

666.3:549.642.41 (575.2) (04)

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕГЛАМЕНТА НА ПОРИСТОСТЬ ФИЛЬТРУЮЩЕЙ ВОЛЛАСТОНИТОВОЙ КЕРАМИКИ

А.Н. Айтимбетова – преподаватель

Methods of obtaining porous wollastonite ceramics of unconcentrated raw materials of the Kara-Korum deposit by modifying additional components quantity and thermal treatment mode are described.

Кыргызская Республика обладает богатыми природными запасами чистой питьевой воды. Но, несмотря на это, по экспертным данным [1, 2], доступ к водопроводной воде населения в столице составляет около 82 %, а населения сельской местности – всего 18 %. Централизованными системами канализации с очистными сооружениями обеспечено лишь около 28 % населения страны [2]. Поэтому на сегодняшний день для обеспечения охраны окружающей среды, улучшения водоснабжения населения республики и разработки местных источников полезных ископаемых необходимо создать керамические фильтры из необогащенного волластонитового сырья месторождений Кыргызской Республики, которые бы сочетали высокую механическую прочность, фильтрующую способность, несложную технологию изготовления и низкую себестоимость. Большинство керамических материалов, используемых для производства фильтров, обладают высокой фильтрующей способностью, химической стойкостью, но имеют низкую механическую прочность. Поэтому в последнее время одним из перспективных видов сырья, объемы производства которого в мире постоянно возрастают, считается волластонит.

Волластонит – метасиликат кальция $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (CaO – 48,25% и SiO_2 – 51,75%) – существует в двух модификациях: α - $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (псевдоволластонит) – высокотемпературная

модификация, которая плавится без разложения при 1544 °С, и β - $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (волластонит) – низкотемпературная модификация, которая при 1125 °С обратимо переходит в α -волластонит [3, 4]. Низкотемпературная модификация волластонита может существовать в двух формах: моноклинной (параволластонит) и триклинной (волластонит), которые рассматриваются как полиморфы. Также синтезирована высокобарическая модификация – волластонит II, существующая при давлениях выше 30 кбар [5, 6]. Плотность α -волластонита 2,905 г/см³, а β -волластонита – 2,915 г/см³. Твердость обеих модификаций, по Моосу, 4,5–6 [7, 8].

В основе строения волластонита лежат бесконечные цепочки связанных между собой кремнекислородных тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, между которыми в центре октаэдров располагаются ионы кальция. Каждый второй октаэдр сцеплен сразу с обоими тетраэдрами диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$. Поскольку высота диортогруппы несколько больше ребра Ca-октаэдра, то группа $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ искажается, стягивается, приближаясь по размеру к Ca-октаэдру. Противоположное ребро группы удлиняется и создается возможность связать между собой две диортогруппы всего лишь одним тетраэдром $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (рис. 1 а). Низкотемпературные модификации волластонита структурно различаются порядком чередования цепочек [3].

Для волластонита характерна удлиненная таблитчатая или игольчатая форма кристаллов,

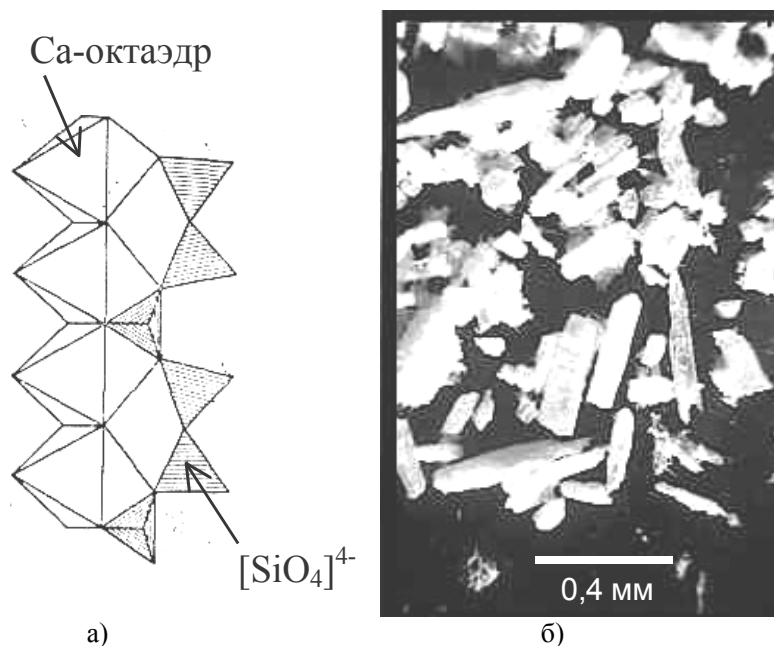


Рис.1. Волластонитовая цепочка (а) и микрофотография зерен волластонита (б).

раскалывание кристаллов проходит по плоскостям спайности [6]. При обжиге керамики благодаря игольчатой форме зерен волластонит растворяется в расплаве лишь частично, не расплавившиеся остатки волластонитовых иголок создают плотный каркас, препятствующий изменению прежнего объема. При охлаждении изделия после обжига происходит кристаллизация шихты, иголки каркаса волластонита прочно скрепляются между собой. В результате получается армированный материал, упрочняются контакты кристаллической структуры, что приводит к повышению прочности изделия. Невысокое содержание кварца и низкий ТКЛР волластонита обеспечивают стойкость к термическому удару в циклах быстрого обжига [8]. Добавка волластонита в состав шихты придает кремнеземистой керамике ряд уникальных свойств – снижение температуры обжига и усадки изделий, повышенную стойкость к действию высоких температур, термоударов, механических воздействий, агрессивных сред [6, 8, 9].

При разработке фильтров целесообразно использование волластонита в качестве основного армирующего структурообразующего материала, дополнительные структуры при этом

формируются с помощью наполнителей. Для получения высокопористой керамики совместно спекаются тугоплавкий грубодисперсный наполнитель и высокопластичное связующее с низкой температурой плавления. Структура пористых керамических материалов образуется в результате сцепления при спекании нерасплавленных зерен наполнителя в местах их контактов расплавленным связующим, которое обволакивает эти частицы в виде пленки и не заполняет промежутки между ними [6, 8]. При этом в процессе жидкотвердофазного спекания формируется твердая матрица – бесконечный каркас из зерен наполнителя и волластонита и сообщающиеся или изолированные поры – поровое пространство волластонитовой керамики. Увеличение содержания связующего улучшает формовочные свойства полуфабриката и снижает температуру обжига, но негативно влияет на формирование порового пространства керамики. Регулирование строения порового пространства проводится варьированием содержания и дисперсности наполнителей и условий термической обработки.

В качестве исследуемого материала выбран волластонитсодержащая порода месторождения Кара-Корум, которая состоит в ос-

новном из минералов волластонита (61–67%), кальцита (12–18%), кварца, граната, пироксена, полевого шпата. Химический состав необогащенного волластонита [5, 10]: SiO_2 – 54,01%, Al_2O_3 – 2,09%, TiO_2 – 0,06%, Fe_2O_3 – 0,73%, CaO – 36,90%, MgO – 0,69%, K_2O – 0,22%, Na_2O – 0,38%, п.п.п. – 3,49%. В необогащенном волластоните содержится кальцит, что дает возможность получения высокоразвитой пористой структуры за счет диссоциации углекислого кальция с удалением углекислоты при 960–980 °С. На рис. 1 б показаны игольчатые частицы волластонита с длиной иглы от 120 до 800 мкм и средним отношением длины к толщине 1:7. Видны частицы призматической формы, представляющие собой нерасщепленные агрегаты из иглоподобных частиц волластонита. Изометрические частицы с меньшим отношением длины к ширине являются, скорее всего, зернами кальцита.

В качестве наполнителей апробировались традиционные материалы [11, 12]: шамот (марка ШУС-33), кварцевый песок Сулюктинского месторождения и аморфное кварцевое стекло. Округлая, шероховатая форма зерен шамота и их высокая температура плавления (1580 °С) должны обеспечить развитую открытую пористость керамики, однако наличие дополнительного сопротивления при обтекании шероховатых зерен фильтруемой средой может снизить проницаемость фильтров. Сглаженная форма зерен кварцевого песка, обуславливая меньшее сопротивление прохождению фильтруемой среды, должна увеличить проницаемость, а повышенные кислото- и щелочестойкость кварца – химическую стойкость волластонитовых фильтров. Имеющее высокую термостойкость и химическую стойкость аморфное кварцевое стекло позволит проследить влияние строения кристаллической решетки на открытую пористость.

Шихта готовилась следующим образом: необогащенный волластонит предварительно измельчался в щековой дробилке и рассеивался на ситах по фракциям: менее 56 мкм, от 56 до 200 мкм, от 200 до 630 мкм и более 630 мкм. При данном виде помола происходит не механическое истирание кристаллов волластонита, а раскалывание их по плоскостям спайности, что позволяет сохранить анизотропную

удлиненную форму кристаллов. Помол шамота и кварцевого стекла проводился в щековой дробилке, кварцевого песка – в шаровой мельнице. Химический состав кварцевого песка сулюктинского месторождения [10]: SiO_2 – 91,58%, Al_2O_3 – 3,66%, Fe_2O_3 – 0,26%, CaO – 1,34%, MgO – 0,23%, $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ – 1,85%, SO_3 – 0,09%, п.п.п. – 1,13%.

Формовочные и связующие свойства обеспечивались введением глинистой породы месторождения Кара-Кече (10%) и просяновского каолина (10%). Глина Кара-Кече, являясь беложгущейся, относится к тугоплавким гидрослюдисто-каолининовым, среднедисперсным мало-умереннопластичным глинам (число пластичности 4,3–12,4) и имеет следующий химический состав [5, 10]: SiO_2 – 62,03%, Al_2O_3 – 26,08%, TiO_2 – 0,61%, Fe_2O_3 – 0,78%, CaO – 0,29%, MgO – 1,03%, K_2O – 1,77%, Na_2O – 0,43%, п.п.п. – 7,71%.

Гранулометрический состав исходных компонент: волластонит – 56–200 мкм, кварцевый песок – 56–200 мкм, кварцевое стекло – 200–630 мкм, шамот – 200–630 мкм, глина Кара-Кече – 56–200 мкм. Предварительно измельченные наполнитель и волластонит тщательно перемешивались в соотношениях, указанных в таблице.

В смеситель подавались смесь компонент и суспензия глины с водой и электролитом (0,08–0,16% сверх 100%). В качестве электролита использовалось натриевое жидкое стекло с удельным весом 1,39 г/см³ и модулем 3–3,5. Формовочная влажность составляла 21–22%. Из подготовленной массы прессовались диски диаметром 50 мм и высотой 5–7 мм под давлением 5 МПа. Это оптимальное давление для получения прочного сырца с максимально пористой структурой [13]. Образцы высушивались при 100 °С и обжигались при температурах 1000 °С, 1050 °С, 1100 °С и 1150 °С с выдержкой при конечной температуре в течение 0; 1,5; 3 и 5 часов. Средняя скорость нагрева составляла 13–14 °С/мин.

Анализ сформированного порового пространства спеченных волластонитовых фильтров проводился по двум параметрам, определяющим возможность использования полученной керамики в качестве фильтрующей, – открытой пористости и плотности.

Массовое содержание исходного сырья, %

№	Волластонит	Шамот	Кварцевый песок	Кварцевое стекло	Глина Кара-Кече	Просьяновский каолин
1	50	30	-	-	10	10
2	50	-	30	-	10	10
3	50	-	-	30	10	10
4	50	-	-	-	40	10
5	60	20	-	-	10	10
6	60	-	20	-	10	10
7	60	-	-	20	10	10
8	60	-	-	-	30	10
9	70	10	-	-	10	10
10	70	-	10	-	10	10
11	70	-	-	10	10	10
12	70	-	-	-	20	10

Объемная доля пор, рассчитанная с помощью методов стереологии по данным оптической микроскопии, занижена по сравнению с общей пористостью, измеренной по [14] в 5–8 раз, что объясняется наличием текстуры в образце, трудностью получения качественного плоского шлифа и различием в оптических свойствах различных фаз волластонитовой керамики.

Открытая пористость совместно с кажущейся и истинной плотностью, водопоглощением, общей и закрытой пористостью определялись согласно [14].

При максимальном содержании волластонита кажущаяся плотность образцов не зависит от вида наполнителя и режима термической обработки (за исключением кварцевого песка), равняясь 1800–1850 кг/м³. Наиболее сильное влияние режима обжига на кажущуюся плотность прослеживается у волластонитовой керамики без наполнителей и у волластонитовой керамики с 10%-ным содержанием кварцевого песка. Значение кажущейся плотности при этом меняется от 1700 до 2150 кг/м³.

Истинная плотность волластонитовой керамики зависит от вводимого наполнителя. Введение наполнителя не изменяет истинную плотность образцов при высоком содержании волластонита (70%), оставляя ее равной 2800 кг/м³ (наполнитель – шамот), 2750 кг/м³ (наполнитель – кварцевый песок) и 2700 кг/м³ (наполнитель – кварцевое стекло). Повышение со-

держания шамота до 30% влечет уменьшение истинной плотности на 100 кг/м³. Введение кварцевого стекла (30%) снижает истинную плотность на 300 кг/м³, а 30%-ное введение кварцевого песка – на 200 кг/м³, что объясняется меньшей по сравнению с волластонитом плотностью кварца.

Для всех образцов волластонитовой керамики характерно высокое значение открытой пористости (30–35%) при низких температурах обжига 1000 и 1050⁰С (закрытая пористость равна 0%), но так как при данных температурах не происходит полного спекания образцов, эти режимы спекания в технологии изготовления фильтрующей волластонитовой керамики не применимы.

При 50–60%-ном содержании волластонита и отсутствии наполнителей керамика имеет высокую пористость (35%), но узкий интервал спекания в области 1100⁰С.

Увеличение времени выдержки с 0 до 5 часов сопровождается снижением открытой пористости в 3 раза. Закрытая пористость при 50–60%-ном содержании волластонита, мало изменяясь, лежит в области 4–6% и растет до 15–17% при увеличении содержания волластонита до 70%. Рост температуры обжига на 50⁰С ведет к пережогу и деформации образца.

Введение в состав керамики шамота позволяет расширить интервал спекания (1100 – свыше 1150⁰С) и для разных режимов обжига сохранить высокую открытую пористость

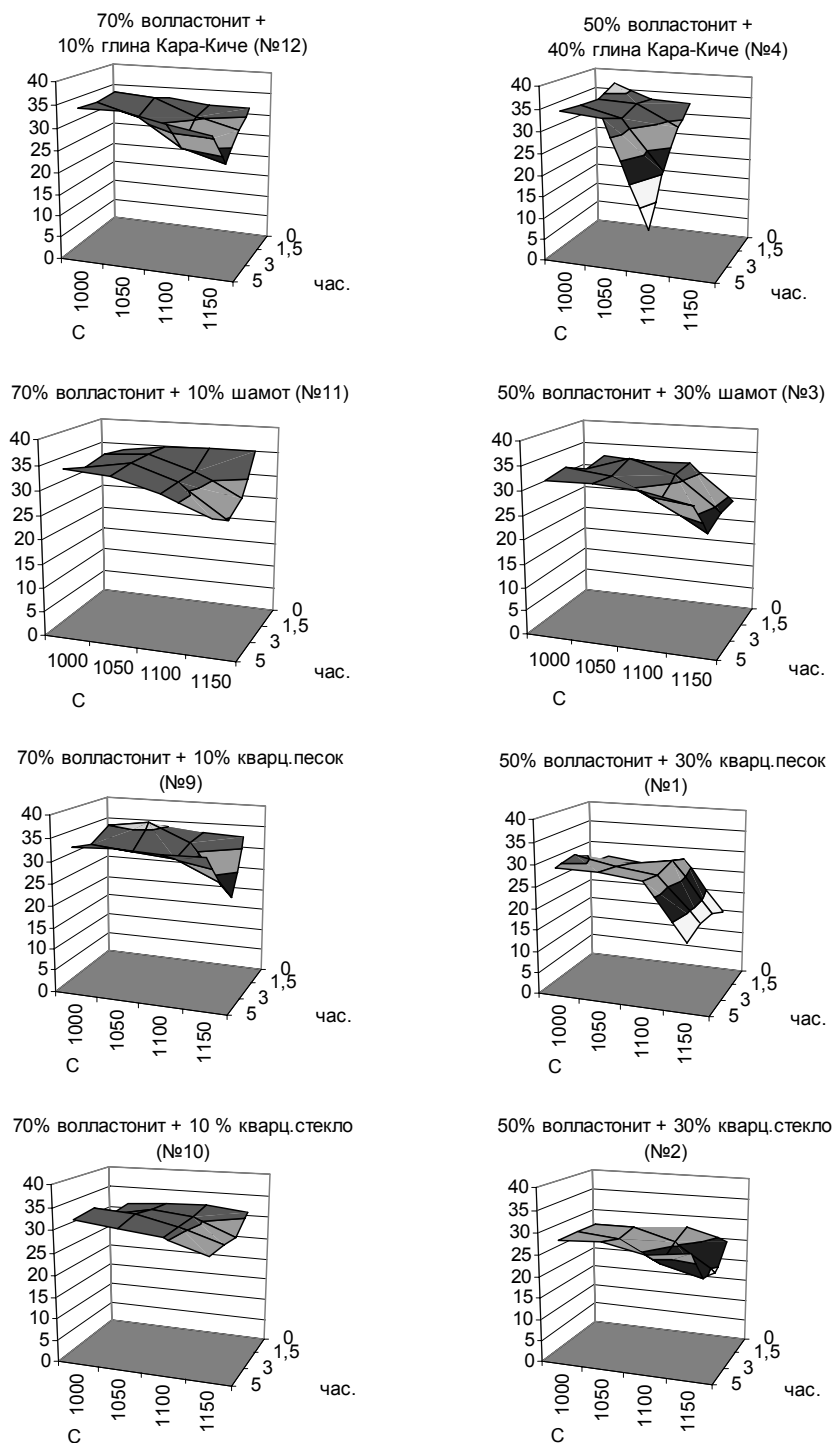


Рис. 2. Зависимость открытой пористости (%) от условий термической обработки – температуры обжига (°С) и времени выдержки (час).

30–33% (закрытая пористость – 2–3%). Увеличение времени выдержки при максимальной температуре обжига 1150 °С снижает открытую пористость на 10%.

При введении кварцевого стекла и кварцевого песка открытая пористость максимальна (31–33%), а закрытая пористость невелика (2–3%) только при минимальном 10%-ном содержании наполнителя. Рост температуры обжига и содержания кварцевого стекла или кварцевого песка сопровождается резким спадом открытой пористости до 12–15%, закрытая пористость при этом не меняется. Данные наполнители также расширяют интервал спекания волластонитовой керамики.

Таким образом, выбранные наполнители и условия термической обработки позволяют получить волластонитовую керамику с малой линейной усадкой и высоким значением открытой пористости.

Литература

1. Исследование основных вопросов и аспектов питьевого водоснабжения в Кыргызской Республике. – Бишкек: Фонд «Сорос-Кыргызстан», 2001. – 52 с.
2. Проект водной стратегии Кыргызской Республики. – Бишкек: Фонд им. Ф. Эберта, 2003. – 40 с.
3. Физическая химия силикатов / Под ред. А.А. Пашенко. – М.: Высш. шк., 1986. – 386 с.
4. Химическая технология керамики и огнеупоров / Под ред. П.П. Будникова. – М.: Стройиздат, 1972. – 552 с.
5. Масленникова Г.Н., Жекишева С.Ж., Конешова Т.И. Керамические материалы на основе волластонита // Стекло и керамика. – 1997. – № 4. – С. 25–27.
6. Волластонит / В.П. Петров, Е.Д. Белянкина, М.А. Лицарев и др. – М.: Наука, 1982. – 107 с.
7. Балкевич В.Л. Техническая керамика. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
8. Азаров Г.М., Майорова Е.В., Оборина М.А., Беляков А.В. Волластонитовое сырье и области его применения // Стекло и керамика. – 1995. – №9. – С. 13–16.
9. Демиденко Н.И., Подзорова Л.И., Розанова В.С., Скороходов В.А., Шевченко В.Я. Волластонит – новый вид природного сырья // Стекло и керамика. – 2001. – №9. – С.15–17.
10. Минеральные ресурсы неметаллических полезных ископаемых Кыргызской Республики. Строительные материалы. Справочник. – Бишкек: 1996. – 387 с.
11. Родина Т.И., Смирнова К.А. Фильтрующие элементы из пластических волластонитовых масс // Тр. ин-та НИИСтройкерамика. – 1964. – Вып.23. – С. 117 - 132.
12. Смирнова К.А., Родина Т.И. Перспективы использования волластонита для производства фильтрующей керамики // Тр. ин-та НИИСтройкерамика. – 1963. – Вып. 21. – С. 99–118.
13. Смирнова К.А. Пористая керамика для фильтрации и аэрации. – М.: Стройиздат, 1968. – 172 с.
14. ГОСТ 2408–80. Материалы и изделия огнеупорные. Метод определения водопоглощения, кажущейся плотности, открытой и общей пористости.