

Пориста кераміка на основі відсівів граніту

О. Ю. Білоусов, В. А. Свідерський, Л. П. Черняк

Національний технічний університет України «КПІ імені Ігоря Сікорського»
Corresponding author. E-mail: belousov-oleg@ukr.net

Paper received 21.04.20; Accepted for publication 13.05.20.

<https://doi.org/10.31174/SEND-NT2020-233VIII28-14>

Анотація. Наведено результати дослідження пористої кераміки на основі сировини різного генезису як фракціонованого наповнювача. Відзначено особливості хіміко-мінералогічного складу, енергетичного стану поверхні наповнювачів та порової структури матеріалу після швидкісного випалу. Показано можливість використання відходів нерудної промисловості – відсівів граніту замість керамічного шамоту як фактору ресурсозбереження.

Ключові слова: кераміка пориста, шамот, граніт, хімічний склад, фазовий склад, ліофільність, випал, пористість.

Вступ. Пористі фільтрувальні матеріали та системи застосовуються в різних областях науки, техніки, промисловості, у сільському господарстві, медицині. При цьому приділяється увага підвищенню показників властивостей та експлуатаційної надійності шляхом оптимізації технології виробництва, базовим елементом якої є вихідні сировинні матеріали.

Практичне розповсюдження в системах фільтрування та очищення отримали керамічні пористі вироби [1-3]. В зв'язку з цим виконано ряд розробок по розширенню асортименту виробів відповідно до напрямків умов їх експлуатації [4-7].

Пористу кераміку для фільтрації та аерації отримують по технології, що базується на регулюванні параметрів пористості шляхом використання шамоту певного гранулометричного складу та спеціальних зв'язуючих. Вироби формують методами напівсухого пресування або трамбування, сушать та випалюють при максимальній температурі 1150-1200°C. При цьому технологічні витрати теплової енергії визначаються не лише високою температурою випалу виробів, а і використанням керамічного шамоту, що є продуктом випалу глинистої сировини. Отже заміна керамічного шамоту на відповідні за властивостями та гранулометрию природні матеріали, може стати фактором ресурсозбереження у виробництві пористої кераміки.

Вибір вихідних сировинних матеріалів потребує поглиблення уявлень про фізико-хімічний склад та властивості. При цьому окрім характеристик пористості, що відносять до основних факторів фільтрації матеріалу [8,9], з сучасних позицій хімії поверхні та фізичної хімії силікатів ефективність використання пористої кераміки має залежати також від властивостей матеріалів, які застосовують як наповнювач [10], в тому числі від енергетичного стану поверхні та міри ліофільності.

Мета роботи. Метою даної роботи стало вивчення можливості заміни в технології пористої кераміки енергоємного шамоту на природний матеріал на основі комплексного аналізу хіміко-мінералогічного складу, властивостей поверхні та характеристик пористості.

Характеристика об'єктів та методів дослідження. Об'єктами дослідження стали пористі керамічні вироби для фільтрування, очищення рідин і газів, виготовлені на основі різновидів сировинних матеріалів - відсівів граніту ТОВ «Омельнівський кар'єр» (Житомирська область) і шамоту ПАТ «Часівоярський вогнетривкий комбінат» (Донецька область).

Обрані для дослідження матеріали відрізняються застосуванням вихідної сировини різного походження:

- відсівів граніту є відходом видобутку та переробки природного каменю;
- часівоярський шамот (проба Ч1) є спеціальним продуктом випалу вогнетривкої глини місцевого родовища на максимальну температуру 1320 °С.

Досліджувані вихідні матеріали суттєво відрізняються за хіміко-мінералогічним складом та фізико-хімічними властивостями.

За хімічним складом проба Г відсівів граніту значно відрізняється від часівоярського Ч1 по вмісту діоксиду кремнію, оксиду алюмінію при кількісному співвідношенні SiO₂: Al₂O₃ (5,8 проти 1,8), більшим вмістом Fe₂O₃, лужноземельних оксидів (5,27 проти 1,14 %), лужних оксидів (7,86 проти 2,58 %) та за сумою RO+R₂O (табл. 1).

Таблиця 1. Хімічний склад сировинних матеріалів

Код проби	Вміст оксидів, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	в.п.п.
Г	69,25	11,97	2,15		3,51	1,76	2,65	5,21	3,00
Ч1	59,53	33,74	1,10	1,03	0,47	0,67	0,69	1,89	0,29

Результати рентгенофазового аналізу, проведеного з використанням дифрактометра ДРОН-3М, дозволили виявити особливості мінералогічного складу досліджуваних матеріалів. Очевидно, що структурні особливості досліджуваних проб визначаються відмінностями кристалічних фаз, їх кількісного співвідношення та ступенем розвитку склофази (рис. 1,2).

Так, проба Г відсівів граніту характеризується розвиненими кристалічними фазами кварцу та різновидів польового шпату, наявністю біотиту.

Проба часівоярського шамоту значно відрізняються від відсівів граніту наявністю кристалічних фаз муліту 3Al₂O₃·2SiO₂ та кристобаліту, меншим розвитком скло фази.

Енергетичний стан поверхні та ліофільність матеріалів. З огляду на агрегатний стан матеріалів при фільтрації в системах газо- і водоочищення можна виділити два типи поверхонь розділу фаз: *газ - тверде тіло* (Г-Тв) та *рідина - тверде тіло* (Р-Тв). В цьому зв'язку у дослідженнях були використані методи оцінки енергетичного стану поверхні частинок шамоту по змочуванню при натіканні [11].

Характерною особливістю вказаного методу є можливість оцінити одночасно ступінь змочування частинок полярними і неполярними рідинами (відповідно вода і бензол), коефіцієнт фільтрації і питому ефективну поверхню.

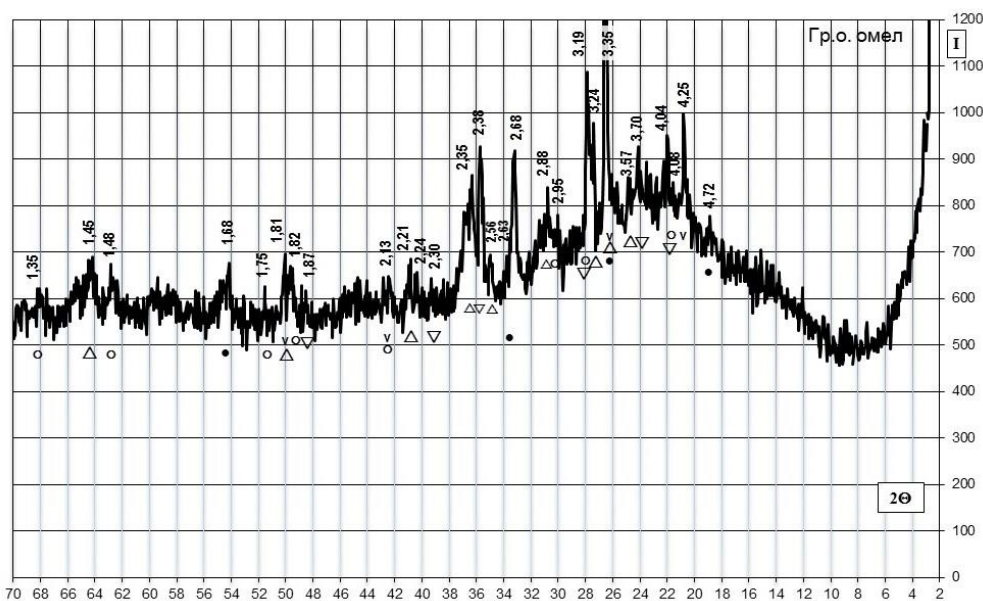


Рис. 1. Дифрактограма проби гранітного відсіву. Позначення: \circ кварц, Δ мікроклін, \circ анортит, ∇ олігоклаз, \bullet біотит

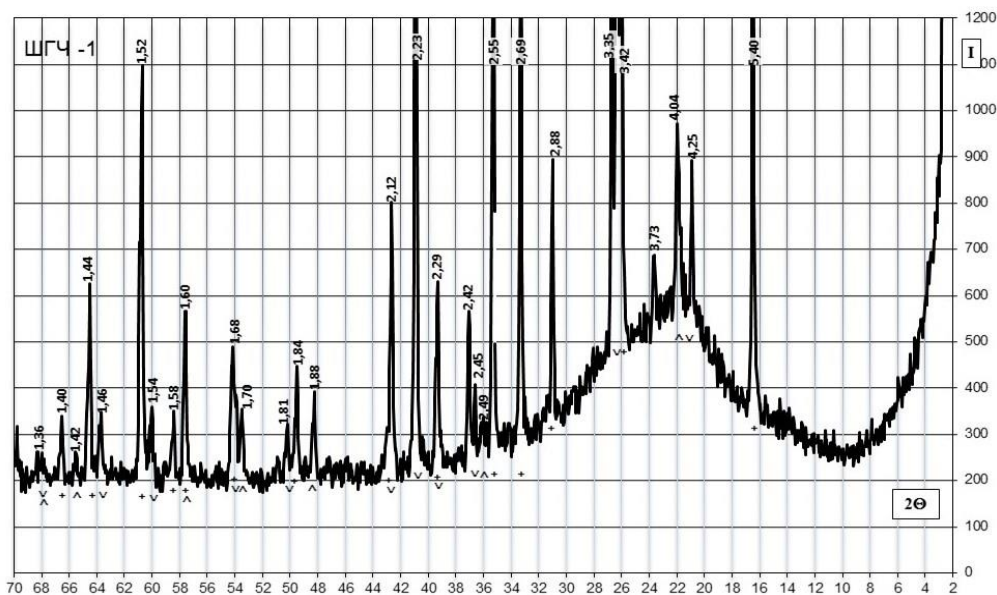


Рис. 2. Дифрактограма проби шамоту Ч1. Позначення: ∇ кварц, Δ кристобаліт, + муліт

За отриманими експериментальними даним (табл. 2) стосовно змочування водою проба Г відсівів граніту характеризується вдвічі меншим показником V_n у порівнянні з Ч1: 0,41 проти 0,82.

Неполярними рідинами (бензол) досліджувані проби змочуються гірше, ніж водою. При цьому проба відсівів граніту також поступається Ч1 за показником $V_n = 0,36$ проти 0,43.

Відповідно за значеннями коефіцієнту ліофільності проба відсівів граніту перевищує Ч1 – 0,88 проти 0,52.

Показники коефіцієнту фільтрації полярних і неполярних рідин для досліджуваних проб суттєво різняться. При цьому проба Г відсівів граніту перевищує Ч1 за коефіцієнтами фільтрації по воді - $4,73 \cdot 10^{-6}$ проти $2,30 \cdot 10^{-6}$ $\text{см}^3/\text{с}/\text{г}$ та по бензолу - $1,18 \cdot 10^{-6}$ проти $0,72 \cdot 10^{-6}$ $\text{см}^3/\text{с}/\text{г}$.

За показниками ефективної питомої поверхні по воді та по бензолу проба Г відсівів граніту значно поступається Ч1, що становить відповідно 2,6 та 1,1 $\text{м}^2/\text{г}$ проти 11,1 та 6,6 $\text{м}^2/\text{г}$.

Порова структура кераміки після швидкісного випалу. При виготовленні зразків пористої кераміки на

основі шамоту дотримувались технологічного регламенту інституту «НИИстройкерамика» щодо гранулометрії наповнювача (табл. 3) та складу маси: 85 % шамоту, 15 % зв'язуючого (рідке скло).

Таблиця 2. Властивості поверхні шамоту

Код проби	Змочування при натіканні		Питома ефективна поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$		Умовний $\text{tg}\delta$
	Коефіцієнт фільтрації, $\text{К} \cdot 10^{-6} \text{см}^3/\text{с}/\text{г}$		вода	бензол	
Г	0,41	0,36	2,56	1,08	0,013
	4,73	1,18			
Ч1	0,82	0,43	11,08	6,62	0,030
	2,30	0,72			

Зразки кераміки для випробувань формували на гідравлічному пресі, сушили та випалювали в промисловій роликовій печі за швидкісним режимом: протягом 55 хвилин при максимальній температурі 1125 $^{\circ}\text{C}$.

Результати випробувань свідчать, що відповідно до вказаних вище відмінностей мінералогічного складу

Таблиця 3. Гранулометричний склад шамоту

Код проби	Вміст фракцій шамоту (мм), %				
	3-2	2-1	1-0,5	0,5-0,2	< 0,2
Г	10	20	25	25	20
Ч1	10	20	25	25	20

проба Г на основі відсівів граніту відрізняється від Ч1 меншою мірою спікання за показниками водопоглинання (12,0 проти 10,6 %) та уявної густини (1,78 проти 1,91 г/см³). При цьому визначаються відмінності у характеристиках порової структури кераміки (табл. 4).

Таблиця 4. Характеристика пористої кераміки на основі шамоту після швидкісного випалу на 1125 °С

Код проби	Водо-погли-нання w, %	Уявна гус-тина, р,г/см ³	Істинна гус-тина, γ,г/см ³	Пористість, %			
				відкрита Пв	закрита Пз	Загальна П	питома частка відкритих пор, ΔПв
Г	12,0	1,78	2,58	21,40	9,60	31,00	69,0
Ч1	10,6	1,91	2,74	20,31	9,98	30,29	67,1

Очевидно, що проба Г при дещо більшій у порівнянні з Ч1 загальній пористості (31,0 проти 30,3 %) характеризується більшою питомою часткою відкритих пор – 69,0 проти 67,1 %, що важливо для практичного використання в системах фільтрації та рідино- і газоочищення. В свою чергу проба Ч1 відзначається дещо більшим розвитком закритих пор – 10,0 проти 9,6 %.

Висновки. 1. Відома технологія виготовлення пористої кераміки базується на використанні фракціонованого шамоту як основного компоненту-наповнювача. Проте шамот отримують у керамічному виробництві як продукт високотемпературного випалу глинистої сировини. Отже заміна керамічного шамоту на відповідні за властивостями та гранулометрію природні матеріали, зокрема відсів граніту, може стати фактором ресурсозбереження у виробництві пористої кераміки.

2. Поряд із гранулометриєю наповнювачів. мають враховуватись хіміко-мінералогічний склад та енергетичний стан поверхні, що в свою чергу залежать від особливостей генезису матеріалів. Так, проба природної магматичної породи – граніту суттєво відрізняється від керамічного шамоту більшим вмістом склофаз та кристалічних фаз польових шпатів, а за енергетичним станом поверхні – більшим коефіцієнтом фільтрації при меншій питомій ефективній поверхні.

3. Отримані результати випробувань свідчать, що при однаковій гранулометрії наповнювачів, однакового за типом і кількості зв'язуючого, однакового способі формування та режимі випалу кераміка на основі відсівів граніту характеризується рівними із зразками на основі шамоту характеристиками загальної та відкритої пористості.

ЛІТЕРАТУРА

- Смирнова К.А. Пористая керамика для фильтрации и аэрации. – М.: Стройиздат, 1968, 172 с.
- Белюсов О.Ю. Пористая керамика для систем водоочистки / О.Ю. Белюсов // Строительные материалы и изделия, 2007, № 1(42), С.27 -28.
- Hammel E.C. Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review / E.C.Hammel, O.L.-R.Ighodaro, O.I.Okoli // Ceramics International, 2014, Vol. 40, Is. 10, Part A, pp. 15351-15370/
- Родина Т.И. Фильтрующая керамика для очистки промышленных серных кислот / Т.И. Родина, П.Г. Трунов // Труды института НИИстройкерамика, 1968, вып. 29, С. 99 – 108.
- Фарсиянц С.Ю. Новые виды фильтрующих изделий / С.Ю. Фарсиянц, Л.С. Опалейчук, В.И. Романова // Стекло и керамика, 1989, № 8, С. 17-18.
- Khemakhem Sabeur. New ceramic membranes for tangential waste-water filtration /Sabeur Khemakhem, R. Ben Amar, R.

- BenHassen, A.Larbot, M.Medhioub, A. BenSalah, L.Cot // Desalination, 2004, Vol. 167, pp. 19-22.
- Zhigang Zhou, Jinxie Chen. A new material design method on porous ceramics in chemical sensors / Sensors and Actuators B: Chemical, 1993, Vol. 13, Is. 1-3, pp. 132-134.
- Смирнова К.А. Факторы, определяющие основные свойства пористых материалов для фильтрации и аэрации.// Труды института НИИстройкерамика, 1968, вып. 29, С. 108 – 120.
- Yoshio Sakka, Fengqiu Tang, Hiroshi Fudouzi, Tetsuo Uchikoshi. Fabrication of Porous Ceramics with Controlled Pore Size by Colloidal Processing / Yoshio Sakka, Fengqiu Tang, Hiroshi Fudouzi, Tetsuo Uchikoshi // Science and Technology of Advanced Materials, 2005, No 6 (8), pp. 915-920.
- Страшненко С.В., Черняк Л.П. Обжиговые свойства отощителей керамических смесей // ВНИИЭСМ. Сер. Керамическая промышленность, 1988, Вып. 10, С. 3 -6.
- Пашенко А.А., Крупа А.А., Свидерский В.А. К вопросу определения гидрофобности пористых дисперсных материалов// Докл. АН УССР, Сер. Б, 1974, №10, С. 913-916.

REFERENCES

- Smirnova K.A. Porous ceramic for filtration and aeration / M.: Stroyizdat, 1968, P. 172.
- Belousov O.Ur. Porous ceramics for water treatment systems / O.Ur. Belousov // Building materials and products, 2007, № 1(42), pp.27 -28.
- Rodina T.I. Filter ceramics for industrial sulfuric acid purification / T.I. Rodina, P.G. Trunov // Proceedings of the Institute "NIISTroykeramika", 1968, Is. 29, pp. 99 – 108.
- Farsiyants S.Ur. New types of products for filtration / S.Ur. Farsiyants, L.S. Opaleychuk, V.I. Romanova // Glass and ceramic, 1989, № 8, С. 17-18.

- Smirnova K.A. Factors determining the basic properties of porous materials for filtration and aeration // Proceedings of the Institute "NIISTroykeramika", 1968, Is. 29, pp. 108 – 120.
- Strashnenko S.V., Chernyak L.P. Calcination properties of ceramic mixers // M:VNIIESM, Ceramic Industry, 1988, Is. 10, pp. 3 -6.
- Paschenko A.A., Krupa A.A., Svidersky V.A. To the question of determining the hydrophobicity of porous dispersed materials // Reports of Ukrainian Academy of Sciences, 1974, №10, pp. 913-916.

Porous ceramics on the basis of granite screenings
O. Ur. Bilousov, V. A. Svidersky, L. P. Chernyak

Abstract. Research results of porous ceramics on the basis of raw material with different genesis as a fractionating filler are expounded. The features of the chemical and mineralogical composition, power state of fillers surface and pore structure of material after the speed baking are studied. Possibility of utilization of wastes from non-metallic industry - granite screenings instead of ceramic chamot as resource saving factor is shown.

Keywords: porous ceramics, chamot, granite, chemical composition, phase composition, liophilicity, baking, porosity.