

Перша реакція переважає при температурі газового потоку в інтервалі 880 - 1000 °С. Починаючи з 1100 °С внесок реакції стає істотним і спостерігається небажане утворення NO.

Таким чином, процес відновлення дуже чутливий до температури і найбільш ефективний в досить вузькому температурному інтервалі 970 ± 50 °С. Експериментальні дані наочно демонструють зв'язок селективності процесу зі зміною температури. Додавка водню знижує нижню температурну межу, і таким чином значно розширюється дозволений температурний інтервал. При мольному відношенні $H_2: NH_3 = 2:1$ відновлення оксидів азоту відбувається досить швидко при температурі близько 700 °С.

Витрати природного газу є однією з найбільших проблем виробництва аміаку. Близько 50% природного газу у виробництві аміаку спалюється на стадії конверсії метану для забезпечення необхідної температури процесу. При цьому ефективність при розігріванні каталізатора таким способом знижується за рахунок низької теплопередачі газу.

Крім того у теперішній час технологічні процеси хімічних виробництв, що застосовують каталізатори, мають істотний недолік. Він полягає в розсіюванні тепла, призначеного для досягнення певної температури, по всьому середовищу, в той час як перетворення відбуваються тільки на поверхні каталізатора (розділу фаз).

Реальним рішенням цих проблем є застосування електропровідних каталізаторів.

На відміну від своїх аналогів електропровідні каталізатори дозволяють проводити процеси при максимальному перетворенні речовин, без зниження швидкості реакції, з меншими витратами енергії.

Застосування цього каталізатору, робить абсолютно нове вирішення проблеми енергозбереження, раціонального використання природних ресурсів та охорони навколишнього середовища. Це можливо завдяки тому, що енергія спрямована не на досягнення певної температури у всій середовищі (у всій фазі), а на поверхню розділу фаз (поверхня каталізатора) і досягається завдяки нагріванню каталізатора, за рахунок пропускання через нього електричного струму.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК TiO_2 , CeO_2 , Cr_2O_3 НА СВОЙСТВА ТЕРМОСТОЙКОЙ КЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННОЙ В СИСТЕМЕ $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$

Шиманская А.Н. к.т.н., ассистент, Никадон Е.М.

Белорусский государственный технологический университет (БГТУ), г. Минск

Как известно, в системе $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ образуются три малорасширяющиеся кристаллические фазы: эвкрипит ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), сподумен ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) и петалит ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$) [1, 2]. Однако для технологии керамики наибольший интерес представляет сподумен, поскольку сподуменная керамика характеризуется высокой термостойкостью, например, выдерживает охлаждение в проточной воде после нагревания до 1100 °С.

Целью настоящего исследования является разработка составов термостойких материалов на основе системы $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$, обладающих требуемым комплексом физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик. В качестве сырьевых материалов использовалась огнеупорная глина, каолин, карбонат лития и песок кварцевый. Пределы содержания компонентов подбирались таким образом, чтобы соотношение оксидов Li_2O , Al_2O_3 и SiO_2 соответствовало области кристаллизации сподумена. Для обеспечения стабильных значений ТКЛР литийалюмосиликатных керамических материалов, а также образования максимального количества сподумена использовались добавки оксидов титана (IV), хрома (III) и церия (IV), которые вводились в количестве 1,5 и 3,0 мас.% сверх 100 %.

Образцы термостойкой керамики изготавливались по технологии полусухого прессования со шликерной подготовкой массы. Предварительно подготовленные и отдозированные весовым способом согласно рецепту компоненты подвергались совместному мокрому помолу в шаровой мельнице Speedy-1 (Италия) в течение 20 мин до остатка на контрольном сите № 0063 в количестве не более 1–2 мас.%. Соотношение масс материалов, мелющих тел и воды составляло 1:1,2:0,8. Пресс-порошок готовился путем обезвоживания полученной глинистой суспензии в сушильном шкафу марки SNOL

58/350 (Литва) при температурі 100 ± 5 °С, измельчения с последующим увлажнением до влажности $6 \pm 0,5$ мас.% и гранулированием через сито № 1. Полученный порошок ($W = 6-7$ мас.%) вылеживался в течение 3 сут. в закрытой таре с целью усреднения влажности. Образцы формовались методом полусухого прессования в виде плиток ($50 \times 50 \times 5$) мм на лабораторном прессе GTGabTecSRL (Италия) при давлении 8–12 МПа. Сушка полуфабриката проводилась в сушильном шкафу при температуре 100 ± 5 °С. Обжиг образцов производился в электрической лабораторной печи SNOL 1,6,2,5.1/13,5-Y1 (Литва) при $(1175-1250) \pm 10$ °С с выдержкой при максимальной температуре – 1 ч. Скорость подъема температуры составляла 250 °С/ч.

Экспериментальное исследование включало определение кажущейся плотности и водопоглощения методом насыщения и гидростатического взвешивания (ГОСТ 2409–2014), ТКЛР (ГОСТ 27180–2001), механической прочности при изгибе (ГОСТ 8462–85). Термостойкость определялась последовательным нагреванием и охлаждением испытываемых изделий согласно ТУ РБ 02071837-002-96. Микроструктура образцов исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM–5610 LV с системой химического анализа EDX JED–2201 JEOL (Япония). Для определения вида и состава кристаллических фаз использовался рентгеновский метод исследования с помощью дифрактомера ДРОН-2.

Как видно из таблицы, с увеличением температуры обжига происходит закономерное снижение значений водопоглощения, открытой пористости и соответственно повышение кажущейся плотности материалов, связанное с интенсификацией процесса спекания. Проведенные исследования показали, что наиболее эффективными минерализаторами являются диоксид церия, вводимый в количестве 1,5 и 3,0 мас.% сверх 100 %, а также оксид хрома (III) – 3,0 мас.%. Максимальные значения механической прочности при изгибе наблюдаются у образцов термостойкой керамики 7 состава.

Таблица – Физико-химические свойства опытных образцов

Шифр состава	Вид используемой добавки / количество, мас.%	Свойства образцов при температуре обжига, °С											
		водопоглощение, %				кажущаяся плотность, кг/м ³				механическая прочность при изгибе, МПа			
		1175	1200	1225	1250	1175	1200	1225	1250	1175	1200	1225	1250
1	–	21,6	21,5	21,2	20,3	1509	1500	1510	1560	133,1	152,6	120,2	134,5
2	TiO ₂ / 1,5	21,5	21,2	21,1	20,4	1547	1510	1574	1578	98,2	176,4	140,1	140,8
3	TiO ₂ / 3,0	19,2	21,4	21,3	21,2	1551	1530	1598	1583	126,1	195,7	141,6	142,6
4	CeO ₂ / 1,5	19,4	18,0	16,8	16,0	1631	1630	1647	1698	134,4	189,7	136,0	144,8
5	CeO ₂ / 3,0	22,7	18,7	17,3	17,0	1622	1625	1651	1698	128,3	192,2	135,4	143,9
6	Cr ₂ O ₃ / 1,5	18,7	22,7	20,5	19,9	1543	1520	1553	1555	121,6	190,4	117,2	144,9
7	Cr ₂ O ₃ / 3,0	21,6	18,5	18,0	18,0	1610	1600	1626	1639	145,4	208,5	140,6	167,1

Выявлено, что оптимальными значениями ТКЛР, стабильными в температурном интервале обжига – 1175–1250 °С, обладают образцы с добавками диоксида титана – 1,5 и 3,0 мас.%.

Образцы литийалюмосиликатной керамики составов 1, 3, 5, 7 выдержали 50 термоциклов (15–800) °С без появления дефектов.

Рентгенофазовый анализ показал наличие таких кристаллических фаз, как β-сподумен (LiAlSi₃O₈), алюмосиликат лития (Li₂Al₂Si₃O₁₀), β-кварц (β-SiO₂), а также кристаллов Cr₂O₃, TiO₂ и CeO в зависимости от используемой добавки. Причем количество β-сподумена возрастает с повышением температуры за счет перекристаллизации алюмосиликата лития Li₂Al₂Si₃O₁₀.

Следует отметить, что добавка диоксида титана, в отличие от оксида хрома (III) и диоксида церия, способствует полной перекристаллизации Li₂Al₂Si₃O₁₀, рентгенофазовый

анализ выявил наличие только β -сподумена при 1225–1250 °С.

Микроструктура материала имеет вид спекшегося стеклокристаллического массива без четко выраженных границ зерен и характеризуется присутствием значительного количества пор различной конфигурации, размер которых составляет от 10 до 50 мкм. Установлено, что при введении добавок диоксидов церия и титана, а также оксида хрома (III) наблюдается уменьшение размера пор в синтезированных материалах. Таким образом, в проведенных экспериментальных исследованиях показана эффективность применения добавки диоксида титана в количестве 3,0 мас. % сверх 100 % для получения термостойкого материала со стабильными значениями ТКЛР.

Литература

1. Бобкова Н. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. – Минск: Выш. шк., 2007. – 301 с.
2. Суздальцев Е.И., Ермолаев А.С. Литийалюмосиликатная система. Формирование кристаллических соединений и их свойства. Часть II // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – № 11–12. – С. 19–22.

НЕФРИТТОВАННЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ САНИТАРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Левицкий И.А., д.т.н., профессор; Подгорнов Д.С.

Белорусский государственный технологический университет

Целью исследований является разработка ресурсосберегающих составов цирконсодержащих нефриттованных глазурей для санитарных керамических изделий однократного обжига.

Для синтеза глазурей выбрана композиция исходных материалов, в которой переменными компонентами являлись следующие составляющие, %¹: кварцевый песок марки ВС-030-1 (Республика Беларусь), вводимый в количестве 5,0–17,5; мел марки ММС-2 (Россия) – 15–25; пегматит FS-700 (Россия) – 32,5–45,0 с шагом варьирования 2 %. Постоянными составляющими композиций являлись глина огнеупорная «Веско-Гранитик», тальк марки МТ 10-99К МИТОЛ, волластонитовый концентрат KRMP 605982, циркобит марки МО и каолин просяновский марки КН-83. Постоянные составляющие вводились в количестве 30 %.

Глазурные суспензии готовились мокрым помолом составляющих до остатка на сите №0056 в количестве не более 0,5–0,7 % при влагосодержании 45 – 47 %. Плотность глазурной суспензии составляла $(1,2–1,4) \cdot 10^3$ кг/м³. Глазурные суспензии наносились на поверхность высушенного до влажности не более 2% полуфабриката изделий методом полива. Обжиг образцов производился в туннельной газопламенной производственной туннельной печи «SACMI» (Италия) при температуре 1200 ± 10 °С в течение 24 ч.

Покрyтия синтезированных глазурей характеризовались равномерным слоем с высоким качеством разлива, растекания, блеска и белизны. Дефекты глазури отсутствовали.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), исследованный с применением электронного dilatометра типа DIL 402PC фирмы «NETZCH» (Германия), составил $(58,4–63,7) \cdot 10^{-7}$ К⁻¹ при значении ТКЛР керамической основы $57,6 \cdot 10^{-7}$ К⁻¹. Значения ТКЛР покрытий закономерно возрастали с повышением содержания глазурной шихте пегматита, введенного взамен кварцевого песка и мела, что обусловлено повышением содержания оксидов щелочных металлов (K₂O и Na₂O), вносимых данным сырьевым материалом.

¹ - здесь и далее по тексту приведено массовое содержание, (мас.%)