**Черняк Лев Павлович. Структура та властивості хімічно стійкої кераміки, синтезованої з використанням техногенної сировини : дис... д-ра техн. наук: 05.17.11 / Національний технічний ун-т "Харківський політехнічний ін-т". - Х., 2005.**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | **Черняк Л.П. Структура та властивості хімічно стійкої кераміки, синтезованої з використанням техногенної сировини. – Рукопис.**  Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків, 2005.  Дисертація присвячена розробці фізико-хімічних засад технології виробництва хімічно стійкої кераміки з підвищеними експлуатаційними властивостями (рівновисокою кислото- та лугостійкістю) з максимально можливим використанням техногенної сировини. На основі результатів системних досліджень сформульовані і науково обґрунтовані закономірності формування кристалізаційних структур, що забезпечують високу хімічну стійкість кераміки, в тому числі при швидкісних режимах випалу. Показано, що рівновисока кислото- і лугостійкість керамічних матеріалів можуть бути досягненні при формуванні кристалізаційних структур із мас на основі природної та техногенної сировини, хіміко-мінералогічний склад якої зумовлює фазові перетворення при випалюванні в системах CaO-SiO2-Al2O3, Fe2O3-SiO2-Al2O3, SiO2 - Al2O3 - Fe2O3 – CaO. Виявлено позитивний вплив анортиту, гематиту, корунду як фазових складників кристалізаційної структури кераміки на підвищення ступеню лугостійкості, запропоновано узагальнений коефіцієнт хімічної стійкості, що відображує фактори змін фазового складу та пористості.  Створені нові склади мас для виготовлення хімічно стійких керамічних плиток напівсухого пресування при швидкісному випалі та шамотованих мас для виробництва кераміки пластичного формування з рівновисокою кислото- та лугостійкістю. На основі запропонованих варіантних технологічних схем розроблені проектні рішення регіонального виробництва в Україні та СНД хімічно стійкої кераміки на основі комплексного використання техногенної та природної сировини. | |
| |  | | --- | | У результаті виконання дисертаційної роботи вирішено важливу науково-практичну проблему - створення керамічних матеріалів з рівновисокою кислото- і лугостійкістю, виявлено особливості процесів спікання і структуроутворення мас з природної та техногенної сировини, сформульовані і науково обґрунтовані закономірності формування кристалізаційних структур, що забезпечують високу хімічну стійкість кераміки, в тому числі при швидкісних режимах випалу. Внаслідок проведених системних досліджень зроблено такі висновки:   1. Доведено, що фазовий склад кераміки є основним фізико-хімічним фактором, що визначає хімічну стійкість матеріалу, при цьому виявляються суттєві особ-   ливості впливу фазового складу та пористості кераміки із глин відмінного хіміко-мінералогічного складу:  - кераміка з монтморилоніто-каолінітової глини завдяки відносно більшому розвитку гематиту наближається за кислото- та лугостійкістю до гідрослюдисто-каолінітової глини при меншому ступені мулітизації, майже вдвічі більших загальній і відкритій пористості та вмісті вільного кварцу;  - кераміка з полімінеральних глин при відсутності або незначній муліти-зації досягає рівної й більшої хімічної стійкості, ніж гідрослюдисто-каолінітова глина, завдяки формуванню кристалічних фаз анортиту, гематиту, частково шпінелі MgAl2O4, розподілених у розвиненій склофазі.  Ефект підвищення кислото- та лугостійкості кераміки на основі раціональних сумішей гідрослюдисто-каолінітових та полімінеральних глин пов'язаний з інтенсифікацією процесів спікання, збільшенням питомої частки закритих пор, кількості склофази та формуванням кристалічних комплексів муліт–анортит–шпінель MgAl2O4–кварц–кристобаліт–гематит, муліт–анортит–кварц – кристобаліт – гематит.  2. Доказано, що рівновисока хімічна стійкість керамічних матеріалів, може бути досягнута при формуванні кристалізаційних структур із мас на основі природної та техногенної сировини в системах CaO-SiO2-Al2O3, Fe2O3-SiO2-Al2O3, SiO2-Al2O3- Fe2O3–CaO. Виявлено позитивний вплив анортиту, гематиту, корунду на підвищення ступеню лугостійкості і запропоновано оцінювати хімічну стійкість кераміки за узагальненим коефіцієнтом, що враховує фактори змін її фазового складу і пористості.  3. Оцінено ефективність використання мінералізаторів для інтенсифікації спікання, фазових перетворень та підвищення хімічної стійкості кераміки при тривалому і швидкісних режимах випалу. При швидкісному випалі (45-55 хвилин при максимальній температурі 1040-10600С) мас на основі гідрослюдисто-каолінітових глин досягнуто кислотостійкість кераміки 89,3-98,7 мас. % (на 9,8-12,1% вище глини) і лугостійкість 66,7-87,8 мас. % (на 7,3-24,5% вище глини). По ефективності дії при швидкісному випалі кераміки мінералізатори розміщуються:  за приростом кислотостійкості  1%NaF > 4% MnO2 +0,5% NaF 4% CuO+0,5% NaF>4% CuO> 4% MnO2,  за приростом лугостійкості  4% MnO2 + 0,5% NaF> 4% CuO+ 0,5% NaF >4% CuO>1%NaF> 4% MnO2.  4. Запропоновано механізм дії мінералізаторів – в процесі спікання шляхом електронного обміну поміж продуктами руйнування ґраток основних породоутворюючих мінералів глини (каолініту і гідрослюди) та розкладу оксидів (марганцю, міді) підвищується ступень локалізації електронів на поверхні частинок та на контактних ділянках. Введення фторидів підвищує диспергацію глинистих частинок, їх питому поверхню і число контактів з відповідним збільшенням ступеню мулітоутворення, розвитком склофази, що містить елементи металів Mn+, Cu+, зменшенням відкритої пористості та питомої поверхні зіткнення з агресивним середовищем. Про- стежено ефект впливу мінералізаторів на інтенсифікацію спікання при швидкісних режимах випалу, анортитоутворення та підвищення хімічної стійкості кераміки із мас на основі сумішей глини та доменного шлаку, що відповідно вищевикладеному механізму пов'язано з інтенсифікацією фізико-хімічних процесів при збільшенні ступеню дефектності, руйнуванні та взаємодії породоутворюючих мінералів.  5. Визначено, що використання раціональних сумішей техногенної і природної сировини є ефективним засобом інтенсифікації процесів структуроутворення, спікання і підвищення властивостей кераміки, в тому числі хімічної стійкості.  Виявлено, що рівновисока кислото- (93-98 %) та лугостійкість (95-99 %) із мас на основі техногенної сировини з підвищеним вмістом оксидів заліза (червоний шлам, піритні недогарки) і глин, трепелу, опоки забезпечується формуванням при випалюванні кристалічних систем гематит-кварц-корунд (6:2:2), гематит-анортит-кварц (3:3:4), гематит-кварц (від 7:3 до 8:2) та склофази, насиченої оксидами заліза, кварцом, лужними та лужноземельними оксидами. При використанні шамотованих мас на основі таких сумішей підвищення лугостійкості кераміки навіть при відносно більшій відкритій пористості свідчить про превалююче значення виявлених особливостей фазового складу.  Кераміка із шамотованої маси на основі суміші червоного шламу і полімінеральної глини з загальним вмістом шламу 60 мас.% (35 мас. % Fe2O3) характеризується рівною з виробничою масою на основі гідрослюдисто-каолінітової глини кислотостійкістю 98,8 мас. % і значно більшою лугостійкістю 94,1 проти 69,8 мас. % завдяки формуванню кристалічної системи гематит-анортит-кварц з кількісним співвіднесенням 4: 3: 3.  Кераміка із шамотованої маси з високою концентрацією піритних недогарків 82,5-87,5 мас. % (58-62 мас. % Fe2O3) після випалу на 1250-13000С досягає кислотостійкості 95-99 мас. % і лугостійкості 93-98 мас. %, що визначається формуванням кристалічної системи гематит-корунд при співвіднесенні 7:3.  Кераміка із шамотованої маси з вмістом 40 мас.% відходів збагачення поліметалічної руди після випалу на 1200-12500С досягає кислотостійкості 96-97 мас. % і лугостійкості 97-98 мас. %, що пов'язується з розвитком кристалічної системи анортит-воластоніт-кварц-гематит.  6. Встановлено особливості процесів спікання, структуроутворення і ефект підвищення хімічної стійкості кераміки при введенні в склади мас комплексів техногенної сировини і мінералізаторів:  - показано, що наявність складної кристалічної системи анортит – муліт – гематит – -двокальцієвий силікат – кварц, розподіленої в склофазі, при комплексному використанні доменного шлаку та мінералізатора забезпечує при застосуванні швидкісних режимів випалу кислотостійкість 99,3 мас. % та лугостійкість 88,5 мас. % кераміки (відповідно на 13,3 та 25,1% вище виробів з глини);  визначено залежність хімічної стійкості кераміки від концентрації та диспе-  рсності граносієнітних відсівів, при введенні яких до маси досягається зміна якісного складу кристалічної фази, збільшення склофази за рахунок дифузії лужних і лужноземельних оксидів на межі контактів частинок відсівів і глини. Кераміка з найбільшим вмістом відсівів (70 мас. %) та їх тонкодисперсної частки (45 мас. %) відзначається розвитком анортиту в складній кристалічній системі анортит – муліт – гематит – кварц – кристобаліт, що забезпечує кислотостійкість 99,4 та лугостійкості 89,9 - 90,67 мас. % проти відповідно 98-99 та 70-71 мас. % для відомої виробничої маси на основі артемівської глини;  - відзначено, що розвиток складної кристалічної системи анортит – -двокальцієвий силікат – бредигіт – корунд – гематит – кварц, розподіленої в склофазі, зменшення відкритої пористості та питомої поверхні зіткнення з агресивним середовищем при комплексному використанні доменного шлаку і червоного шламу забезпечує рівновисоку кислото- та лугостійкість кераміки на рівні 97-98 мас. %;  - формування складної кристалічної системи гематит-плагіоклаз-піроксен (авгіт)-муліт-корунд-кварц, розподіленої у склофазі – з відповідною мінімізацією кількості відкритих пор та поверхні зіткнення з агресивним середовищем визначає рівновисоку на рівні 96-97,5 мас. % кислото- та лугостійкість кераміки із мас на основі сумішей глини, базальту та червоного шламу.  7. Розроблено технологічні принципи управління процесом структуроутворення кераміки з рівновисокою кислото- та лугостійкістю в процесі виробництва з максимально можливим використанням техногенної сировини:  - модульне формування структури шляхом введення до складів мас компонентів природного та техногенного походження, що відзначаються наявністю відповідних кристалічних фаз, утворених в процесі первинної високотемпературної обробки (вулканічної діяльності, плавки металів);  - двостадійність спрямованого фазоутворення: при випалюванні сумішей відходів промисловості та глини при їх кількісному співвідношенні від 3:2 до 4:1 на шамот і при випалюванні виробів з шамотованої маси на основі сумішей відходів і глин;  - гомогенізація мас з підвищеним ступенем дисперсності компонентів шляхом сполучення способів шлікерної підготовки та пластичного формування.  8. Розроблено нові склади мас, що забезпечують виробництво хімічно стійкої кераміки з рівновисокою кислото- та лугостійкістю:  - з використанням мінералізаторів, в тому числі 2-5 мас.% відходів феросплавного виробництва, при випалюванні плиток зменшеної масоємкості за швидкісними режимами на потоково-конвеєрних лініях в інтервалі максимальних температур 1040-10800С;  - шамотованих мас з вмістом до 60 мас.% техногенної сировини для виробництва за технологією пластичного формування та випалювання в інтервалі максимальних температур 1100-12500С.  Розроблені технологічні схеми передбачають можливість організації виробництва керамічних виробів із мас з максимальним використанням техногенної сировини безпосередньо на заводах, де вони утворюються та накопичуються, або з частковим використанням на діючих підприємствах будівельної кераміки, що визначає перспективу розвитку регіонального виробництва високоякісних хімічно стійких виробів з наближенням до джерел сировини та споживачів продукції.  9. Розроблені та впроваджені в проекти технологічні регламенти виробництва в Україні та СНД хімічно стійкої кераміки з підвищеними експлуатаційними властивостями з максимальним використанням техногенної сировини, розроблені ТУ У 26.2-32798982-536 : 2005 "Вироби керамічні хімічно стійкі", що вперше регламентують показники виробів з рівновисокою кислото- та лугостійкістю. Результати роботи по використання природної сировини і відходів промисловості як техногенної сировини в технології кераміки дозволяють комплексно вирішувати проблеми регіонального розвитку промисловості, сировинної бази та охорони довкілля, ефективного використання мінеральних ресурсів, практичного регулювання параметрів структури та експлуатаційних властивостей виробів, у тому числі хімічної стійкості. Прогнозний економічний ефект від організації виробництва 10 тис.т хімічно стійкої кераміки пластичного формування (цегли, плитки), 22 тис.т шамоту хімічно стійкого, 1500 тис.м2 плиток напівсухого пресування становить 10,8 млн.грн. на рік. | |