России, где уже обнаружены месторождения этих металлов, свидетельствуют о перспективности их на поиск сульфидного оруденения [7]. Опыт эксплуатации таких месторождений показывает, что ультраосновные породы, попутно извлекаемые при их разработке, в объемном отношении значительно превышают количество добываемых руд, а стоимость их может превосходить стоимость основного продукта. Поэтому были выполнены экспериментально-технологические исследования ультрабазитов Беларуси для определения их пригодности в качестве перспективного сырья для получения термостойких материалов. Подобные исследования ранее не проводились.

Особенностью химического состава ультрабазитов является то, что в них наряду с высоким содержанием магния присутствует большое количество железа (таб-



В — вермикулит; К — кордиерит; Х — хлорит; Ф — форстерит; Фт — фаялит; М — муллит; Фр — двухвалентный феррит; Э — энстатит; Кр — кристобалит; Мф — магнезиоферрит; И — ильменит; Гм — Гематит; Тр — Тридимит; Мч — монтичеллит

Рис. 1. Рентгенограмма ультрабазита

лица 1), которое может положительно влиять на процессы спекания и формирования кордиеритовой фазы при относительно низких температурах синтеза.

Как показывают данные рентгенофазового анализа (рис. 1), минеральный состав ультрабазита довольно сложен и характеризуется наличием большого количества фаз, содержащих оксиды железа. Температура начала плавления пород находится в пределах 1220 °С–1260 °С, температуры образования расплава — в пределах 1400 °С–1470 °С, что также может влиять на протекающие в ходе обжига процессы спекания и кордиеритообразования.

Ранее на кафедре технологии стекла и керамики БГТУ были синтезированы термостойкие кордиеритсодержащие материалы с относительно низкой температурой обжига на основе огнеупорной каолинит-гидро-слюдистой глины ДН-0, талька Онотского и гиббсита (композиция 2 гб). Как показали исследования [8], каолинит-гидро-слюдистая глина способствует образованию достаточного количества вязкого расплава, интенсифицирующего как диффузионные процессы, приводящие в итоге к формированию кордиерита, так и процессы спекания кордиеритовых масс.

Одной из составных частей масс, применяемых для синтеза кордиеритсодержащих материалов, является тальк. Этот минерал, используемый в качестве магнийсодержащего компонента, представляет собой гидросиликат магния, химическая формула которого $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$. Он является традиционным компонентом кордиеритсодержащих масс, хотя в литературе известны попытки заменить его асбест-хризотилowymi и хлоритовыми породами [9, 10], а также тальковыми сланцами [11]. Согласно [12], использование талька способствует снижению энергии активации образования кордиерита, тем самым стимулируя его синтез, а также влияет на рост его зерен. К положительным его характеристикам можно добавить хорошие огнеупор-

Таблица 1. Химический состав сырьевых материалов, используемых в работе

Материал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO+Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	П.п.п.
Глина ДН-0	53,11	1,33	30,95	1,09	—	0,55	1,93	0,72	1,04	0,08	9,20
Тальк Онотский	60,45	0,06	0,68	0,86	0,10	30,04	0,13	—	—	—	7,67
Гиббсит	0,19	—	62,50	0,01	—	—	—	—	1,00	—	36,31
Ультрабазит	43,19	0,17	3,45	13,79	—	26,35	4,88	0,35	0,12	—	7,69

ные, тепло- и электроизоляционные свойства и высокую кислотоустойчивость [1, 8–11].

В качестве третьего компонента опытных масс использовался гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гиббсит), которым восполнялся недостаток глинозема, вводимого глинистым сырьем, в исследуемых композициях. Гиббсит является промежуточным продуктом получения технического глинозема по способу Байера. Выбор этого компонента основан на следующих соображениях. При его нагреве в широком интервале температур $320\text{ }^\circ\text{C}$ – $1200\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдаются реакции дегидратации, в ходе которых, во-первых, образуются так называемые переходные метастабильные (de transition) формы глинозема (χ , δ , θ и др.), активно участвующие в химических реакциях. Во вторых, в ходе дегидратации резко возрастает дисперсность исходных частиц, причем удельная поверхность продукта может достигать $300\text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует размеру частиц не более $0,01\text{ мкм}$. Наличие высокодисперсных реакционноактивных форм глинозема также положительно влияет на процессы спекания и структурообразования опытных масс вследствие повышенной диффузионной активности. Именно в этом состоит принципиальное отличие гиббсита от технического глинозема, часто используемого в кордиеритовых массах. Активное взаимодействие гиббсита с другими составляющими массы может объясняться также "эффектом Хедвалла" (повышенная реакционная способность компонента, характеризующаяся наличием гидроксилгрупп) [1, 13]. Кроме того, процесс формирования кристаллических фаз в таких условиях может интенсифицироваться образующимися в ходе дегидратации гидроксида алюминия парами воды [13].

Установлено, что присутствующие в композициях в виде примесей оксиды железа принимают активное участие в фазообразовании. Так, по данным [1] ион Fe^{2+} способен изоморфно замещать ион Mg^{2+} в структуре кордиерита, образуя ряд твердых растворов вплоть до железистого кордиерита ($\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$), что следует учитывать при составлении опытных масс.

В настоящей статье приведены результаты исследований по изучению возможности замены талька магнийсодержащей горной породой ультраосновного состава. За основу был взят состав 2 гб, прошедший ранее промышленную апробацию [14]. В данной композиции осуществлялась частичная замена талька ультрабазитом с шагом 5 мас. %. Образцы готовились по сухому способу, путем предварительного измельчения смеси до удельной поверхности $\sim 13\text{ }000\text{ см}^2/\text{г}$ и ее увлажнения. Затем высушивались и обжигались в электрической муфельной печи до требуемой температуры со скоростью нагрева $550\text{ }^\circ\text{C}/\text{ч}$ и выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Экспериментальные исследования по частичному замещению талька ультрабазитом показали, что при прочих, поддерживаемых постоянными, условиях синтеза такая замена приводит к снижению значений ТКЛР синтезируемого материала (рис. 2).

Поскольку кордиерит, являющийся основной кристаллической фазой в исследуемых материалах, обладает наименьшим значением ТКЛР в сравнении с другими фазами, зафиксированными рентгенофазовым анализом, то данный факт свидетельствует об увеличении его содержания в продуктах обжига. Другими словами, введение ультрабазита вместо талька в пределах изучаемых концентраций приводит к увеличе-

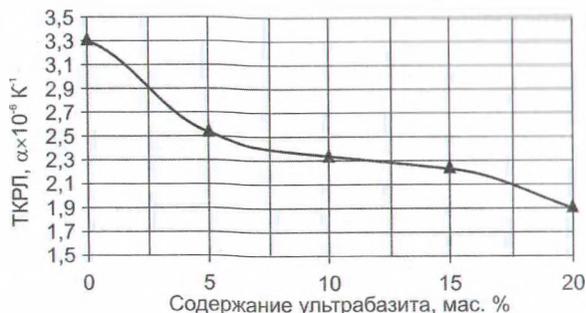


Рис. 2. Изменение температурного коэффициента линейного расширения материала при замене талька на ультрабазит ($1200\text{ }^\circ\text{C}$)

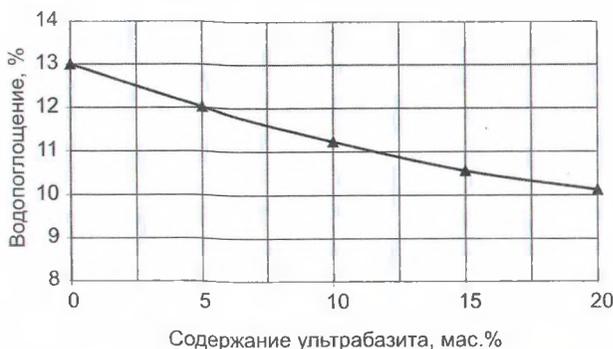


Рис. 3. Изменение водопоглощения материала при замене талька на ультрабазит ($1200\text{ }^\circ\text{C}$)

нию выхода кордиерита в синтезируемых материалах. Рентгенофазовый анализ образцов, содержащих ультрабазит, показывает, что доминирующей фазой является кордиерит; в качестве сопутствующих фаз присутствуют шпинель и муллит. Проведенное количественное определение фазового состава продуктов обжига подтверждает возрастание в них содержания кордиерита на 12 %–14 % при повышении количества ультрабазита.

Отмечается положительное влияние повышенного содержания ультрабазита и на процессы спекания образцов из опытных составов масс (рис. 3), что приводит к уплотненной структуре и снижению водопоглощения материалов вследствие повышения содержания легкоплавких эвтектик. Последнее, по мнению авторов, обусловлено высоким содержанием оксидов железа в ультрабазите.

Таким образом, частичная замена талька ультрабазитом приводит к интенсификации основных процессов, происходящих при повышенных температурах обжига в составах опытных масс, а именно: процесса спекания, протекающего по жидкофазному механизму, и процесса кордиеритообразования, реализуемого в основном за счет твердофазных реакций. Однако повышение содержания ультрабазита (свыше 20 мас. %) затрудняет процесс формирования изделий сложной формы.

ВЫВОДЫ

- 1 В результате проведенных исследований выявлена перспективность использования для производства технической керамики ранее не изученной местной магнийсодержащей горной породы — ультрабазита, введение которой в состав масс частично заменяет

дорогостоящий импортный сырьевой продукт — тальк. Предложенная технология позволит снизить затраты на производство изделий технического назначения и расширить сырьевую базу технической керамики. Выпуск термически стойких изделий на основе разработанных составов даст возможность уменьшить зависимость предприятий строительного, машиностроительного и станкостроительного

комплекса республики от импортеров, что снизит риски производителей от возможной остановки технологических линий.

2. Полученные результаты могут служить основанием для внесения соответствующих изменений в технический регламент по производству кордиеритсодержащих изделий низкотемпературного обжига.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авакумов, Г. Н. Кордиерит — перспективный керамический материал / Г. Н. Авакумов, А. А. Гусев. — Новосибирск: Наука, 1999. — 167 с.
2. Кингери, У. Д. Введение в керамику / У. Д. Кингери. — М.: Издательство литературы по строительству, 1967. — 498 с.
3. Берри, Л. Минералогия / Л. Берри, Б. Менсон, Р. Дитрих. — М.: Мир, 1987. — 592 с.
4. Здорик, Т. Б. Минералы и горные породы СССР / Т. Б. Здорик, В. В. Матиас, И. Н. Тимофеев, Л. Г. Фельдман. — М.: Мысль, 1970. — 439 с.
5. Кордиерит [Электронный ресурс]. — 2002. — Режим доступа: http://schoolsweb.learn.ru/docing_d_z_vbk/id099_kordierit_b. — Дата 12.02.2003.
6. Аксаментова, Н. В. Ультрамафиты кристаллического фундамента Беларуси — возможное сырье для производства технических силикатных материалов / Н. В. Аксаментова [и др.] // Літасфера. — 2007. — № 2. — С. 154–166.
7. Металлогеническая специализация ультрамафических пород кристаллического фундамента Беларуси: докл. НАН Беларуси // Н. В. Аксаментова, А. А. Толкачикова, А. И. Трусов. — 2008. — Т. 52, № 3. — С. 96–102.
8. Терещенко, И. М. Влияние глин, содержащих гидрослюдистый компонент, на технологию получения термически стойкой керамики на основе природного сырья / И. М. Терещенко, Р. Ю. Попов // Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов: материалы Всерос. научно-техн. конф. с междунар. участием, Апатиты, 8–11 апр. 2008 г. / Кольский научн. центр РАН; редкол.: Н. Н. Гришин [и др.]. — Апатиты, 2008. — С. 211–214.
9. Шихта для получения кордиерита: пат. 2040511 РФ, МКИ³ С 04 В 35/195 / А. А. Дабижа, Н. А. Дабижа, С. Ф. Шмотьев, В. А. Черемисинов. — № 94007016/33; заявл. 28.02.94; опубл. 27.07.95. // Изобретения. — № 21. — С. 3.
10. Зобина, Л. Д. Синтез кордиерита из природных материалов в присутствии Al₂O₃-содержащих компонентов / Л. Д. Зобина, Г. Д. Семченко, Р. А. Тарнопольская // Огнеупоры. — 1987. — № 2. — С. 24–27.
11. Басалкевич, Т. В. Синтез низкотемпературного кордиерита и получение на его основе термостойких керамических изделий: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Т. В. Басалкевич. — Киев, 1981. — 196 с.
12. Логвинков, С. М. Термодинамические аспекты синтеза из талько-каолинито-глиноземистых композиций / С. М. Логвинков, Г. Д. Семченко, Д. А. Кобызева // Огнеупоры. — 1998. — № 4. — С. 22–26.
13. Хауффе, К. Реакции в твердых телах и на их поверхности / К. Хауффе. — М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. — 250 с.
14. Состав шихты для изготовления кордиеритовой керамики: пат. 8183 Респ. Беларусь, МПК 7 С 04 В 35/195 / И. М. Терещенко, Р. Ю. Попов; заявитель БГТУ. — № а 20040151; заявл. 01.03.04; опубл. 30.09.05 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. — 2005. — № 3. — 4 с.

Статья поступила в редакцию 30.04.2009.