

Influence of different types of fireclay on a structure and properties of porous ceramics

O.Ur. Bilousov, V.A. Sviderskyy (ORCID 0000-0002-2246-3896), O.V. Myronuk

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", aven. Peremogy, 37, Bldg. 21, Kyiv, 03056, Ukraine

Tel.: +380505462755, +38067776242, +380679360063

E-mail: belousov-oleg@ukr.net, xtkm@kpi.ua, airshape@ukr.net

Article info: received 16.03.2020, revised 31.03.2020, accepted 23.05.2020

Bilousov, O.Ur., Sviderskyy, V.A., Myronuk, O.V. (2020) Influence of different types of fireclay on a structure and properties of porous ceramics 2(47), DOI: 10.26909/csl.2.2020.2

The results of research of porous materials on the basis of products of ceramic production – fireclay as a fractionating filler are given. The features of formation of structure of material at the use of fireclay with different chemical and mineralogical compositions in the conditions of speed baking are shown.

Porous ceramics for filtration and aeration is obtained by a technology based on the regulation of porosity parameters by the use of fireclay of a certain granulometric composition and special binders.

However, the granulometric composition of fireclay is a necessary but not sufficient factor to optimize the properties of porous filter ceramics. Along with the granulometry of fireclay, its chemical and mineralogical composition and surface energy must be taken into account. It depends in turn on the technological properties and the firing parameters of the original clay raw material.

This paper presents the results of a study of porous materials based on ceramic products – fireclay as a fractionated filler. The chemical and mineralogical composition of fireclay made of poly-mineral clay at maximum firing temperature of 950 °C and of refractory clay at firing at 1320 °C was analyzed.

The energy state of the surface of the fireclay particles was determined with the wetting by polar and non-polar liquids (water and benzene respectively). The differences in the specific effective surface area, lyophilicity and filtration coefficients was determined.

The peculiarities of the formation of the pore structure of ceramics obtained using the specified samples of fireclay in the conditions of high-speed firing in the roller oven are shown. Significant differences in the formation of open and closed pores were observed, the predominant specific proportion of open pores in the material using polymineral clay.

The possibility of properties regulation of the pore structure and the energy state of the surface of the filter material when applying a mixture of fireclay varieties was experimentally confirmed.

Key words: porous ceramics, fireclay, chemical composition, phase composition, lyophilicity, baking, porosity.

Вплив різновидів шамоту на структуру та властивості пористої кераміки

O.Ю. Білоусов, В.А. Свідерський, О.В. Миронюк

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", Київ, Україна

Подані результати дослідження пористих матеріалів на основі продуктів керамічного виробництва – шамоту як фракціонованого наповнювача. Показано особливості утворення пористої структури матеріалу при використанні шамоту різного хіміко-мінералогічного складу в умовах швидкісного випалу.

Вступ

Пористі фільтрувальні матеріали та системи застосовуються в різних областях науки, техніки, промис-

ловості, медицини, а також у сільському господарстві. Вони стали вагомим фактором вирішення питань технології, ресурсозбереження, охорони довкілля та забезпечення життєвої діяльності [1, 2]. При цьому

розширення сфер застосування пов'язане з необхідністю підвищення показників властивостей та експлуатаційної надійності шляхом оптимізації технології виробництва. Базовим елементом технології є вихідні сировинні матеріали, вибір яких потребує поглиблення уявлень про фізико-хімічний склад та властивості.

Практичне розповсюдження в системах фільтрування отримали керамічні пористі вироби [3, 4]. В зв'язку з цим виконано ряд розробок по розширенню асортименту виробів відповідно до напрямків умов їх експлуатації [3 - 9].

Кераміку із пористістю 37 - 42 % 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 °С.

Набув розповсюдження спосіб виготовлення пористих керамічних виробів із суміші шамоту або кварцового піску (84,0 - 85,5 мас. %) із зв'язуючими на основі розчинного скла (14,5 - 16,0 мас. %) шляхом формування, сушки та випалу.

Суть способу полягає в використанні наповнювача із заданою гранулометриєю зерен, що після об'ємного розподілу при формуванні утворюють пори необхідного розміру. При цьому саме характеристики пористості відносять до основних факторів, що визначають фільтраційні властивості матеріалу [10 - 12].

Разом з тим, з сучасних позицій хімії поверхні та фізичної хімії силікатів [13,14] очевидно, що ефективність використання пористої фільтрувальної кераміки має залежати не лише від оптимізації гранулометрії шамоту та загальної пористості виробів, але й від міри розвитку відкритих пор та властивостей поверхні, в тому числі ліофільності, матеріалів, які застосовують як наповнювач. В цьому напрямку виконано подану роботу.

Матеріали та методи досліджень

Об'єктами дослідження стали пористі керамічні вироби для фільтрування, очищення рідин і газів, виготовлені на основі різновидів шамоту ТОВ «Лубенський цегельний завод (Полтавська область) та ПАТ «Часівоярський вогнетривкий комбінат» (Донецька область). Обраний для дослідження шамот відрізняється вихідною сировиною та технологічними параметрами виробництва:

- лубенський шамот (проба Л) є продуктом подрібнення керамічної цегли, виготовленої з легкоплавкої полімінеральної глини та випаленої у кільцевій печі при максимальній температурі 950 °С;

- 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 Л лубенського шамоту значно відрізняється від часівоярського Ч1 по вмісту діоксиду кремнію, оксиду алюмінію при кількісному співвідношенні $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ (6,1 проти 1,8), більшим вмістом Fe_2O_3 , лужноземельних оксидів (9,50 проти 1,14 %), лужних оксидів (2,98 проти 2,56 %) та за сумою $\text{RO} + \text{R}_2\text{O}$ (табл. 1).

Результати та їх обговорення

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).

Таблиця 1.

Хімічний склад шамоту

Код проби	Вміст оксидів, мас. %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	в.п.п.
Л	66,93	10,90	3,04	0,62	7,96	1,54	0,97	1,96	4,50
Ч1	59,53	33,74	1,10	1,03	0,47	0,67	0,69	1,89	0,29

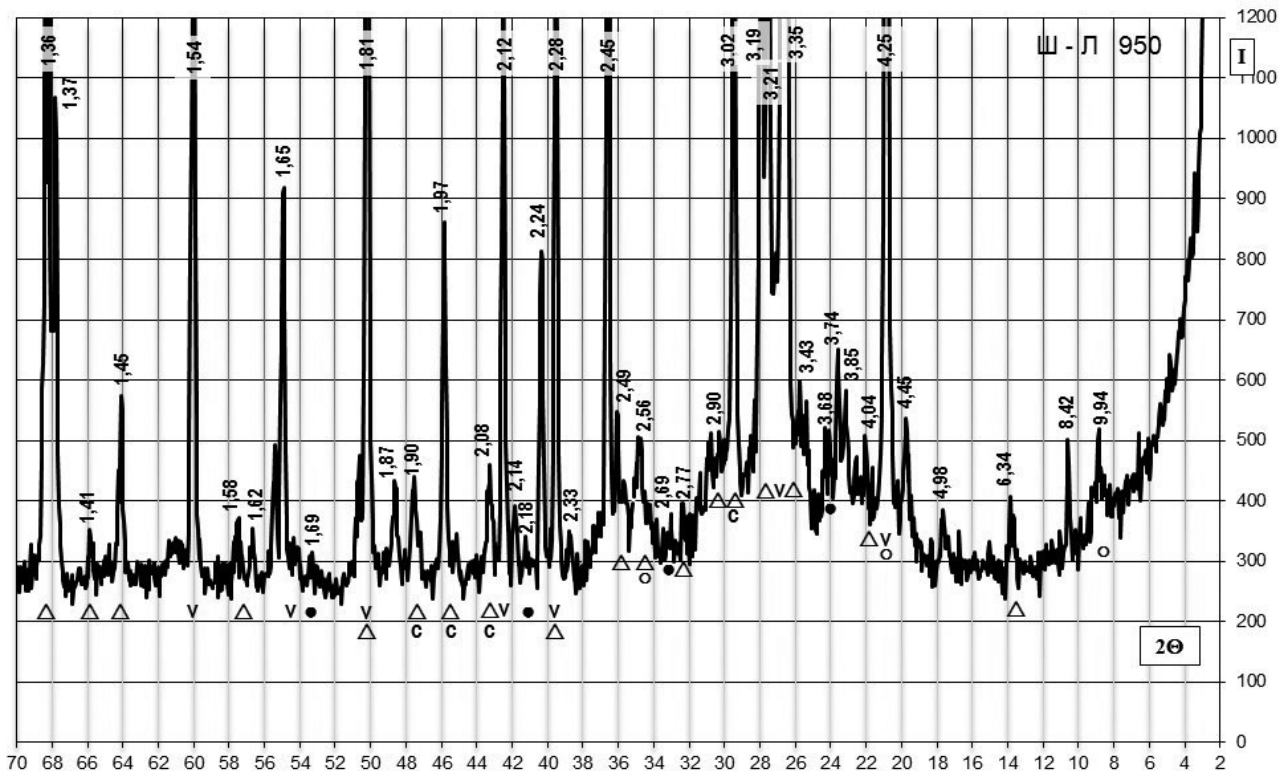


Рис. 1. Дифрактограма проби лубенського шамоту
 Позначення: v – кварц, Δ – польовий шпат, o – гідролюда, ● – гематит, x – кальцит

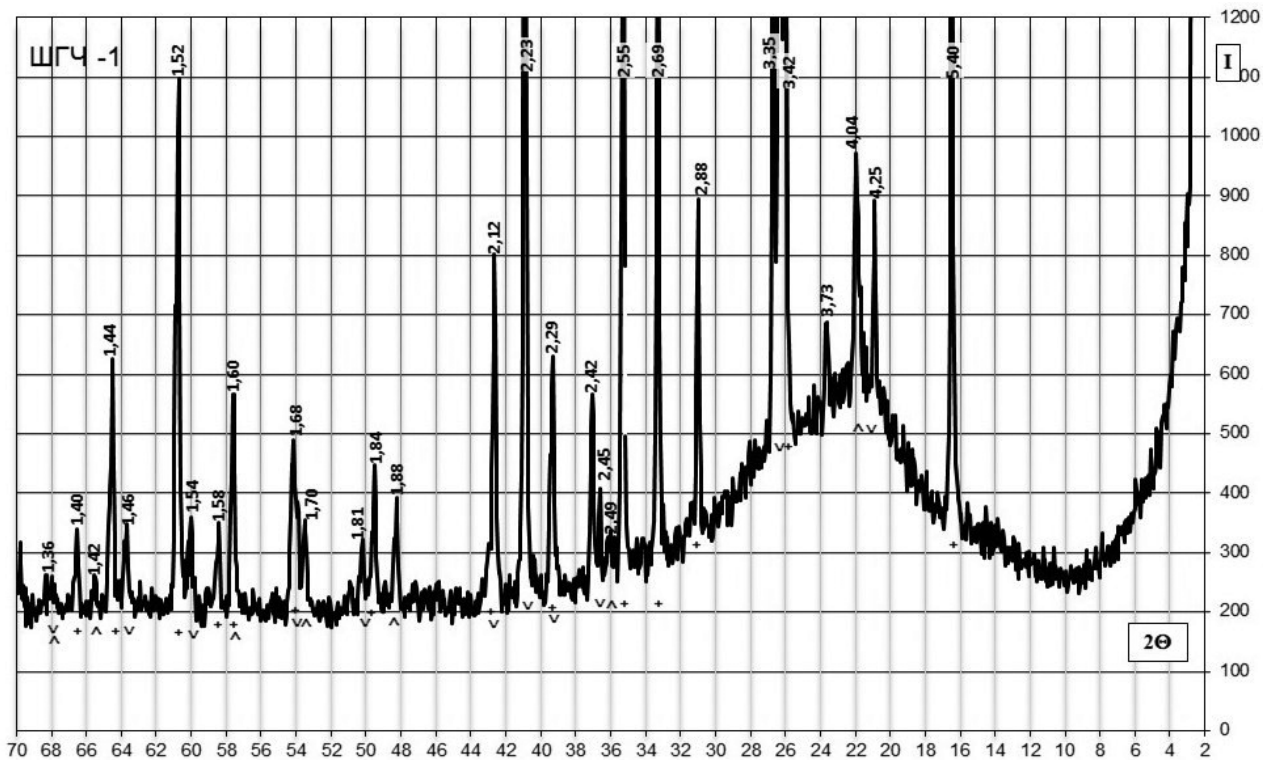


Рис. 2. Дифрактограма проби шамоту Ч1
 Позначення: v – кварц, Δ – кристобаліт, + – муліт

Так, проба Л лубенського шамоту, виготовленого із полімінеральної легкоплавкої глини при випалі на 950°C, характеризується розвиненими кристалічними фазами кварцу та різновидів польового шпату, наявністю кальциту, гематиту, залишків гідролюди.

Проба часівоярського шамоту значно відрізняється від лубенського наявністю кристалічної фази муліту $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ та кристобаліту.

Енергетичний стан поверхні та ліофільність шамоту.

З огляду на агрегатний стан речовин 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 [15].

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

За отриманими експериментальними даними (табл. 2) стосовно змочування водою проба Л лубенського шамоту характеризується меншим показником V_n у порівнянні з Ч1: 0,65 проти 0,82.

Неполярними рідинами (бензол) досліджувані проби шамоту змочуються суттєво гірше, ніж водою. При цьому проба Л дещо перевищує Ч1 за показником $V_n^1 = 0,47$ проти 0,43.

Відповідно за значеннями коефіцієнту ліофільності проба Л лубенського шамоту перевищує Ч1 – 0,72 проти 0,52.

Показники коефіцієнту фільтрації полярних і неполярних рідин для досліджуваних проб суттєво різняться. Проба Л лубенського шамоту поступається Ч1 за коефіцієнтом фільтрації по воді – $1,52 \cdot 10^{-6}$ проти $2,30 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{с/г}$, але перевищує по бензолу – $1,05 \cdot 10^{-6}$ проти $0,72 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{с/г}$.

За показниками ефективної питомої поверхні по воді та по бензолу проба Л лубенського шамоту дещо поступається Ч1, що становить відповідно 9,0 та 5,4 м²/г проти 11,1 та 6,6 м²/г.

Пориста 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).

Зразки кераміки для випробувань формували на гідравлічному пресі, сушили та випалювали в промисловій роликівій печі за швидкісним режимом: протягом 55 хв. при максимальній температурі 1125°C.

Результати випробувань свідчать, що відповідно до вказаних вище відмінностей хімічного складу проба лубенського шамоту відрізняється від Ч1 більшою мірою спікання за показниками водопоглинання (9,2 проти 10,6 %) та уявної густини (2,01 проти 1,91 г/см³). При цьому визначаються суттєві відмінності у характеристиках пористої структури кераміки (табл. 4).

Очевидно, що проба Л на відміну від Ч1 при значно меншій загальній пористості (19,3 % проти 30,3 %) характеризується високою питомою часткою відкритих пор – 95,5 проти 67,1 %, що важливо для практичного використання в системах фільтрації та рідино- і газоочищення. В свою чергу проба Ч1 відзначається більшим розвитком закритих пор – 10,0 проти 0,9 %.

Вказані відмінності у складі та формуванні пористої структури кераміки вказують на доцільність використання сумішей різновидів шамоту. Підтвердження цього стали результати випробувань проби Х на основі суміші часівоярського і лубенського шамоту. Отриманий при цьому позитивний ефект проявляється у збільшенні відкритої

Таблиця 2.

Властивості поверхні шамоту

Код проби	Змочування при натіканні Коефіцієнт фільтрації, $K \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{с/г}$		Питома ефективна поверхня, м ² /г		Умовний tg δ
	вода	бензол	вода	бензол	
Л	<u>0,65</u> 1,52	<u>0,47</u> 1,05	9,00	5,45	0,018
Ч1	<u>0,82</u> 2,30	<u>0,43</u> 0,72	11,08	6,62	0,030

пористості кераміки – 23,2 проти 18,4 і 20,3 % для проб Л і Ч1, у підвищенні питомої частки відкритих пор до 86,3 проти 67,1 % для Ч1.

Висновки

1. Досліджене у відомих роботах регулювання гранулометричного складу шамоту є необхідним, але недостатнім фактором оптимізації характеристик пористої фільтрувальної кераміки. Поряд із гранулометриєю шамоту мають враховуватись його хіміко-мінералогічний склад та енергетичний стан поверхні, що в свою чергу залежать від особливостей виготовлення: та параметрів випалу вихідної глинистої сировини.

2. При однаковій гранулометрії досліджувані проби шамоту суттєво відрізняються за енергетичним станом поверхні та хіміко-мінералогічним складом. Як наслідок, більший вміст оксидів заліза, лужноземельних і лужних оксидів шамоту на основі суміші полімінеральної легкоплавкої глини обумовлюють підвищення реакційної здатності при випалі, інтенсифікацію спікання в містах контактів

частинок наповнювача із відповідним зменшенням загальної пористості. Проте при цьому переважаючою є питома частка відкритих пор, що важливо для якості фільтрувальних виробів.

3. Отримані результати досліджень вказують на доцільність врахування особливостей різновидів шамоту та використання їх сумішей для регулювання характеристик пористості, ступеню ліофільності, коефіцієнта фільтрації кераміки відповідно до експлуатаційного призначення в системах рідино- і газоочищення.

References

1. Кузнецов, Л.К., Габитов, А.И. Технология фильтрования в физико-химических процессах водоподготовки. Башкирский химический журнал. – 2009. – Т. 16. – № 2. – С. 84 - 92.
2. Зуборев, А.И., Старосто, Р.С. Перспективы применения новых фильтрующих материалов в технологиях предупреждения и ликвидации. Пожарная безопасность: теория и практика. – 2013. – №15. – С. 80 - 86.

Таблиця 3.

Гранулометричний склад шамоту

Код проби		Вміст фракцій шамоту (мм), %				
		3-2	2-1	1-0,5	0,5-0,2	< 0,2
Л		10	20	25,0	25,0	20
Ч1		10	20	25,0	25,0	20
Х	Ч1	5	10	12,5	12,5	10
	Л	5	10	12,5	12,5	10

Таблиця 4.

Характеристики пористої кераміки на основі шамоту після швидкісного випалу на 1125 °С

Код проби	Водопоглинання w, %	Уявна густина, ρ, г/см ³	Істинна густина, γ, г/см ³	Пористість, %			
				відкрита Пв	закрита Пз	загальна П	питома частка відкритих пор, ΔПв
Л	9,2	2,01	2,49	18,42	0,86	19,28	95,5
Ч1	10,6	1,91	2,74	20,31	9,98	30,29	67,1
Х	12,3	1,90	2,60	23,24	3,68	26,92	86,3

3. *Смирнова, К.А.* Пористая керамика для фильтрации и аэрации. – М.: Стройиздат. – 1968. – 172 с.
4. *Е.С. Hammel, O.L.-R. Ighodaro, O.I. Okoli.* Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review Ceramics International. – 2014. – Vol. 40. – Is. 10, Part A. – P. 15351 - 15370.
5. *Родина, Т.И., Трунов. П.Г.* Фильтрующая керамика для очистки промышленных серных кислот. Труды института НИИСтройкерамика. – 1968. – Вып. 29. – С. 99 - 108.
6. *Фарсиянц, С.Ю., Опалейчук, Л.С., Романова, В.И.* Новые виды фильтрующих изделий Стекло и керамика. – 1989. – № 8. – С. 17 - 18.
7. *Khemakhet Sabeur, R. Ben Amar, R. BenHassen, A. Larbot, M. Medhioub, A. BenSalah, L. Cot.* New ceramic membranes for tangential waste-water filtration Desalination. – 2004. – Vol. 167. – P. 19 - 22.
8. *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. – P. 132 - 134.
9. *Белоусов, О.Ю.* Пористая керамика для систем водоочистки. Строительные материалы и изделия. – 2007. – № 1(42). – С.27 - 28.
10. *Смирнова, К.А.* Факторы, определяющие основные свойства пористых материалов для фильтрации и аэрации. Труды института НИИСтройкерамика. – 1968. – Вып. 29. – С. 108 - 120.
11. *Черепанов, Б.С., Давидович, Д.И., Фарсиянц, С.Ю.* Взаимосвязь структуры и свойств пористой керамики. ВНИИЭСМ. Керамическая промышленность. – 1986. – Вып. 1. – С. 2 - 4.
12. *Yoshio Sakka, Fengqiu Tang, Hiroshi Fudouzi, Tetsuo Uchikoshi.* Fabrication of Porous Ceramics with Controlled Pore Size by Colloidal. Processing Science and Technology of Advanced Materials. – 2005. – No 6 (8). – P. 915 - 920.
13. *Кужовский, Е.Г.* Роль поверхности глинистых минералов во взаимодействии с дисперсионной средой. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – К.: Наукова думка. – 1968. – С. 14 - 19.
14. *Свідерський, В.А., Сальник, В.Г., Черняк, Л.П.* Фізико-хімічні властивості поверхні каолінів і каолінітвмісних глин та їх водних дисперсій. – К.: Знання. – 2012. – 166 с.
15. *Пащенко, 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.