



Рыщенко М. И.



Федоренко Е. Ю.



Лисюткина М. Ю.



Горбунова А. А.

**Рыщенко М. И., доктор техн. наук, профессор, заведующий кафедрой технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей, Федоренко Е. Ю., доктор техн. наук, профессор, кафедра технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей, Лисюткина М. Ю., аспирант, Горбунова А. А., магистрант, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков**

## ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТИАЛИТОВОЙ КЕРАМИКИ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ХИМИЧЕСКОЙ АППАРАТУРЫ

Рассмотрена возможность применения при разработке составов масс тиалитовой керамики с высокими показателями эксплуатационных характеристик при пониженной температурой синтеза отхода ферротитанового производства (ОПФТ). Проведена оценка влияния сырьевых материалов на фазовый состав и свойства продуктов обжига. Установлено, что синтез тиалита при 1200 оС наблюдается лишь при обжиге масс, содержащих ОПФТ, что, вероятно, происходит в присутствии Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который способствует его стабилизации. Полученные материалы характеризуются комплексом высоких эксплуатационных свойств, благодаря чему могут быть использованы для изготовления деталей насосов, перекачивающих агрессивные вещества, керамических фильтров химической аппаратуры.

Создание новых химических производств, внедрение новых технологических процессов реконструкция действующих предприятий, освоение выпуска новых продуктов химии, нефтехимии и нефтепереработки требуют создания и внедрения новых видов химической аппаратуры, способной работать при одновременном воздействии агрессивных сред и резких перепадов температуры. В современной химической промышленности стремятся перейти от периодических к непрерывным способам производства.

В связи с этим весьма актуальным является разработка новых конструкционных материалов с комплексом эксплуатационных характеристик: химической и термической стойкостью, механической прочностью и т.п. Поскольку тиалитовая керамика устойчива по отношению к воздействию большинства агрессивных сред, имеет невысокий температурный коэффициент линейного расширения [1] и повышенное значение механической прочности, ее использование при производстве химической аппаратуры является перспективным. Более ранние попытки получения керамики на основе чистого тиалита (Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>) оказались не совсем удачными в связи с ярко выраженной анизотропностью ТКЛР, приводящей к образованию микротрещин, ухудшающих механические свойства керамики. Кроме того, изготовление керамики со стабильными свойствами на основе тиалита затруднено из-за склонности его к разложению в области температур 900÷1200 °С.

Синтез тиалитовой керамики по традиционным методам из стехиометрических смесей исходных оксидов происходит при высокотемпературном (около 1700÷1800 °С) длительном обжиге [2, 3], что делает такую технологию весьма энергозатратной.

Поэтому целью данной исследовательской работы являлась разработка составов масс для получения тиалитовой ке-

рамики с высокими показателями эксплуатационных характеристик при пониженной температурой синтеза из природного, технического, а так же техногенного сырья.

Разработка химически и термически устойчивой керамики осуществлялась на основе композиций системы MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub>, исследование строения которой представлено в работах [4, 5]. При проектировании оксидных композиций базировались на сведениях субсолидного строения этой системы. Для синтеза нерастворимых в щелочах и кислотах фаз, которые отличаются относительно невысоким ТКЛР, в составе исследуемых композиций заложены соотношения фазообразующих оксидов, соответствующие стехиометрическому составу тиалита и муллита. Ведение основных оксидов осуществляли такими техническими продуктами как глинозем, магнезит, титановые белила, а также природным сырьем (курьяновским пирофиллитом, овручскими пирофиллитовыми сланцами и глиной марки Экстра ЗАО «Веско») и техногенным материалом (в частности отходом ферротитанового производства (ОПФТ)). В качестве интенсификатора спекания в массы вводили свинцовый глет. Расчетный химический состав исходных масс приведен в табл.1.

Лабораторные образцы изготавливали по технологии полусухого прессования. Для получения пресс-порошковой смеси сырьевых материалов измельчали путем совместного тонкого помола до остатка не более 1,5% на сите № 008. Из пресс-порошка влажностью 5% прессовали образцы цилиндрической формы диаметром 20 мм, а так же образцы длиной 50 мм и диаметром 3 мм для определения ТКЛР.

Обжиг осуществляли в лабораторной муфельной печи с выдержкой 1 ч при максимальной температуре 1200 °С. Для характеристики степени спекания образцов определяли их кажущуюся плотность, водопоглощение, общую усадку.

Химическая стойкость обожженных образцов по отношению к 20 % раствору хлористоводородной кислоты и 1N гидроокиси натрия при комнатной температуре определялась путем измельчения образцов с последующим фракционированным отбором зерен размером 2÷2,5 мм в количестве 20 г и выдержки в растворе кислоты в течение 48 ч с последующей промывкой водой до нейтральной реакции на лакмусе. Далее образцы подвергались сушке до постоянного веса, после чего определяли кислотостойкость материалов по потере веса в процентах. Щелочестойкость определяли аналогичным образом. Результаты исследований представлены в табл. 2. Методом оптической микроскопии исследованы структурные особенности полученной керамики. Микрофотоснимки (рис. 3), различных по составу образцов свидетельствуют о том, что поры в материалах преимущественно замкнутые.

Как видно из представленных в табл. 2 данных, керамические материалы (массы № 13 и № 14) характеризовались высоким уровнем спекания (водопоглощение 9,09÷11,22% против 14÷28% для остальных материалов). Исследование структуры образцов позволило установить, что материалы содержат закрытые поры с преимущественным размером 0,05÷0,15 мм и открытые поры размером 0,05÷0,1 мм.

Самое низкое термическое расширение (ТКЛР 400 °С = 3,62·10<sup>-6</sup> град<sup>-1</sup>) наблюдалось для образца, полученного на основе массы № 10, что позволяет предположить его повышенную термостойкость.

Максимальной щелочестойкостью (Щ = 99,99 %) отличаются образцы №№ 10, 12, 14, полученные с природных и технических исходных сырьевых материалов. Образцы №№ 9, 11, 13, в состав масс которых входил отход ОПФТ, характеризуются несколько пониженной щелочестойкостью (Щ = 98,28÷98,46 %). Максимальной кислотостойкостью характеризуется образец, полученный из массы № 11 (К = 99,99%). Самыми низкими показателями кислотостойкости характеризуются образцы на основе масс № 9, 10 (К = 95,92÷96,15%), что объясняется избыточным содержанием в массе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. табл. 2.).

Анализ прочности опытных образцов указывает на преимущество материалов, полученных из масс № 12 и

№ 13, что вполне логично, учитывая повышенное содержание оксида алюминия и не высокое значение Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Максимальной прочностью характеризуется образец № 13, что можно объяснить превращением глинозема в корунд, который существенно повышает прочность керамики.

С целью исследования влияния исходных сырьевых компонентов масс на формирование фазового состава разработанных материалов проведен рентгенофазовый анализ керамики с близким химическим составом (табл. 1), но разным шихтовым (табл.3). Для качественного определения фазового состава использовали метод рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-3М.

Результаты исследования фазового состава полученных материалов свидетельствуют о том, что вид и со-

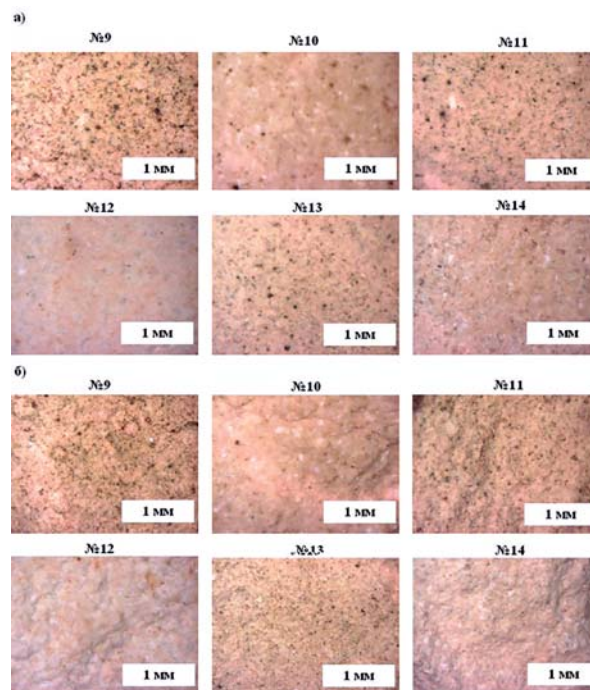


Рис. 1. Микрофотоснимки образцов, обожженных при температуре 1200 °С: а) поверхность, б) скол

Таблица 1.

Значения физических и эмпирических констант и основных параметров работоспособности

Шифр образцов	Химический состав, масс. %								
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	PbO
№9	36,13	30,89	25,43	2,61	0,16	0,12	0,02	3,09	1,55
№10	36,71	32,02	24,92	1,44	0,32	0,13	0,07	2,80	1,59
№11	35,86	30,70	27,82	0,84	0,13	0,02	0,02	3,08	1,53
№12	35,90	30,77	27,94	0,49	0,13	0,12	0,02	3,09	1,54
№13	36,32	31,12	25,42	0,75	0,32	0,88	0,88	2,75	1,56
№14	35,56	30,47	27,42	0,34	0,34	0,35	0,95	3,05	1,52

Таблица 2.

Эксплуатационные свойства полученных керамических материалов

Номер смеси	Водопоглощение W, %	Кажущаяся плотность ркаж, г/м <sup>3</sup>	Общая усадка L, %	Прочность на сжатие σсж, МПа	ТКЛР, α·10 <sup>-6</sup> , град <sup>-1</sup>		Химстойкость, нераств.остаток, %	
					100 °С	400 °С	20 % HCl	1N NaOH
9*	20,73	1892	6,8	22,97	4,75	6,62	95,92	98,44
10**	27,46	1724	3,65	24,19	2,52	3,62	96,15	99,99
11*	14,03	2124	9,85	42,62	3,63	6,05	99,99	98,46
12**	17,49	2205	12,48	48,11	4,75	6,24	99,01	99,99
13*	9,09	2548	12,13	70,51	2,74	5,12	98,61	98,28
14**	11,22	2394	13,38	42,31	3,19	5,31	98,90	99,99

\* образцы, полученные с использованием природного сырья и технических продуктов

\*\* образцы, полученные с использованием техногенных материалов

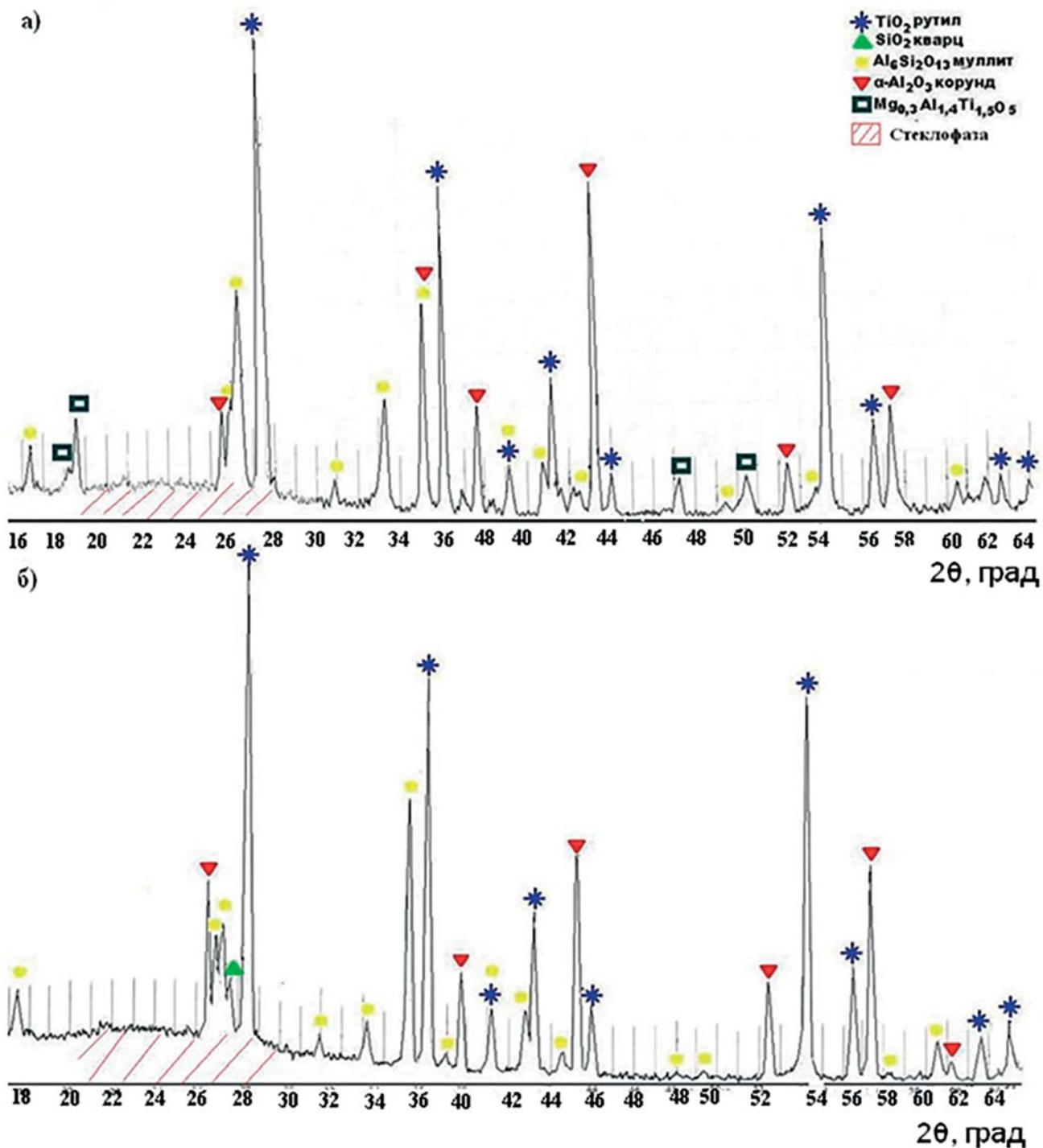


Рис. 2. Рентнограммы керамических материалов, обожженных при 1200 °С: а) образец №13, б) образец №14

став сырьевых компонентов масс является одним из определяющих факторов формирования фазового состава керамики. Методом РФА установлено, что, в составе образцов №№ 9, 10 присутствуют преимущественно кристаллические новообразования муллита ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ), кордиерита ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ) и твердые растворы тиалитового состава ( $\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{1,4}\text{Ti}_{1,5}\text{O}_5$ ) для образца № 9 и  $\text{Mg}_{0,6}\text{Al}_{0,8}\text{Ti}_{1,6}\text{O}_5$  для образца № 10). Наличие на рентнограммах рефлексов рутила, корунда и кварца свидетельствует о незавершенности процессов фазообразования. Кроме того, присутствие в продуктах обжига кристобалита может негативно отразиться на термостойкости и щелочестойкости керамики. Исследователи [6, 7] рассматривают твердый раствор  $\text{MgO}$  в  $\text{TiAl}_2\text{O}_5$  как стабилизированный тиалит. Наши исследования показали, что образование этого соединения в образце № 9 происходит при использовании в качестве основного компонента масс ОПФТ уже при 1200 °С, что позволяет значительно уменьшить энергоемкость обжига и снизить себестоимость керамических материалов. Следует отметить, что при обжиге массы № 10 с более высоким содержанием оксидов магния и железа в

материале дополнительно формируется кордиерит  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ , а также изменяется состав твердого раствора до  $\text{Mg}_{0,6}\text{Al}_{0,8}\text{Ti}_{1,6}\text{O}_5$ . Этот факт, вероятно, объясняет снижение ТКЛР и повышение кислото- и щелочестойкости материала. Можно предположить, что процесс образования тиалитовых твердых растворов интенсифицируется в присутствии  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , который вводится в массу с отходом ОПФТ и Овруцким пирофиллитом.

Отличие образцов № 11 и № 12 заключается в том, что в керамике, полученной из чистого природного сырья и технических продуктов, синтезируется муллит; при использовании отходов ОПФТ на рентнограмме зафиксированы рефлексы  $d/n = 0,4880; 0,4770; 0,1926; 0,1807$  нм, принадлежащие тиалитовому твердому раствору  $\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{1,4}\text{Ti}_{1,5}\text{O}_5$ , что подтверждает важную роль отхода ОПФТ при формировании тиалита в условиях низкотемпературного синтеза. Максимальные показатели химической устойчивости образцов №№ 11 и 12, вероятно, объясняются наличием в их составах фаз корунда, рутила, муллита и твердого раствора тиалитового состава, неразстворимых в кислотах и щелочах [4, 9]. Тот факт, что синтез

последнего соединения наблюдается лишь при обжиге массы, содержащей ОПФТ, свидетельствует о том, что наличие в составе отхода  $Fe_2O_3$  способствует стабилизации тиалита, который, как известно нестабилен в интервале  $900 \div 1200$  °С [1, 7]. Образование тиалитового твердого раствора, по-видимому, объясняет не только повышение химической стойкости, но и снижение ТКЛР образца № 11 по сравнению с № 12. На рис. 2, приведены рентгенограммы образцов №13 и №14, обладающих наибольшей степенью спекания, прочностью, химической устойчивостью, а также сравнительно низкими показателями ТКЛР.

В данном случае, как и ранее, твердый раствор образуется только в керамике на основе массы № 13, содержащей отход ОПФТ. Высокая химическая стойкость этого материала, а также низкие показатели ТКЛР обусловлены присутствием тиалитового твердого раствора  $Mg_{0,3}Al_{1,4}Ti_{1,5}O_5$  ( $d/n = 0,4883; 0,4776; 0,1922; 0,1805$  нм). Максимальные показатели прочности на сжатие этого материала, по-видимому, связаны с образованием в нем муллита ( $d/n = 0,5400; 0,3437; 0,3386; 0,2891; 0,2691; 0,2554; 0,2298; 0,2213; 0,2142; 0,1841; 0,1704; 0,1527$  нм), а также присутствием значительного количества непрореагировавшего корунда ( $d/n = 0,3484; 0,2554; 0,2385; 0,2092; 0,1744; 0,1605$  нм) и рутила ( $d/n = 0,3252; 0,2492; 0,2298; 0,2189; 0,2056; 0,1690; 0,1626; 0,1482; 0,1453$  нм). Отличительной особенностью рентгенограммы образца № 14, обладающего более высокими показателями кислото- и щелочестойкости, является повышение интенсивности рефлексов муллита.

В результате проведенных исследований разработаны массы для изготовления термически и химически стойкой керамики тиалитового состава при температуре

синтеза  $1200$  °С с выдержкой в течении часа, что значительно ниже по отношению к традиционной технологии получения такого рода материалов. Полученные материалы характеризуются комплексом высоких эксплуатационных свойств: прочностью на сжатие ( $\sigma_{сж} = 22 \div 70$  МПа щелочестокостью ( $ЩС = 98,28 \div 99,99$  %), кислотостойкостью ( $КС = 95,92 \div 99,99$  %) и ТКЛР ( $\alpha_{100-10-6} = 2,52 \div 4,75$ , град-1) и т.д., благодаря чему могут быть использованы для изготовления деталей насосов, перекачивающих агрессивные вещества, керамических фильтров химической аппаратуры. Высокая пористость керамического материала на основе массы № 10 позволяет предположить в частности возможность его использования в качестве фильтрующего элемента для очистки щелочных растворов.

Изучено влияние использования отхода производства ферротитана в составе керамических масс на свойства и фазовый состав керамики. Установлено, что высокие показатели кислото-, щелочестойкости керамики, полученной при  $1200$  °С на основе масс, содержащих эти отходы, обусловлены в значительной степени образованием твердого раствора со структурой тиалита при частичной замене ионов

$Al^{3+}$  на  $Mg^{2+}$  в присутствии  $Fe_2O_3$ . Это свидетельствует о целесообразности использования отходов ферротитанового производства для изготовления термически и химически стойкой тиалитсодержащей керамики. Применение отхода взамен дорогостоящих технических продуктов (глинозема и титановых белил) в составе керамических масс позволит не только снизить себестоимость изделий, но и будет способствовать оздоровлению экологической ситуации в промышленных регионах страны.

Таблица 3.

Шихтовой состав разработанных керамических масс

Состав	Шихтовой состав								
	ОПФТ	Титановый пигмент	Пиро-филлит Овруцкий	Пиро-филлит Курьяновский	Глуховецкий каолин	Глина Экстра ЗАО «Веско»	Технический глинозем	Магнезит технический обожженный	Свинцовый глет
№9	33,98	23,18	37,93	–	–	–	–	3,39	1,52
№10	–	30,55	20,65	–	21,52	–	23,04	2,71	1,53
№11	27,83	23,95	–	43,38	–	–	–	3,35	1,49
№12	–	28,50	–	43,32	–	–	22,34	3,35	1,49
№13	28,1	25	–	–	–	42,5	–	2,8	1,6
№14	–	29,7	–	–	–	45,4	20,2	3,1	1,5

**Литература:**

1. Волочко А.Т. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы / А.Т. Волочко, К.Б. Подболотов, Е.М. Дятлова. – Минск : Беларус. навука, 2013. – 385 с.
2. Kang H. Simultaneously rapid synthesis and consolidation of nanostructure  $Mg_{0,3}Al_{1,4}Ti_{1,5}O_5$  by High Frequency Induction Heating / [H. Kang, S. Du, J. Doh, J. Yoon] // Materials Letters. – 2014. – Vol. 10.– №3. – P. 529 – 533.
3. Lowim D. Effect of atmosphere on the thermal stability of aluminum titanate / D. Lowim // Physica B: Condensed Matter. – 2006. – PP. 385 – 386.
4. Строение системы  $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$  и ее значение для производства термически и химически стойкой керамики / [М. И. Рыщенко, Я. Н. Пятак, Е. Ю. Федоренко, М. Ю. Лисюткина, О. А. Бурик] // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – Т.3 (101). – С. 73–79.
5. Лисюткина, М.Ю. Некоторые аспекты строения системы  $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$  и ее значение для производства огнеупоров и технической керамики / [М.И. Рыщенко, Я.Н. Пятак, Е.Ю. Федоренко, М.Ю. Лисюткина,

- А.В. Шевцов] // Международная научно-техническая конференция «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности», 28-29 апреля 2015 г.: текст докл. – Харьков, 2015. – С. 39-40.
6. Baghizaden R. The influence of composition, cooling rate and atmosphere on the synthesis and thermal stability of aluminum tialite / R. Baghizaden, H. Rezaie, F. Golestani // Mater. Science and Engeneer. – 2009.– P. 157.
7. Kang H. Simultaneously rapid synthesis and consolidation of nanostructure  $Mg_{0,3}Al_{1,4}Ti_{1,5}O_5$  by High Frequency Induction Heating / H. Kang, S. Du, J. Doh, J. Yoon // Fectron. Mater. Lett. –2014. – Vol. 10.– №3. – P. 529 – 533.
8. Пат. № 5260116 Японии, МПК C04B35/478; F01N13/10. Керамические портативные прокладки / Х. Тошиуки, Х. Такаши, Х. Фумио; патентообладатель ООО NGK Insulators (Япония). – № 07/666621; заявл. 03/08/1991; опубл. 11.09.1993. – Бюл. №17. – 4с.
9. Бетехтин А. Г. Курс минералогии : учебное пособие / А. Г. Бетехтин. – М.: КДУ, 2007. – 721 с.