

*Д-р техн. наук О. Ю. Федоренко<sup>1</sup>, д-р техн. наук М. І. Рищенко<sup>1</sup>,  
Л. С. Коц<sup>2</sup>, О. А. Бурик<sup>1</sup>, канд. техн. наук Л. П. Щукіна<sup>1</sup>,  
К. П. Вернигора<sup>1</sup>*

*(<sup>1</sup>НТУ «Харківський політехнічний інститут»,*

*м. Харків, Україна;*

*<sup>2</sup>Висмарський університет прикладних наук, бізнесу та дизайну,  
м. Висмар, Німеччина)*

## **Розширення сировинної бази виробництва кислотостійкої кераміки**

### **Вступ**

Хімічно стійкі керамічні вироби посідають одне з головних місць серед корозійностійких матеріалів відповідного призначення. До них відносяться вироби, що характеризуються щільною спеченою структурою з високою межею міцності на стиск, згин, стійкістю до спрацьовування, хімічною стійкістю по відношенню до дії кислот і газів, а також низькою газопроникністю. Основною перевагою хімічно стійкої кераміки є тривалий термін служби в умовах одночасної дії кількох агресивних факторів: хімічних реагентів, механічного навантаження та зміни температури, завдяки чому вона знайшла використання як хіміко-лабораторне приладдя, а також відповідальні деталі хімічного устаткування, що працює у важких корозійних, ерозійних і температурних умовах [1].

Ключову роль у забезпеченні хімічної промисловості кислототривими відіграють тонкокам'яні матеріали і фарфор, які є довговічними та мають відносно невисоку собівартість. Висока хімічна стійкість таких матеріалів обумовлена, в першу чергу, їх структурою та фазовим складом. Найбільш хімічно стійкою складовою є муліт ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), кислотостійкість якого становить 99,4—99,8 %, а лугостійкість — 99,6 %. Найбільш вразливою складовою є склофаза, тому важливим є збагачення розплаву, що утворюється під час випалу матеріалу, оксидами кальцію, барію, магнію, цинку, здатними підвищити стійкість склофази до дії кислот, лугів та їх розчинів. Кварц як складова фарфору відрізняється високою кислотостійкістю (99,6—99,8 %), та незначною лугостійкістю (51,0 %) [2].

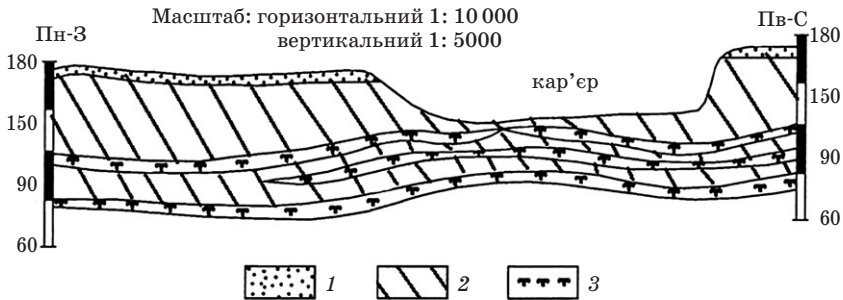
Основним компонентом мас для виготовлення хімічно стійкої кераміки є тугоплавкі гідрослюдисто-каолінітові глини, родовища яких розташовані переважно на теренах Донбасу. Крім каолініто-гідрослюдистих глин, здатних до спікання, застосовують каоліни, які вводять у фарфорову масу в сирому або випаленому вигляді. Як плавні, що підвищують щільність черепка, застосовують пегматити, лужні сієніти і лужний каолін; як спіснюючі добавки використовують кварцовий пісок або бій випалених виробів [3]. Актуальним є дослідження можливості використання нетрадиційної для технології тонкої кераміки мінеральної сировини, що обумовлено зростаючими потребами керамічних підприємств.

На сьогодні за рубежом накопичений значний досвід щодо використання пірофілітвмісних матеріалів для виготовлення вогнетривів, захисних покриттів, будівельної, побутової і технічної кераміки. Зацікавленість пірофілітовою сировиною з боку дослідників обумовлена тим, що після термообробки пірофіліт дає щільний міцний матеріал білого кольору, який характеризується незначною усадкою, високою хімічною стійкістю, низьким тепловим розширенням, низькими тепло- та електропровідністю та високими діелектричними властивостями [4]. В Україні така сировина майже не використовується через недостатню вивченість фізико-хімічних процесів фазоутворення під час випалу пірофілітвмісних мас, а також через відсутність практичного досвіду керування цими процесами. У той же час наявність значних родовищ цієї цінної за своїми властивостями сировини визначає доцільність проведення досліджень, спрямованих на визначення їх складу та властивостей з метою розширення області використання.

Метою роботи було дослідження можливості використання пірофілітової сировини двох вітчизняних родовищ (Кур'янівського та Овруцького) для отримання щільноспечених тонкокерамічних виробів з високою кислотостійкістю.

Вказані родовища, як і більшість інших вітчизняних проявів пірофілітових сланців, розташовано на північному заході Українського кристалічного щита в межах Овруцької рифтогенної зони (Житомирська обл.) [5]. Інформацію щодо геологічного розрізу Овруцького родовища кварцитів подано на рис. 1.

Геологічною розвідкою родовища встановлено наявність у зоні розробки кар'єру прошарків пірофілітів великої потужності (до 8 м), причому із збільшенням глибини розробки їх кількість зростає. Зараз родовище розробляє ГЗК «Кварцит»,



*Рис. 1.* Геологічний розріз Овруцького родовища кварцитів  
за даними Д. С. Гурського [6]:

1 — вскришні породи; 2 — кварцити; 3 — кварц-пірофілітові сланці

який здійснює видобування, помел та збагачення кварцитів для виробництва динасових вогнетривів. Наявність у породі пірофіліту є небажаною, оскільки різко знижує якість сировини. Тому на території кар'єру знаходяться численні відвали розкривних порід і руд, які складені глинисто-щербеним матеріалом пірофілітвмісних порід, що можуть знайти використання у виробництві кислотостійкої тонкої кераміки.

Кур'янівське родовище пірофілітових сланців, яке є найбільшим в Україні, розташоване в 16,5 км від м. Овруч (Житомирська обл.). Значні запаси високоякісної пірофілітової сировини за категоріями А+В+С1 — 88 тис. т, С<sub>2</sub> — 258 тис. т, Р — 280 тис. т (за даними державних геологічних служб) вимагають технологічного опрацювання питання щодо їх раціонального використання [6].

Наявність в Україні родовищ пірофілітів, а також відомості щодо їх цінних властивостей, визначають необхідність вивчення придатності цього виду мінеральної сировини для виробництва різних видів щільноспеченої кераміки, зокрема кислотостійких тонкокерамічних виробів.

### Експериментальна частина

Оскільки обидва родовища розташовано в межах другої Чорнобильської зони, для визначення безпеки їх використання досліджені їх радіаційні властивості (табл. 1). Отримані дані свідчать, що за сумою питомих активностей природних радіонуклідів та сумарною ефективною активністю ( $C_{\text{еф}}$ ) дослідні породи можна використовувати без обмежень.

Результати гама-спектрометричного аналізу дослідних пірофілітвмісних матеріалів

Матеріал	Питомі радіоактивності нуклідів, Бк/кг (доля, %)				Сума питомих активностей, Бк/кг	$C_{\text{эф}}$ , Бк/кг	Клас використання
	<sup>232</sup> Th	<sup>226</sup> Ra	<sup>40</sup> K	<sup>132</sup> Cs			
Овруцькі кварц-пірофілітові сланці	106 (43,3)	45,6 (18,7)	89,4 (36,6)	3,30 (1,4)	244,3	192	1
Кур'янівські пірофілітові сланці	187 (40,1)	39,7 (8,5)	229 (48,9)	11,7 (2,5)	467,4	305	1

Результати хімічного аналізу порід подано у табл. 2.

Таблиця 2

Хімічний склад дослідної пірофілітвмісної сировини

Сировинні матеріали	Вміст компонентів, мас. %								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	в.п.п.
Пірофіліти кур'янівські	61,87	29,78	1,06	0,69	0,00	0,02	0,05	0,04	6,49
Пірофіліти овруцькі	65,30	22,95	5,58	0,93	0,09	0,05	0,05	0,32	4,73

Отримані дані свідчать, що кур'янівські пірофілітвмісні породи містять до 90 % оксидів Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та SiO<sub>2</sub>. При цьому вміст оксидів заліза не перевищує 1 % для порід Кур'янівського родовища, що дозволяє віднести їх до якісної алюмосилікатної сировини. Вміст забарвлюючих оксидів у складі овруцьких пірофілітових сланців є значним (5,58 %), що дещо обмежує їх використання у технології фарфору. Як відомо, особливих технічних вимог до пірофілітової сировини немає. Зазвичай вони відповідають тим вимогам, що регламентуються для молотого тальку. Згідно з ними подрібнені пірофілітові породи повинні мати залишок на ситі № 75 не більше 5 % і на ситі № 90 не більше 2 %, білизну не менше 70 % і вологість не більше 0,5 %. Шкідливими домішками порід є залізо, титан, арсен. Небажаною є наявність значної кількості кварцу. При цьому вміст чистого пірофіліту має бути не менше 80—85 % [6].

Із використанням петрографічного аналізу встановлено текстурно-структурні особливості дослідних пірофілітвмісних порід (рис. 2). На мікрофотознімках спостерігаються тонколусчаті агрегати слюдистої речовини та окремі агрегати пірофіліту в міжзеренних проміжках кварцитів.

За даними РФА у складі обох проб ідентифіковані: пірофіліт у переважній кількості ( $d \cdot 10^{-10} = 9,20; 4,596; 3,066$  м), каолінит ( $d \cdot 10^{-10} = 7,157; 4,422; 3,58; 2,00$  м), кварц ( $d \cdot 10^{-10} = 4,257; 3,342; 2,455; 2,239; 2,236; 2,129$  м) та серицит ( $d \cdot 10^{-10} = 9,99; 4,995; 4,423; 2,00$  м). На рентгенограмі овруцьких пірофілітових сланців зафіксовані також рефлекси гематиту ( $d \cdot 10^{-10} = 9,99; 2,70; 2,517$  м). З використанням термогравіметричного та рентгенофазового аналізу досліджено процеси, що супроводжують нагрівання пірофілітової сировини в інтервалі температур 20—1150 °С. Термограми дослідних пірофілітових порід представлені на рис. 3. Вивчення процесів, що супроводжують нагрівання овруцьких пірофілітів, показало, що в інтервалі температур 250—600 °С відбуваються поліморфні перетворення оксидів заліза, а при подальшому нагріванні спостерігається видалення хімічно зв'язаної води, про що свідчать ендоефект великої інтенсивності та зменшення ваги зразка. За температури 960—990 °С утворюється нова фаза, яка за даними рентгенофазового аналізу ідентифікована як муліт.

Дослідження процесів фазоутворення при випалі кур'янівського пірофіліту дозволили встановити, що в інтервалі температур 500—900 °С спостерігається поступове видалення хімічно зв'язаної вологи (ендоефект значної інтенсивності), яке супроводжується втратою ваги, а при подальшому нагріванні відбувається кристалізації муліту (ендоефект з максимумом за 980 °С).

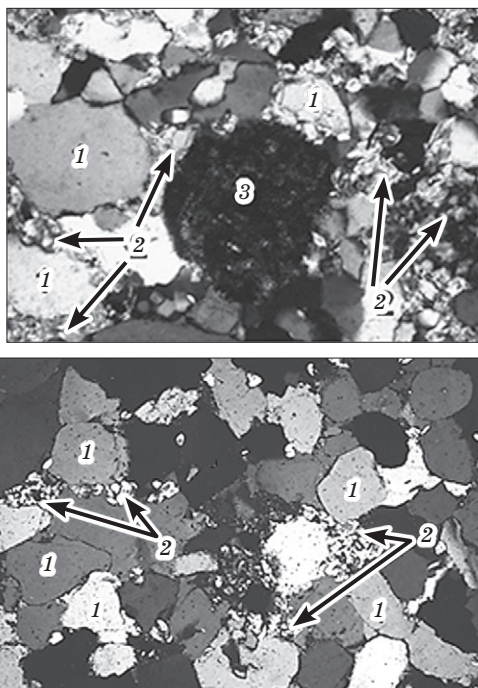


Рис. 2. Текстурно-структурні характеристики пірофілітвмісних овруцьких (а) і кур'янівських (б) порід: 1 — зерна кварцу; 2 — агрегати пірофіліту 3 — гематит

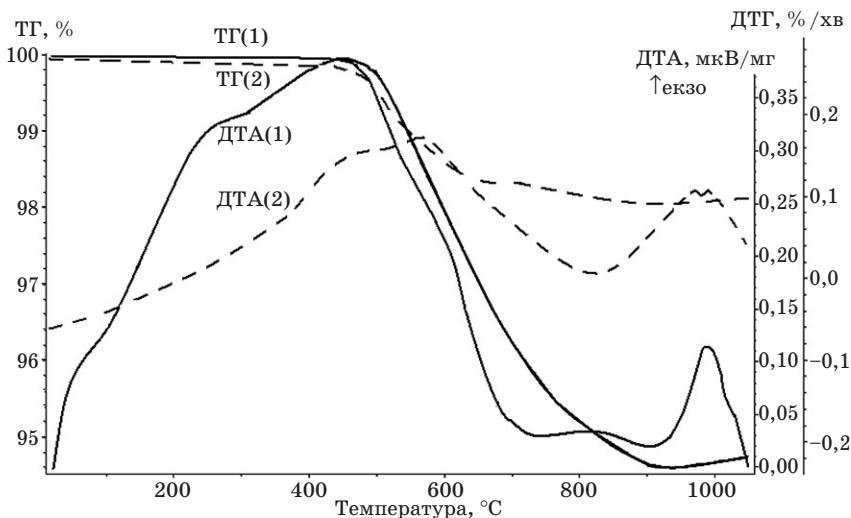


Рис. 3. Термограми пірофілітових порід Овруцького (1) та Кур'янівського (2) родовищ

Результати рентгенографічних досліджень продуктів випалу пірофілітвмісної сировини при вищезазначеній температурі формування в них кристалічних фаз показали, що при випалі овруцьких сланців утворюється переважно муліт ( $d \cdot 10^{-10} = 5,395; 3,438; 3,399; 2,893; 2,699; 2,55; 2,434; 2,296; 2,216; 2,129$  м) та кварц ( $d \cdot 10^{-10} = 4,252; 3,345; 2,462; 2,282; 2,129; 1,981$  м). Кількість кристобаліту є незначною ( $d \cdot 10^{-10} = 4,086; 2,507; 2,246$  м). У складі продуктів випалу кур'янівських сланців містяться переважають фази муліту ( $d \cdot 10^{-10} = 5,40; 3,489; 3,396; 2,891; 2,701; 2,552; 2,434; 2,292; 2,215; 2,282$  м) та кварцу ( $d \cdot 10^{-10} = 4,26; 3,345; 2,458; 2,282; 1,981$  м); кристобаліт не ідентифікований. Отримані дані свідчать про перспективність використання дослідних пірофілітів для виготовлення хіміко-лабораторного фарфору, оскільки муліт надає виробам високої хімічної і термічної стійкості.

При розробці низькотемпературних фарфорових мас для отримання хіміко-лабораторного посуду, окрім вищевказаних пірофілітвмісних порід, використовували такі сировинні матеріали: каолініто-гідрослюдисту глину «Прима» (АТЗТ «Веско»), бентоніт черкаський, пегматит новогнатівський, лужний каолін майдан-вільський, доломіт ямський. Як спієнювач вводили бій фарфорових виробів у кількості до 5%. Проектування складу базової оксидної композиції відбувалось із залученням

технологічних розрахунків, які дозволяють прогнозувати температуру випалу матеріалу, за якої досягається максимальний рівень його спікання [7]. Рекомендований нами хімічний склад керамічної маси характеризується наступними межами вмісту складових, мас. %:  $\text{SiO}_2$  — 62,56—62,86;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 21,17—21,37;  $\text{TiO}_2$  — 0,65—0,71,  $\text{CaO}$  — 1,87—1,89,  $\text{MgO}$  — 1,30—1,33,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 1,11—1,19,  $\text{K}_2\text{O}$  — 2,19—2,39; в.п.п. — 6,69—7,02.

Дослідні зразки виготовляли за технологією, наближеною до промислової: суміші сировинних матеріалів подрібнювали шляхом сумісного тонкого мокрого помелу. Отриману суспензію збагачували на ситі № 008, залишок на якому складав не більше 1,5 %, після чого частково зневоднювали. Лабораторні зразки виготовляли пластичним формуванням з маси з вологістю 20 % та виливанням шлікеру з вологістю 33 % у гіпсові форми. Після сушіння до залишкової вологості 1 % зразки випалювали в лабораторній муфельній печі за максимальної температури 1200 °С з витримкою 1 год. Для випалених зразків визначали властивості, що обумовлюють якість щільноспеченої кислотостійкої кераміки (табл. 3).

Таблиця 3

Властивості розроблених кислотостійких виробів

Властивості	Шифр матеріалу			
	М-1	М-2	М-3	М-4
Водопоглинання, %	0,065	0,015	0,065	0,074
Загальна усадка, %	15,88	15,50	14,70	17,32
Кислотостійкість, мг/см <sup>2</sup>	0,141	0,004	0,290	0,106
Межа міцності на згин, МПа	75,78	76,30	75,71	74,66

Порівняльний аналіз отриманих даних дозволив визначити як оптимальну за комплексом властивостей масу М-2 з наступним хімічним складом:  $\text{SiO}_2$  — 62,56—62,86;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 21,17—21,37;  $\text{TiO}_2$  — 0,65—0,71;  $\text{CaO}$  — 1,87—1,89;  $\text{MgO}$  — 1,30—1,33;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 1,11—1,19;  $\text{K}_2\text{O}$  — 2,19—2,39; в.п.п. — 6,69—7,02. Рентгенограму маси, випаленої за 1200 °С, наведено на рис. 3.

Результати РФА продуктів випалу маси оптимального складу свідчать про те, що високий рівень властивостей маси оптимального складу обумовлений формуванням мулітової та кордієритової фаз. Кількість залишкового кварцу завдяки розчиненню зерен у високоактивному розплаві є порівняно невеликою; гематит та анортит присутні в незначній кількості.



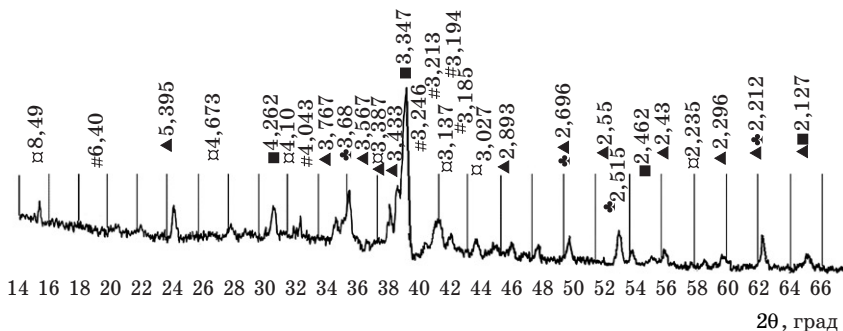


Рис. 3. Рентгенограма розробленої кислотостійкої кераміки, випаленої за 1200 °С

■ — кварц  $\text{SiO}_2$ , ▲ — муліт  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , ♣ — гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  
# — анортит  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ , □ — кордієрит  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{13}$

## Висновки

У результаті роботи досліджено пірофілітові сланці Овруцького та Кур'янівського родовищ, показано перспективність їх використання в технології кислотостійкої кераміки. Розроблено склад пірофілітвмісної маси, застосування якої забезпечує отримання кислотостійких керамічних матеріалів, що задовольняють вимоги ГОСТ 9147—80 до хіміко-лабораторного посуду.

## Бібліографічний список

1. Черняк Л. П. Развитие производства химично стійкой кераміки // Строительные материалы и изделия. — 2004. — № 4. — С.13—16.
2. Бабич В. Ф. Химическое оборудование из кераміки / В. Ф. Бабич, К. П. Белоус. — М. : Машиностроение, 1987. — 224 с.
3. Химическая технология кераміки / под ред. И. Я. Гузмана. — М. : ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. — 496 с.
4. Rieger C. K. Pyrophyllite / C. K. Rieger // Bull. Am. Ceram. Soc. — 1992. — Vol. 71. — P. 813—823.
5. Неметалічні корисні копалини України : підручник / В. А. Михайлов, Г. Ф. Виноградов, М. В. Курило [та ін.]. — М. : ВЦ «Київський ун-т». — 277 с.
6. Металічні і неметалічні корисні копалини України ; у 2 т. / Д. С. Гурський, К. Ю. Єсипчук, В. І. Калінін [та ін.]. — Київ ; Львів : «Центр Європи», 2006. — Т. 2. Неметалічні корисні копалини. — 552 с.
7. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах : навч. посіб. у 2 ч. — Ч. 1: Технологічні розрахунки в хімічних технологіях ТНСМ / Л. Л. Брагіна, А. М. Корогодська, О. Я. Пітак [та ін.]; за ред. М. І. Рищенка. — Х.: НТУ «ХП», 2012. — С. 263—269.
8. Посуда фарфоровая лабораторная. Технические условия: ГОСТ 9147—80. — [Действует с 1982-01-01]. — М. : Изд-во стандартов, 1980. — 21 с. — (Межгосударственный стандарт).

Рецензент к. т. н. Дуніков О. В.