

УДК 666.5: 666.3 - 134.2

Н.А Кирдяшкина
(УО БГТУ, г.Минск)**ПОЛУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИ СТОЙКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ
И ВТОРИЧНЫХ РЕСУРСОВ**

Несмотря на многочисленность и разнообразие фактических данных о влиянии агрессивных сред на физические свойства керамических материалов, единого понимания и количественной интерпретации этих явлений в настоящее время не существует. Это связано, видимо, с одной стороны, со сложностью природы эффектов, возникающих в результате коррозии, с другой - с отсутствием достаточной информации о процессах, протекающих при взаимодействии продуктов с агрессивными средами.

Известно, что устойчивость керамического материала к агрессивным средам зависит прежде всего от его фазового состава и степени спекания керамического черепка, концентрации химических реагентов, температуры термообработки опытных образцов.

Потребность в кислотостойких керамических материалах в Республике Беларусь удовлетворяется за счет их импорта из стран СНГ.

Целью данного исследования и явилось изучение возможности полной или частичной замены привозных высококачественных материалов на местные при получении кислотостойких керамических материалов, что позволит отказаться от использования импортируемого дорогостоящего сырья, а также повысить конкурентную способность изделий на рынке за счет снижения себестоимости.

Основным сырьевым материалом для изготовления химически стойких керамических материалов служат спекающиеся глины умеренной и высокой пластичности, не содержащие в повышенных количествах вредных примесей в зернистом состоянии (сидерита, известняка, гипса и др.). В частности, установлено, что такие глины должны содержать в мас. %: Al_2O_3 16-32; SiO_2 55-70; $Fe_2O_3 < 3,5$; $CaO < 2$.

В связи с этим для расширения возможной сырьевой базы производства кислотостойких керамических материалов была исследована тугоплавкая глина месторождения «Городок» (Гомельской области). Благоприятным фактором для спекания данной глины является высокая дисперсность, небольшое содержание карбонатов, умеренное количество кварца. Особенностью химического состава глины является малое содержание щелочных оксидов (R_2O), что, однако, компенсируется при спекании большим количеством тонокдисперсного оксида Fe_2O_3 , который выступает в качестве плавня.

Введение в состав керамических масс различных добавок способствует интенсификации процесса спекания и является одним из способов регулирования фазообразования при обжиге керамических изделий.

Известно, что этот процесс происходит с участием жидкой фазы, от которой во многом зависит процесс формирования структуры материала и его свойств. Повышение реакционной способности жидкой фазы по отношению к кристаллическим составляющим массы дает возможность не только интенсифицировать процесс спекания, но и уменьшить расход топлива. Флюсующее действие в керамических массах оказывают материалы, содержащие оксиды не только R_2O и RO , но и Fe_2O_3 , который в основном переходит в стеклофазу.

Кристаллические фазы, обладающие совершенной кристаллической структурой, имеют более высокую кислотостойкость по сравнению с кристаллическими фазами, содержащими щелочноземельные оксиды. Ряд добавок, введенных в состав керамической массы в качестве плавня, способствуют увеличению химической устойчивости полученных материалов. Исходя из такой концепции, нами в работе исследовалось влияние природных сырьевых материалов в качестве флюсующих добавок, в частности гранитных отсеков, на свойства кислотостойких керамических материалов. Выбор такой добавки обусловлен тем, что она содержит значительное количество оксидов RO и R_2O , но небольшое количество Fe_2O_3 .

Гранитные отсеки представляют собой побочную фракцию ситового обогащения гранитов. Химический состав их представлен следующим содержанием оксидов, мас. %: SiO_2 63-65; Al_2O_3 14-16; R_2O 5-7; Fe_2O_3 4-6; RO 3-5. Фазовый состав их представлен анортитом $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и α -кварцем.

В качестве отощажющего материала в состав керамической массы вводился бой огнеупорного лома определенного фракционного состава, мм: <3; 1-3; 1-0,5; 0,5-0,08.

Опытные образцы готовили пластическим формованием. К глине и шамоту (приготовленному из той же глины) добавляли гранитные отсеки, бой огнеупорного лома и получали пластическую массу. Исследовалась возможность замены определенных фракций боя огнеупорного лома на каолин месторождения «Ситница». Опытные образцы в воздушно-сухом состоянии обжигали при температурах свыше $900^\circ C$.

Физико-механические испытания на прочность, пористость, водопоглощение, термостойкость, водонепроницаемость, кислотостойкость обожженных образцов проводили по стандартным методикам.

Изучение влияния фракционного состава боя огнеупорного лома показало целесообразность введения в состав массы до 70% фракции 0,5-0,08 мм. Увеличение количества более крупных фракций приводит к уменьшению общей усадки, увеличению пористости, водопоглощения. Замена боя огнеупорного лома фракции < 0,08 мм на каолин месторождения «Ситница» приводит к увеличению пористости, водопоглощения, снижению щелочестойкости до 75 %.

Введение в кислотостойкие керамические массы гранитных отсеков позволяет снизить температуру обжига на 50-70 °С, водопоглощение, пористость, увеличить механическую прочность, химическую стойкость.

Фазовый состав исследовали рентгенографическим методом. Дифрактограммы снимались на дифрактометре ДРОН-3 и УРС-50 с излучением $\text{CuK}\alpha$. Фазовый состав опытных образцов представлен α -кварцем, муллитом, анортитом.

Известно, что физико-технические свойства обожженных образцов зависят от соотношения оксидов в массе. В состав исследуемых масс вводилось разное количество гранитных отсеков, благодаря чему изменялось соотношение $\text{RO}/\text{R}_2\text{O}$ от 1,4 до 1,0. Также изменяется соотношение и других оксидов, влияющих на образование стеклофазы, плотность, прочность образцов.

При уменьшении соотношения $\text{RO}/\text{R}_2\text{O}$ исследуемая масса после обжига обладает минимальным водопоглощением, высокой механической прочностью, плотностью. Повышение соотношения $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$ до 28 в составе массы приводит к увеличению количества стеклофазы и частичного растворения SiO_2 . При температуре свыше 1000°С образуется реакционноспособная жидкая фаза, которая интенсифицирует растворение кремнезема, что способствует повышению термостойкости исследуемых образцов.

Таким образом, установлены критерии соотношений оксидов, влияющие на спекание, прочность, плотность, термостойкость, кислотостойкость керамических масс. При использовании тугоплавких глин достигаются оптимальные свойства кислотостойких, керамических материалов с соотношением $\text{RO}/\text{R}_2\text{O}$ 1,11-1,13; $\text{RO}/\text{R}_2\text{O} + \text{RO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 0,25-0,35 и $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$ 18-22.

Физико-технические свойства оптимального состава характеризуются следующими показателями: водопоглощение 6,2 %; пористость - 13,6 %; предел прочности на изгиб - 15 МПа; термостойкость - 8 теплосмен; кислотостойкость к концентрированной серной кислоте составляет 98-99 %; щелочестойкость - 85-87%, ТКЛР - $6,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

На основании проведенного исследования можно сделать вывод о возможности использования местной тугоплавкой каолинито-монтмориллонитовой глины, боя огнеупорного лома, гранитных отсеков для производства грубозернистых кислотоупорных изделий.