

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КИСЛОТОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ

Вакалова Т.В., Ревва И.Б., Адыкаева А.В.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, e-mail: revva@tpu.ru

Проведен анализ пригодности природного сырья для получения кислотостойкой керамики. Объектом исследования является кислотоупорная керамика на основе глинистого сырья уральского региона в композициях с нетрадиционными сырьевыми добавками. В качестве основного компонента была выбрана глина Берлинского (Южноуральского) месторождения Челябинской области. Исследованы основные характеристики глинистого сырья, такие как химический, гранулометрический и минералогический составы, поведение глины при сушке и обжиге. В качестве добавки, снижающей температуру спекания, не ухудшая при этом кислотостойкость материала, использовали горную породу – фельзит. В процессе работы был проведен ряд исследований по определению физико-механических характеристик разрабатываемых материалов. В результате была установлена возможность получения кислотоупорной керамики на основе составов «глина–фельзит», отвечающая требованиям ГОСТ.

Ключевые слова: кислотостойкая керамика, природное сырье, глина, фельзит

STUDY OF NATURAL RESOURCES FOR MATERIAL ACID RESISTANCE

Vakalova T.V., Revva I.B., Adykaeva A.V.

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: revva@tpu.ru

The authors analyzed the suitability of natural raw materials for acid-ceramics. The object of the study is based on acid-resistant ceramic clay resources of the Ural region in the compositions with non-traditional raw material additives. The main ingredient was chosen clay Berlin (South Ural) deposits of the Chelyabinsk region. Determine the main characteristics of the clay raw materials, such as chemical, grain size and mineralogical composition, the behavior of clay during drying and firing. The authors as an additive to reduce the sintering temperature, without compromising the acid resistance of the material used rock – felsite. In work was a series of studies to determine the physical and mechanical characteristics of the materials developed. The result has been found possible to obtain acid-based ceramic compositions «clay-felsite» that meets the requirements of national standard.

Keywords: Acid-resistant ceramic, natural raw materials, clay, felsite

Кислотоупорные керамические материалы могут длительное время противостоять действию жидких коррозионных сред. Их используют для устройства полов, трубопроводов, газоходов, футеровки аппаратов на химических предприятиях. Характерная особенность таких материалов – небольшая пористость и соответственно низкое водопоглощение. Промышленность выпускает кислотоупорные кирпичи, плитки, трубы и фасонные изделия [2].

Исследование минерального сырья для кислотоупорной керамики, улучшение качественных характеристик материалов и внедрение новых технологий в этой области вносит существенный вклад в экономическое развитие страны. Спрос на кислотоупорную продукцию растет с каждым годом: кислотоупорные материалы активно используются в химической и нефтехимической промышленности, разрабатываются новые методики футеровки газо- и нефтепроводов.

Целью работы является разработка составов керамических кислотоупорных материалов на основе глины и фельзита, обладающих высокими показателями по сушильным и керамическим свойствам, что должно обеспечить получение составов отвечающих требованиям для кислотоупорной керамики.

Для производства кислотоупорных изделий используются огнеупорные и тугоплавкие глины, различающиеся по минералогическому и гранулометрическому составам. Основным сырьевым материалом для изготовления кислотоупоров служат спекающиеся глины умеренной и высокой пластичности, не содержащие в повышенных количествах вредных примесей в зернистом состоянии [1].

В качестве пластичного компонента для составов использовалась глина Берлинского (Южноуральского) месторождения – крупнейшего в Уральском регионе. Температура плавления этих глин 1600–1750 °С, что определяет их как огнеупорные. Эти глинистые породы пригодны для изготовления огнеупорного кирпича I и II классов. Разведанные запасы их определяются в 24 миллиона тонн, а геологические (перспективные) превышают 60 миллионов тонн. Химический состав глины представлен в табл. 1 [4].

Согласно ГОСТ 9169–2001 по содержанию Al_2O_3 в прокаленном состоянии (36,01%) берлинская глина относится к основному глинистому сырью с низким и средним содержанием красящих оксидов Fe_2O_3 и TiO_2 (1,50% и 1,04% соответственно).

Таблица 1

Химический состав сырьевых материалов

Сырье	Содержание оксидов, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Δm _{прк.}
Берлинская глина	51,01	31,20	1,30	0,90	0,45	0,55	0,99	0,25	13,35
	58,87	36,01	1,50	1,04	0,52	0,63	1,14	0,29	-
Покровский фельзит	74,37	16,03	1,54	0,06	0,79	0,04	3,44	2,9	1,83
	75,35	16,17	1,57	0,06	0,8	0,04	3,5	2,96	-

По гранулометрическому составу (табл. 2), согласно ГОСТ 9169–2001, исследуемая глина относится к высокодисперсному глинистому сырью с содержанием фракции размером менее 1 мкм

более 80 %, что определяет ее высокую связующую способность. Крупнозернистых включений размером более 1 мм в исследуемом глинистом сырье не наблюдалось.

Таблица 2

Гранулометрический состав огнеупорной глины Берлинского месторождения

Содержание фракций, %, размером в мм				
Больше 0,05	0,05–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001	меньше 0,001
2,69	3,65	2,52	2,75	88,39

Минералогический состав использовавшейся в работе глины оценивался методом рентгенофазового анализа, выполненном на дифрактометре Дрон–3.0. По результатам рас-

шифровки дифрактограммы (рис. 1), установлено, что данная глина по минералогическому составу представляет собой каолиновое глинистое сырье с примесью иллита и кварца.

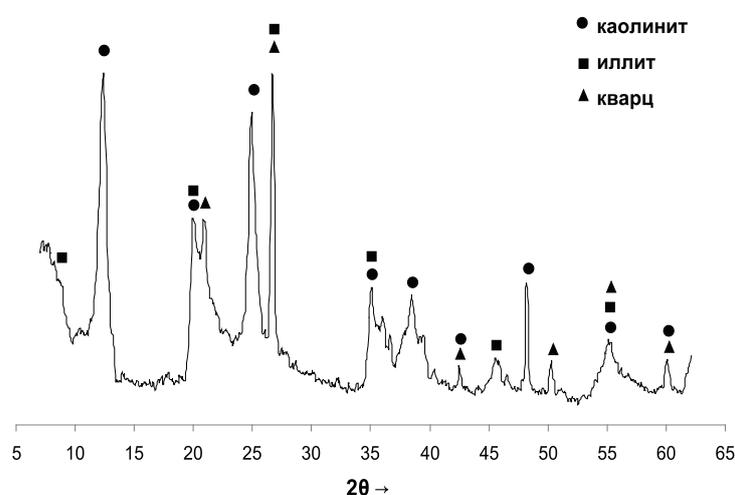


Рис. 1. Дифрактограмма берлинской глины

Определение спекаемости исследуемой глины проводилось по ГОСТ 21216.8-81, согласно которому из средней пробы исследуемого сырья размером менее 1 мм, затворенной водой до состояния пластичного рабочего теста и тщательно промятой, изготавливались образцы в виде плиток размером 50×50 мм и кубиков 25×25 мм. Образцы высушивались до воздушно-сухого состояния, после чего обжигались в силитовой печи от 1000 до 1350°C с выдержкой при конечной

температуре в течение 1 часа. Охлаждение образцов осуществлялось по свободному режиму совместно с печью. Затем образцы сортировались и подвергались испытаниям: на плиточках определялась воздушная и огневая усадка, водопоглощение, на кубиках – механическая прочность (рис. 2).

Сопоставительный анализ полученных данных свидетельствует о том, что изделия пластичного формования из глины берлинского месторождения полностью спекаются

уже при температуре 1100°C, так как значение водопоглощения менее 2%, а пережог (вспучивание) наступает при температуре 1300°C, о чем свидетельствует возрастание показателя водопоглощения и падение

значения предела прочности при сжатии. Следовательно, согласно ГОСТ 9169-2001, берлинскую глину можно отнести к сильно-спекающимся глинам низкотемпературного спекания (до 1300°C).

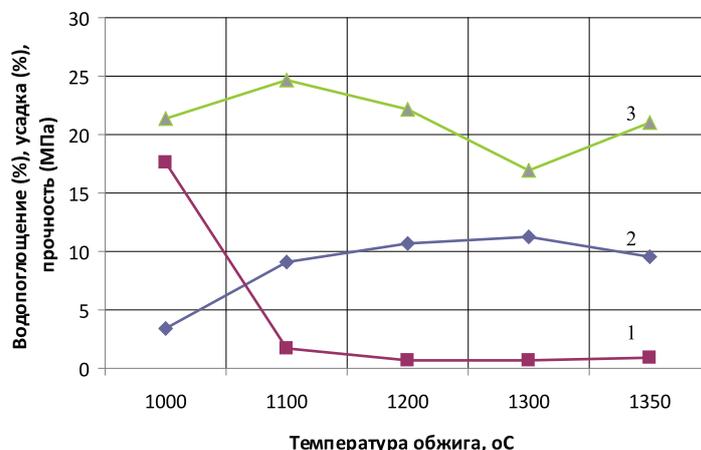


Рис. 2. Кривые спекания берлинской глины:
1 – водопоглощение; 2 – огневая усадка; 3 – прочность при сжатии

Кроме того, из представленных кривых видно, что образцы из берлинской глины в спеченном состоянии характеризуются невысокой прочностью на сжатие – не более 25 МПа, что может быть обусловлено как образованием стеклофазы в большом количестве, так и процессами кристобалитизации кремнеземистой составляющей берлинской глины.

К технологическим свойствам, характеризующим глинистое сырье, относится формовочная влажность, пластичность, воздушная усадка, чувствительность к сушке. Полная характеристика технологических свойств глины Южно-Уральского месторождения приведена в табл. 3.

Таблица 3
Технологические свойства берлинской глины

Свойство	Показатель
Водозатворяемость, %	37,0
Полное водосодержание, %	27,0
Число пластичности	19,7
Воздушная усадка, %	6,8
Коэффициент чувствительности к сушке, Кч	1,14

Таким образом, берлинская глина относится к среднепластинным глинам, с умеренной чувствительностью к сушке, что обусловлено наличием в минералогическом составе примесей кварцевого материала, ухудшающего условия влагопереноса при

сушке. Поэтому в случае использования берлинской глины в технологии производства кислотоупорной керамики пластическим способом необходимо введение отощающих добавок, снижающих воздушную усадку и чувствительность к сушке, а также плавней для уменьшения температуры спекания.

В качестве добавки, снижающей температуру спекания, использовался природный материал – фельзит, который представляет собой мелкозернистую основную массу кислых эффузивных пород, состоящую из калиевого полевого шпата (ортоклаза) и кварца, иногда кислого плагиоклаза и темноцветных минералов (пироксена, биотита и др.). Это светлая микрокристаллическая порода, обычно желтоватого или красноватого цвета, иногда – зеленоватых оттенков, может содержать окрашенные включения.

В химической промышленности фельзит используется в качестве кислотоупорного материала [5]. В строительной промышленности тонкомолотый фельзит используется как упрочняющая добавка (до 20–30% по массе) к цементу. Фельзит используется также в качестве облицовочного камня, однако его применение в этом качестве ограничено трудностью механической обработки.

В данной работе использовали фельзит Покровского месторождения, расположенного в 100 км от г. Екатеринбург. Минералогический состав покровского фельзита был определен рентгенофазовым методом (рис. 3).

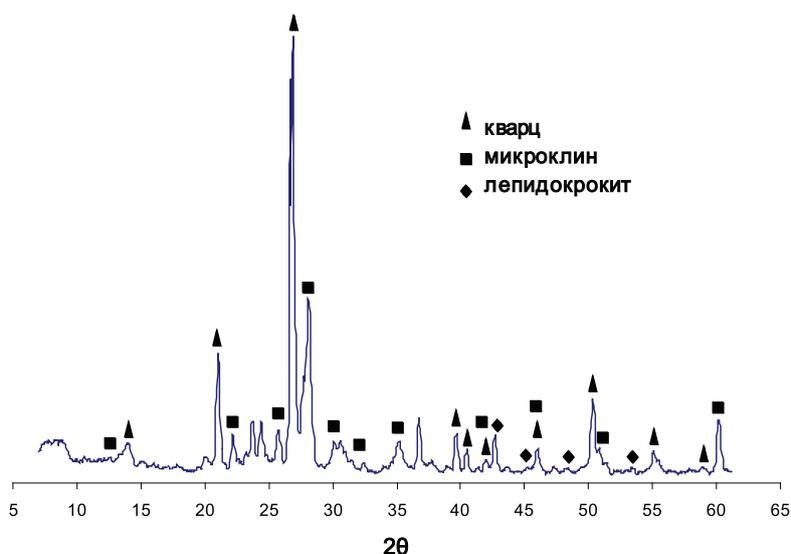


Рис. 3. Дифрактограмма покровского фельзита

По данным РФА выявлено, что фельзит представлен следующими основными минералами: кварц, микроклин (калиевый полевой шпат) и мусковит. В качестве железистых примесей присутствует лепидокрокит, обуславливающий светло-розовый цвет породы после обжига.

Химический состав фельзита представлен в табл. 1. Согласно ГОСТ 9169–2001 на глинистое сырье, по содержанию Al_2O_3 данная порода относится к кислому сырью с низким содержанием красящих оксидов.

Поскольку фельзит планируется использовать в технологиях кислотоупорных материалов, обжигаемых при температу-

рах 1100–1300 °С, исследовали влияние температуры обжига на свойства фельзита. Образцы, сформованные по пластичной технологии обжигали при температурах 1000, 1050 и 1100 °С с выдержкой при конечной температуре не менее 1 часа. Результаты исследований представлены в табл. 4.

Установлено, что с увеличением температуры обжига от 1000 до 1100 °С образцы на основе покровского фельзита интенсивно спекаются с закономерным увеличением механической прочности и огневой усадки масс, при одновременном снижении величины водопоглощения.

Таблица 4

Свойства обожженных образцов на основе покровского фельзита

Температура обжига, °С	Прочность при сжатии, МПа	Водопоглощение, %	Огневая усадка, %	Общая усадка, %
1000	26,6	16,7	2,7	5,0
1050	41,5	13,8	5,3	7,6
1100	46,8	6,3	8,8	11,1

Фельзит вводили в массы в количестве 10, 20 и 30 мас. %. Глину южноуральского месторождения предварительно высушивали и измельчали до прохода через сито 1 мм. Исходную фельзитовую породу с размером куска 5–10 мм подвергали грубому дроблению на щековой дробилке, затем тонкому помолу в конусной дробилке до получения фракции менее 0,063 мм для более равномерного распределения фельзита в смеси.

Для получения изделий хорошего качества необходимо тщательно приготовить пластическую массу, тщательно переме-

шать компоненты в сухом состоянии, затворить массы водой, дать им вылежаться в течение некоторого времени для глубокого протекания процессов образования на поверхности глиняных частиц гидратных оболочек. Подготовленную пробу заливают необходимым количеством воды в 2–3 приема с промежутком в 20–30 минут. Глина перемешивается через 10–14 часов вручную до уничтожения комков и получения однородной массы. Далее из приготовленного и вылежавшегося теста рабочей влажности формируются образцы: плитки 50×50×10 мм и кубики размером 25×25×25 мм [3].

Образцы высушивали в естественных условиях до постоянной массы, затем определяли основные технологические свойства. По полученным данным (табл. 5) с введением 10 мас. % фельзита (состав Ф1) прослеживается резкое уменьшение воздушной усадки, что связано с непластичной природой фельзита. С увеличением содержания фельзита от 10 до 30 мас. % значения воздушной усадки увеличиваются, поскольку непластичный компонент вводится в тонкодисперсном виде, что снижает влажпроводность образца.

Таблица 5
Технологические свойства двухкомпонентных масс

Количество фельзита, мас. %	Воздушная усадка, %	Прочность при сжатии, %
0	11,3	12,0
10	7,6	3,8
20	8,1	4,1
30	8,6	4,0

Прочность при сжатии высушенных образцов снижается в 3 и более раза, что связано с низкими значениями

предела прочности при сжатии самого фельзита.

Оценка роли фельзитовой породы как снижающего температуру спекания компонента проводилась по изменению керамических свойств. Они оценивались показателями огневой усадки, водопоглощения и предела прочности при сжатии образцов, обожженных при температурах 1000, 1050 и 1100°C. Обжиговые свойства составов представлены в табл. 6.

По мере увеличения доли фельзита в смеси процесс спекания происходит более интенсивно, что сопровождается снижением значений водопоглощения, с закономерным увеличением механической прочности и огневой усадки масс. С ростом температуры обжига от 1000 до 1100°C процесс спекания также интенсифицируется.

Кислотостойкость материалов определяли по ГОСТ 473.1-81. Установлено, что с увеличением доли фельзита в исследуемых составах кислотостойкость изделий повышается незначительно (от 96,5 до 97,2). Согласно ГОСТ 474-90, можно рекомендовать состав Ф2 (20 мас. % фельзита), обожженный при температуре 1100°C, для производства кислотоупорного кирпича класса В.

Таблица 6
Обжиговые свойства составов на основе композиций глина–фельзит

Количество фельзита, мас. %	Свойство при температуре обжига, °С								
	Общая усадка, %			Водопоглощение, %			Прочность при сжатии, МПа		
	1000	1050	1100	1000	1050	1100	1000	1050	1100
0	10,9	–	15,3	18,0	–	4,5	22,2	–	24,6
10	9,1	12,6	12,4	17,8	8,7	1,2	23,9	24,5	26,3
20	9,5	12,5	14,9	16,4	7,1	2,6	23,5	29,9	42,9
30	9,5	13,9	15,8	14,7	6,4	3,6	23,9	32,3	35,3

Список литературы

1. Вакалова Т.В., Погребенков В.М., Ревва И.Б. Перспективы расширения отечественной сырьевой базы строительной керамики за счет комплексного использования месторождений глинистого сырья // Вестник науки Сибири. – 2012. – № 1 (2). – С. 339–347.
2. Зайонц Р.М., Кордонская М.В. Керамические химически стойкие изделия. – М.: Стройиздат, 1971. – 187 с.
3. Пиц И.В., Пунько Г.Н., Кирдяшклина Н.А. Влияние гранитных отсеков на свойства кислотоупоров // Стекло и керамика. – 2000. – № 12. – С. 14.
4. Солодкий Н.Ф., Шамриков А.С., Погребенков В.М. Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности: справочное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 332 с.
5. Kashcheev I.D. Dependence of properties of acid-resistant products on the molding method / I. D. Kashcheev, I.A. Pavlova // Glass and Ceramics. – Vol. 63. – № 3–4. – P. 86–88.

References

1. Vakalova T.V., Pogrebenkov V.M., Revva I.B. Vestnik nauki Sibiri, 2012, no. 1 (2), pp. 339–347.

2. Zayonts R.M., Kordonskaya M.V. Keramicheskie khimicheski stoykie izdeliya. Moscow, 1971, 187 p.

3. Pish I.V., Punko G.N., Kiryaschkina N.A. Steklo i keramika, 2000, no. 12, pp. 14

4. Solodkiy N.F., Shamrikov A.S., Pogrebenkov V.M. Mineralno-syrevaya baza Urala dlya keramicheskoy, ogneupornoy i stekolnoy promyshlennosti. Spravochnoe posobie. Tomsk, 2009, 332 p.

5. Kashcheev I.D. Dependence of properties of acid-resistant products on the molding method / I. D. Kashcheev, I.A. Pavlova // Glass and Ceramics. Vol. 63 no. 3–4. pp. 86–88

Рецензенты:

Хабас Т.А., д.т.н., профессор кафедры технологии силикатов и наноматериалов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск;

Саркисов Ю.С., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии, Томский государственный архитектурно-строительный университет, г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.