**Палієнко Олена Олексіївна. Особливості використання незбагачених каолінів у виробництві санітарних керамічних виробів : Дис... канд. наук: 05.17.11 – 2007**

|  |  |
| --- | --- |
|

|  |
| --- |
| **Палієнко О.О. Особливості використання незбагачених каолінів у виробництві санітарних керамічних виробів. – Рукопис.**Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", Київ, 2007.Дисертація присвячена визначенню особливостей кристалохімічної структури і властивостей поверхні незбагачених каолінов і розробки фарфорових мас на їх основі.Виявлено особливості структурної будови і властивостей поверхні каолініту, та послідовно показано їх вплив на гідрофільність, каталітичну активність, реологічні та структурно-механічні характеристики коагуляційної структури шлікерних мас.Простежено ефект підвищення міцності напівфабрикату після формування та сушки, інтенсифікації спікання в процесі випалу фарфорових мас.Створено нові склади мас та визначено технологічні параметри, що забезпечують інтенсифікацію виробництва санітарної кераміки з використанням незбагачених каолінів родовищ України як комплексної сировини полі- функціональної дії. |

 |
|

|  |
| --- |
| У результаті виконання дисертаційної роботи вирішено важливу науково-практичну задачу-розроблено спосіб інтенсифікації технології виробництва санітарних керамічних виробів шляхом використання незбагачених лужних каолінів ( на прикладі Дубрівського родовища) в якості комплексної сировини. Внаслідок проведення системних досліджень зроблено такі висновки:1. Встановлено, що за хіміко-мінералогічним складом дубрівский лужний каолін-сирець є сировиною поліфункціональної дії і містить в своєму складі(мас.%): каолініт 30-35, мікроклін 20-23, альбіт 2-2,5мас, мусковіт 2-3, кварц 38-42 та може бути використаний в якості основного компоненту маси для виробництва санітарних керамічних виробів. Його частки в базисі мають розмір 0,7-1,1 мкм, а по товщині 0,01-0,08 мкм.Ступінь структурної досконалості ( індекс впорядкованості по Д.Хінклі) невисокий як ірозраховано із співвідношення інтенсивностей II0 і III складає відповідно 1,0,проти 1,6 у просянівського та 1,5 у глухівецького каолінів.12У матеріалі з типової маси такої будови не зафіксовано. В їх структурі також є пакети глинистих частинок, але розташовуються вони або розрізнено, або за способом черепичного даху.Отримані дані дозволяють зробити висновок, що однією з причин підвищеної механічної міцності в абсолютно-сухому стані матеріалу з досліджуючих мас полягає в особливому «ланцюжковому» розташуванні пакетів глинистих частинок. Особливу роль при цьому відіграє тонкопластинчата будова зерен каолініту, що і сприяє їх тісному контакту в межах пакету та формуванню зміцнюючих зв'язків. Виявлена блокова будова дубрівського каолініту характеризується наявністю дислокацій які і зумовлюють формування додаткових зміцнюючих зв'язків. Останні руйнуються у момент виділення координаційно зв'язаної води при 300 0С, що супроводжується відповідним падінням міцності з 4,56 до 3,62 МПа. З метою підтвердження висунутого припущення були вивчені ІЧ – спектри дубрівського і просянівского каолініту, що містить в інтервалі частот 3200-3800 см-1 смуги поглинання (см-1): 3700, 3670, 3650, 3620.Перша з них зумовлена наявністю вільних (ОН)-груп, які знаходячись на поверхні каолініту (разом з «обірваними» зв'язками по краях частинок) і визначає його сорбційні властивості Порівняльний аналіз показав, що для дубрівского каолініту характерна більша інтенсивність смуги поглинання 3700 см-1 ( на 20%), ніж у просянівського, тобто кількість «вільних» гідроксилів у дубрівського каолініту більше.Виявлено особливості структури та фазового складу санітарного фарфору з маси оптимального складу з дубрівським каоліном (КД7) порівняно з (КТ) після випалу по типовому технологічному регламенту. За результатами електроно-мікроскопіческого аналізу встановлена схожість структури КД7та КТ по розвитку голчатого муліту (муліт-II). Але у КД7 голчатий муліт (в межах псевдоморфоз по польовому шпату), міститься у більшій кількості і представлений більшими кристалами розміром 0,7 мкм проти 0,1 мкм. Відмінність фазового складу санітарного фарфору з маси КД7та КТ підтверджено результатами рентгенівського кількісного аналізу. Вміст муліту відповідно складає 24% і 20%.Комплекс проведених досліджень, вказав, що процес спікання в першому випадку протікає більш інтенсивніше. Причиною більш повного спікання маси з дубрівським каоліном є по-перше те, що останній містить більше лугів порівняно з просянівським (відповідно-2,99 і 1,05 мас.%.), а по-друге недосконалість його структури є причиною формування порівняно більшої кількості аморфних продуктів, що обумовлює високу швидкість дифузії лужних іонів, і відповідно забезпечує сприятливіші умови для спікання.Вивчення технологічних властивостей розроблених мас вказало, що вони характеризуються підвищеною механічною міцністю в абсолютно-сухому стані (4,44 проти 2,68), для них характерно повне спікання при температурі 12500С (водопоглинання дорівнює нулю). Випалені вироби характеризувалися підвищеною порівняно з виробничою масою термічною стійкістю (кількість теплозмін 14 проти 2), що є однією з важливою експлуатаційною характеристикою санітарних керамічних виробів (табл.4).9Воларовичу () – 17,7 18,5 с-1,величина тиксотропного зміцнення (1,4 1,2), які забезпечують нормальне ведення технологічного процесу і отримання напівфабрикату із заданими механічними властивостями і структурою. Вказані критерії були прийняті за основу при порівнянні реологічних показників мас складу КД1-КД7, з типовою масою КТ.Наприклад, маса складу КД7 характеризується наявністю гістерезисних петель, направлених за годинниковою стрілкою, як і у випадку для типової КТ (рис. 2). Отже за рахунок зменшення колоїдно-дисперсної фракції тиксотропія маси КД7 знизилась, про що свідчить менша площа петель гістерезису та зміни значень реологічних характеристик мас. Пояснюється це наявністю пружних властивостей у коагуляційної структури маси складу КД7, що викликано пониженим вмістом глинистих матеріалів та інтенсивнішим руйнуванням структурного каркаса маси складу КД7 в порівнянні з типовою масою КТ.(а) (б)Рис.2 Залежність ефективної в'язкості і швидкості деформації від напруги зсуву – для мас КТ (а) і КД7 ( б) (ряд 1 – руйнування структури; ряд 2 – відновлення структури)Оптимізація реологічних характеристик досліджувальних мас без погіршення литтьових та фільтраційних властивостей здійснювалась шляхом впливу на первину коагуляційну структуру шлікеру на початковому етапі структуроутворення додатком комбінацій наступних речовин: (сода+рідке скло+танін, сода+рідке скло+вуглелужний реагент, сода+рідке скло+метакрил-14 (співполімер метакрилової кислоти і метакриламіда).Визначення оптимального вмісту розріджувачів проводилась з використанням методу математичного планування експерименту.10Математична обробка отриманих результатів дозволила встановити оптимальну комбінацію додатків.Наприклад, для складу маси КД7, який був обраний в якості оптимального найбільш ефективне введення додатку в такій комбінації : сода-0,07 мас.%+рідке скло-0,15мас.%+метакрил-14-0,01мас.%, що сприяє зниженню, Рк2з 5,0 до 4,1Па , m\* з 0,27 до 0,23,Пас, з 18,5 до18,1с-1та з 1,25 до 1,2а)б)Рис.3 Ізопараметричні діаграми зміни показників: опіру осаду фільтрації (а), фільтрувальності (б) для маси складу КД7 в залежності від витрати метакрила-14 при варіюванні вмісту соди і рідкого скла.11Застосування реологічних критеріїв та керованого впливу за допомогою роздріжувачів дозволило оптимізувати склади мас з використанням каоліну- сирцю. Розроблені склади відповідають критеріям якості, визначених для типової маси (рис.3).**У п’ятому розділі**розглянуті особливості формування конденсаційної структури кераміки із мас на основі каоліну-сирцю в процесі сушки та випалу. Встановлено, що розроблені маси мають значно вищу, порівняно з типовою, межу міцності при вигині ( у випадку КД7 4,44 проти 2,68 МПа), що сприяє зниженню браку після підв’ялки і транспортуванні, а також при подальших до випалу операціях. З метою вивчення обставин, що приводять до збільшення міцності була дослідження її зміна для мас КД7 та КТ, після обробки при температурах в інтервалі 20-550 0С (табл.3).Таблиця 3Межа міцності при згині (МПа) мас КТ та КД7 після термообробкиОтримані дані свідчать про те (табл.3) ,що в повітряно-сухому стані міцність при вигині маси КД7 вища на 39%,ніж у маси КТ. Показано, що міцність матеріалів з маси КД7 досягає максимуму при 150-2000С (4,56 МПа), після чого зменшується до 3,62 МПа (300 0С), а потім знову зростає до 4,83 МПа (550 0С). У випадку маси КТ фіксується монотонне зростання міцності з 2,68 до 3,91 МПа. Для з’ясування причини такого явища було проведене електронно-мікроскопічне дослідження структури (текстури) відлитих матеріалів з мас КД7 і КТ. Встановлено, що для маси з дубріським каоліном характерна наявність тісно стислих пакетів глинистих частинок, товщиною 1-5 мкм, які розташовуються орієнтовано, утворюючи агрегати у вигляді ланцюжків (рис.4).(а) (б) |

 |