

666  
Г25

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 666.5:666.3-134.2

**Гвоздева Наталья Александровна**

**ПОЛУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИ СТОЙКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ  
СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

05.17.11 – Технология силикатных  
и тугоплавких неметаллических материалов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Минск 2005

+

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет»

Научный руководитель

доктор технических наук,  
профессор Пищ Иван Владимирович  
(учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», кафедра технологии стекла и керамики)

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,  
профессор Яглов Валерий Николаевич  
(учреждение образования «Белорусский национальный технический университет», кафедра химии, заведующий);  
кандидат технических наук,  
доцент Заяц Наталья Ивановна (учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», кафедра физико-химических методов сертификации продукции)

Оппонирующая организация

Научно-исследовательское республиканское унитарное предприятие «НИИСМ»

Защита состоится 4 мая 2005 г. в 14<sup>30</sup> часов в аудитории 240, корпус 4 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.03 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет», 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, тел. 227-43-08.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан « 28 » марта 2005 г.

Ученый секретарь  
совета по защите диссертаций  
кандидат технических наук, доцент



С.А. Гайлевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

*Актуальность темы диссертации.* Широкое применение химически стойких керамических материалов в различных отраслях промышленности требует дальнейшего повышения качества, совершенствования технологии и расширения ассортимента этих изделий, вовлечения новых видов сырья и техногенных отходов.

В настоящее время в Республике Беларусь производство химически стойких керамических материалов отсутствует. Потребность предприятий республики в данном виде изделий удовлетворяется в основном за счет их импорта из России и других стран СНГ. Учитывая большую потребность предприятий республики в указанных материалах, остро стоит вопрос о разработке составов и технологии получения таких изделий в Республике Беларусь, используя при этом дешевое местное сырье и отходы производства. Необходимо отметить, что согласно экспертным оценкам запасы тугоплавких глин в Беларуси составляют 54,7 млн.т., каолинов—1714 тыс.т., количество гранитных отсеков — 162500 м<sup>3</sup>/год. Однако особенности химического и минералогического состава алюмосиликатного сырья Республики Беларусь не позволяют однозначно оценить возможность получения на его основе качественных химически стойких керамических материалов без дополнительных исследований.

В этой связи актуальной задачей является изучение возможности получения химически стойкой керамики на основе местных тугоплавких глин, природных каолинов РБ и гранитных отсеков, выявление особенностей формирования структуры и текстуры таких материалов, исследование зависимости физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик керамических изделий от природы вводимых компонентов, а также определение химической стойкости при взаимодействии синтезированных материалов с растворами минеральных кислот и щелочей различной концентрации.

Внедрение разработанных составов может успешно реализовываться на предприятиях, производящих керамические материалы, и решить вопрос импортозамещения.

*Связь работы с научными программами, темами.* Тема диссертационной работы соответствует научному направлению кафедры и выполнялась в рамках программы «Разработка научных основ синтеза и изучение свойств неорганических материалов и дисперсных систем» (ГПОФИ «Вещество-2»):

1. «Разработка научных основ регулирования химической стойкости керамических материалов из сырья РБ» (ГБ 99-035), № ГР 19991131. Сроки выполнения 01.01.1999—31.12.2001.

2. «Синтез химически стойких керамических материалов, исследование их антикоррозионных свойств» (ГБ 21-093), № ГР-20011606. Сроки выполнения 01.01.2001.—31.12.2003.

**БІБЛІЯТЭК**  
Беларускага дзяржаўнага  
навуковага ўніверсітэта

687ар

**Цель и задачи исследования.** Целью настоящей диссертационной работы является разработка составов масс и технологии получения химически стойкой керамики с использованием сырья Республики Беларусь, установление возможности частичной и полной замены высококачественного, импортируемого дорогостоящего сырья на местные сырьевые материалы; установление закономерностей изменения химической стойкости керамических изделий в зависимости от химико-минералогического состава тугоплавких глин Республики Беларусь и гранитных отсевов РУПП «Гранит»; разработка способов регулирования процессов фазо- и структурообразования, свойств синтезированных материалов и технологических параметров производства химически стойкой керамики. При реализации поставленной цели решались следующие задачи:

- проведение аналитического обзора патентной и информационной литературы в области синтеза и исследования химической стойкости керамических материалов, обобщение промышленного опыта их производства;
- исследование химической стойкости и других физико-химических свойств образцов, синтезированных на основе глин белорусских месторождений различного химико-минералогического состава и гранитных отсевов в зависимости от температурно-временных параметров обжига;
- выбор исходных сырьевых материалов и системы для исследования;
- синтез исходного керамического материала, выбранного на основе данных литературы, и проектирование экспериментальной области составов с использованием глины месторождения «Ново-Райское», полевошпатового сырья и гранитных отсевов методом симплекс решетчатого планирования эксперимента;
- выявление общих закономерностей и особенностей формирования структуры и фазового состава синтезированных материалов на основе огнеупорной и тугоплавких местных глин с использованием гранитных отсевов при производстве химически стойких керамических материалов;
- изучение химической стойкости керамических материалов, отличающихся химическим и фазовым составом, при их взаимодействии с минеральными кислотами ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ ) и щелочами ( $NaOH$ ,  $KOH$ ) различной концентрации;
- определение зависимостей свойств синтезируемых химически стойких керамических материалов от основных технологических параметров и способов формования;
- оптимизация полученных результатов и разработка технологии производства химически стойких материалов на основе оптимальных составов керамических масс, анализ и обобщение полученных результатов;

**Объект и предмет исследования.**

Объектом исследования являются химически стойкие керамические материалы, синтезированные на основе алюмосиликатного сырья Республики Беларусь. Предметом исследований являются сырьевые материалы: огнеупорная глина месторождения «Ново-Райское» (ДНПК) (Украина) и тугоплавкие глины белорусских месторождений «Туровское» и «Городок», каолин «Ситница», полевошпатовое сырье месторождения Вишневогорское (Россия), гранитные отсевы РУПП «Гранит» (Республика Беларусь), шихтовые составы, технологические



процессы производства, структура, физико-химические свойства химически стойкой керамики.

**Методология и методы проведенного исследования.** В основу работы положено исследование особенностей структуро- и фазообразования в процессе обжига опытных образцов; изучение физико-химических свойств синтезированных материалов во взаимосвязи с химическим и минералогическим составом исходных компонентов; выбор сырьевых материалов для керамических масс; оптимизация их составов; разработка технологии производства химически стойких керамических материалов.

В работе использованы современные методы исследований (дифференциально-термический, рентгенофазовый анализы, ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, оснащенная системой микрозондового химического анализа), проведен расчет энергии активации процесса дегидратации исследуемых глин. Выполнены математическое планирование эксперимента и статистическая обработка данных с привлечением прикладных компьютерных программ.

**Научная новизна и значимость полученных результатов.** С помощью комплекса физико-химических методов исследования проведено изучение взаимосвязи «химико-минералогический состав исходных компонентов – температурно-временные параметры обжига – структура – физико-химические свойства» химически стойких керамических материалов, впервые синтезированных на основе алюмосиликатного сырья Республики Беларусь различного химико-минералогического состава, с обеспечением требуемых эксплуатационных свойств.

Разработаны способы направленного регулирования процессов спекания, структуро- и фазообразования химически стойкой керамики путем введения в состав масс гранитных отсеков и сочетания глин различного химико-минералогического состава.

Разработаны температурно-временные параметры обжига и установлены количественные соотношения оксидов  $RO/R_2O=0,5-0,85$ ,  $Fe_2O_3/R_2O=0,4-0,85$ ,  $Al_2O_3/SiO_2=0,24-0,5$  и суммы  $(R_2O+RO+Fe_2O_3(FeO))^*=7,0-13,5\%$ , обеспечивающие образование плотносспекшейся структуры черепка, армированного химически стойкими кристаллическими фазами: муллитом совершенной структуры, анортитом и остаточным кварцем, присутствие которых придает материалу высокие физико-химические свойства.

Выявлено положительное влияние ионов железа на образование в расплаве структурных группировок  $[SiO_4]$ ,  $[AlO_4]$  и  $[AlO_6]$ , обуславливающих формирование муллита более совершенной структуры, обеспечивающего повышение химической стойкости материала.

Установлена взаимосвязь химической стойкости керамических материалов с их фазовым составом, температурно-временными параметрами их обработки минеральными кислотами ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ ) и щелочами ( $NaOH$ ,  $KOH$ ) различной

---

\*здесь и далее по тексту  $R_2O=(Na_2O+K_2O)$ ,  $RO=(CaO+MgO)$

концентрации.

Разработаны новые составы керамических масс и технология получения химически стойкой керамики на основе алюмосиликатного сырья Республики Беларусь.

**Практическая значимость полученных результатов.** Разработаны составы масс и ресурсосберегающая технология получения химически стойкой керамики с использованием алюмосиликатного сырья Республики Беларусь различного химико-минералогического состава.

Полученные результаты диссертационной работы имеют практическую значимость для современного материаловедения и могут быть успешно использованы при организации производства химически стойкой керамики на предприятиях, производящих керамические материалы. Внедрение разработанных составов химически стойких керамических материалов позволит сократить или полностью отказаться от импорта аналогичных видов изделий из стран СНГ.

Установленные закономерности изменения свойств разработанных керамических материалов могут служить основой при разработке и корректировке составов и технологических режимов производства химически стойкой керамики при использовании глинистого сырья различного химико-минералогического состава.

Реализация полученной разработки в промышленности обеспечит получение экономического эффекта за счет использования местного алюмосиликатного сырья. Ожидаемый экономический эффект при производстве кислотостойких керамических плиток в количестве 100000 м<sup>2</sup>/год составит 25000 долларов США.

***Основные положения диссертационной работы, выносимые на защиту.***

1. Результаты исследования взаимосвязи химико-минералогического состава исходных компонентов и температурно-временных параметров обжига с химической стойкостью и другими физико-химическими свойствами синтезированных на их основе материалов.

2. Механизм и особенности процессов структуро-и фазообразования в керамических материалах, полученных на основе алюмосиликатного сырья различного химико-минералогического состава.

3. Зависимость химической стойкости синтезированных керамических материалов от их фазового состава, концентрации минеральных кислот (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>) и щелочей (NaOH, KOH) и температурно-временных параметров их обработки.

4. Разработанные составы масс на основе алюмосиликатного сырья различного химико-минералогического состава и технология производства керамических материалов, обладающих высокими эксплуатационными свойствами

**Личный вклад соискателя.** Диссертация представляет собой самостоятельный труд соискателя. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, планировании эксперимента и его проведении, анализе и обобщении полученных результатов, подготовке публикаций и научных докладов.

дов. Вклад соавторов совместных публикаций состоит в обсуждении результатов исследования.

Автором проведены экспериментальные работы по изучению взаимосвязи химико-минералогического состава глин и химической стойкости синтезированных материалов; по исследованию взаимосвязи структурных и фазовых превращений, происходящих при синтезе керамических масс, с их основными свойствами; по выявлению закономерностей разрушения образцов разработанных составов в зависимости от концентрации минеральных кислот ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ ), щелочей ( $NaOH$ ,  $KOH$ ) и температурно-временных параметров их воздействия; по математической обработке и интерпретации эксперимента; анализу и обобщению полученных результатов; опытно-промышленная апробация в условиях предприятий.

**Апробация результатов диссертации.** Результаты исследований, полученные при выполнении диссертационной работы, докладывались на ежегодных научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава Белорусского государственного технологического университета, 1999–2004 г.г.; международной научно-технической конференции «Разработка импортозамещающих технологий в химической промышленности», г. Минск, 1999 г.; V Республиканской научной конференции студентов, магистрантов, аспирантов, г. Гродно, 2000 г.; IV Международной научно-технической конференции «Ресурсосберегающие экотехнологии: возобновление и экономия энергии, сырья и материалов», г. Гродно, 2000 г.; международной научно-технической конференции «Новые технологии рециклинга вторичных ресурсов», г. Минск, 2001г.; международной научно-технической конференции «Создание и применение высокоэффективных наукоемких ресурсосберегающих технологий, машин и комплексов», г. Могилев, 2001 г.; международной научно-технической конференции «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии» г. Гродно, 2002г.; международной научно-технической конференции «Современные технологии, материалы и оборудование», г. Могилев, 2002 г.; международной научно-технической конференции «Прогрессивные технологии, технологические процессы и оборудование», г. Могилев, 2003г.; международной научно-технической конференции «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов», г. Минск, 2003 г.

**Опубликованность результатов.** Основные положения диссертационной работы отражены в 10 публикациях, в том числе в 4 статьях в научных журналах, 2 тезисах, 4 материалах научно-технических конференций. Получено положительное решение о выдаче патента по заявке «Кислотостойкая керамическая масса» (приоритет № а20010901 от 26.10.2001) и подана заявка на предполагаемое изобретение «Химически стойкая керамическая масса» (приоритет № а20020906 от 15.11.2002). Общий объем опубликованных материалов составляет 30 страниц.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, обзора литературы, главы, посвященной методике эксперимента и методам исследования, трех глав экспериментальных исследований, заключения, списка литературных источников и приложений. Объем диссертации составляет 192 страниц машинописного текста. Работа

содержит 36 рисунков, 19 таблиц и 9 приложений. Список литературных источников включает 172 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении и общей характеристике работы дана оценка современного состояния проблемы, обоснована актуальность исследований, сформулирована цель работы, показана научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

В первой главе представлен обзор литературы в области получения химически стойких керамических материалов, в котором рассмотрены механизмы химической коррозии керамики, возможность использования различных сырьевых компонентов в ее производстве, в том числе и отходов камнедробления различных месторождений. Изложены результаты экспериментальных и теоретических исследований керамических материалов, устойчивых к действию минеральных кислот и щелочей, указаны пути регулирования процессов спекания и фазообразования в керамических массах.

Анализ литературных данных показал, что качество химически стойких керамических материалов определяется химико-минералогическим составом исходного сырья, условиями синтеза.

Отмечается возможность получения качественных химически стойких керамических материалов с использованием в составах масс базальтов, гранитов, диабазов различных месторождений, а также отходов камнедробления этих пород.

В настоящее время требуют уточнения вопросы влияния фазового состава на химические свойства керамических материалов, так как ряд авторов (В.Ф.Павлов, Р.К.Кордонская и др.) указывают на превалирующее влияние кристаллических фаз на их химическую устойчивость, при этом не уделяют достаточного внимания стекловидной фазе.

В основном литературные данные о химической устойчивости керамических материалов носят оценочный и общий характер. Недостаточность экспериментальных данных и результатов теоретических исследований не позволяют построить теорию химической коррозии керамических материалов.

В литературе отсутствуют сведения о возможности производства химически стойких керамических материалов на основе полиминерального сырья Республики Беларусь. Особенности химико-минералогического состава этого сырья требуют дополнительного изучения для определения возможности получения на их основе качественной химически стойкой керамики. На основании анализа литературных источников поставлены задачи и определены основные направления диссертационной работы.

Во второй главе описана методика проведения экспериментальных исследований, реализация которых осуществлена с использованием метода математического планирования эксперимента по симплекс решетчатым планам Г.Шеффе и применением методов математической статистики для обработки данных эксперимента.



Определение физико-химических свойств (кажущейся, истинной плотности, открытой, закрытой и общей пористости, водопоглощения, воздушной и огневой усадки, механической прочности при сжатии и изгибе, кислотостойкости, щелочестойкости) осуществлено по стандартным методикам.

Рентгенофазовый анализ выполнялся на дифрактометре ДРОН-3 (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ), дифференциально-термический анализ – на дериватографе OD-103 (OD-108 и O-1500D) фирмы “MOM” (Венгрия), ИК спектроскопические исследования – на спектрофотометре Specord –75-IR. Микроструктура и химический (атомный) состав образцов исследовался с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония).

В третьей главе проведен анализ имеющегося в республике полиминерального сырья и выбрано наиболее перспективное для получения химически стойких керамических материалов – глины месторождений «Городок» и «Туровское». Глины исследуемых месторождений являются тугоплавкими, среднedisперсными, полуокислыми, среднетемпературного спекания. Глина «Туровская» относится к группе каолинито-гидрослюдистых, а «Городок» – каолинито-монтмориллонитовых.

В диссертационной работе приведены результаты сравнительного исследования физико-химических свойств импортируемой огнеупорной глины месторождения «Ново-Райское» (ДНПК) и тугоплавких местных глин, а также гранитных отсеков РУПП «Гранит» (г.п. Микашевичи). При выполнении комплексного исследования местного алюмосиликатного сырья установлены особенности формирования структуры и фазового состава, определяющие их физико-химические свойства.

Сформованные методом пластического формования образцы высушивались, а затем обжигались при температурах 1000-1100-1200°C с выдержкой при максимальной температуре 1 час.

Установлено, что для образцов на основе тугоплавких глин характерно наибольшее снижение водопоглощения и увеличение плотности в интервале температур 1100-1200°C. Механическая прочность при сжатии для образцов имеет близкие значения при максимальной температуре термообработки и соответственно составляет для каолинито-монтмориллонитовой глины («Городок») 40 МПа, а для каолинито-гидрослюдистой («Туровское») – 36 МПа при близких значениях плотности 2150 и 2168 кг/м<sup>3</sup> и водопоглощения (2,4% и 2,3%). Установлено, что кислотостойкость образцов, синтезированных на основе глины «Городок», несколько выше, чем у образцов из глины «Туровское» и составляет соответственно 95,7-95,1% при обжиге 1000°C и 97,1-96,74% (1200°C). Щелочестойкость синтезированных образцов составляет 52,7-53,4% (1000°C) и 55,9-56,3% (1200°C), соответственно. Высокое содержание оксида кремния, присутствующего, как в кристаллическом состоянии в виде  $\alpha$ -кварца, так и в стеклофазе обожженных образцов, приводит к снижению щелочестойкости. Полученные значения кислотостойкости образцов являются недостаточными для получения качественных химически стойких керамических материалов. Образцы на основе глины ДНПК, обожженные при температуре 1200°C характеризуются водопоглощением

2,1%, кажущейся пористостью 4,3%, плотностью 2220 кг/м<sup>3</sup>, кислотостойкостью 98,4%.

Исследования фазового состава образцов на основе местных тугоплавких глин позволили установить, что основными кристаллическими фазами являются  $\alpha$ -кварц, муллит, гематит. Крестобалит зафиксирован только в образцах, синтезированных на основе глины «Городок». В этой глине в связи с более высокой температурой появления расплава, меньшим его количеством и небольшим содержанием оксидов щелочных металлов ( $R_2O=1,2-1,4\%$ ), крестобалит кристаллизуется из избыточного аморфного кремнезема, образовавшегося в результате разрушения кристаллической решетки глинистых минералов, а не из кварца, содержащегося в глинах. Фазовый состав образцов из глины ДНПК характеризуется наличием  $\alpha$ -кварца и муллита.

После исследования кислотостойкости образцов, полученных на основе глин «Городок», «Туровское», ДНПК, и обожженных при температурах 1000, 1100 и 1200°C, методом РФА установлено присутствие  $\alpha$ -кварца, крестобалита, муллита и следов гематита. В образцах, обожженных при температуре 1000 и 1100°C, исчезают характеристические максимумы, соответствующие муллиту (0,289; 0,269; 0,254 нм), что свидетельствует о его полной растворимости, связанной с несовершенством кристаллической решетки. Отмечено также уменьшение интенсивности максимумов гематита, обусловленное его невысокой химической стойкостью. Интенсивности дифракционных максимумов  $\alpha$ -кварца не изменились.

Аналогичное изменение дифракционных максимумов муллита и  $\alpha$ -кварца наблюдается на рентгенограммах образцов, полученных на основе глины ДНПК и обожженных при 1000 и 1100°C.

Во всех образцах, обожженных при температуре 1200°C после взаимодействия с концентрированной серной кислотой, наблюдается другая картина распределения фаз. На рентгенограммах гематит не идентифицируется. Интенсивности пиков крестобалита и  $\alpha$ -кварца остались без изменений. Дифракционные максимумы муллита не исчезают, однако их интенсивность несколько уменьшается. В образцах из глины ДНПК наблюдается меньшее снижение максимумов муллита по сравнению с аналогичными образцами на основе местных глин. Следовательно, при одинаковых условиях обжига, в образцах из огнеупорной глины формируется муллит с более совершенной структурой, чем из тугоплавких. Сравнение полученных результатов показывает, что с повышением температуры обжига образцов растворимость муллита при кипячении в концентрированной серной кислоте уменьшается, что свидетельствует о совершенствовании его структуры. Кислотостойкость керамических материалов, синтезированных на основе тугоплавких глин, можно повысить при создании условий для образования муллита совершенной структуры путем введения в глины добавок (гранитных отсевов). Принимая во внимание полученные результаты исследования тугоплавких глин, их фазового состава при обжиге, особенностей формирования текстуры для дальнейшего исследования была выбрана тугоплавкая глина месторождения «Городок».

Использованные в работе гранитные отсевы представляют собой смесь гранитоидов крупнейшего в Европе Микашевического карьера по добыче гранитного камня. Комплексное исследование гранитных отсевов позволило установить

их интенсивное спекание в интервале температур 1100-1200°C, обусловленное разрушением кристаллической решетки породообразующих минералов и образованием легкоплавких эвтектик с участием оксидов железа, щелочных и щелочно-земельных металлов.

Исследование процессов структурообразования показало, что при обжиге гранитных отсегов наблюдается окисление структурного железа, принадлежащего биотиту и появлению гематита при температуре 950-1000°C, а также формирование анортита. Минеральный состав обожженных образцов в интервале температур 1150-1200°C представлен  $\alpha$ -кварцем, плагиоклазом, гематитом, магнезиоферритом, гиперстеном.

При температуре обжига 1150-1200°C плотность образцов гранитных отсегов достигает 2330-2360 кг/м<sup>3</sup>, водопоглощение – 1-0,5 %, прочность при изгибе – 15-17 МПа. В указанном интервале температур образцы обладают кислотостойкостью 99,2-99,4% и щелочестойкостью 89,3-89,6%.

В четвертой главе представлены экспериментальные данные по изучению возможности использования гранитных отсегов (РБ) в качестве плавня взамен полевошпатового сырья «Вишневогорского» месторождения (Россия) и замены импортируемой глины ДНПК на «Городок». Образцы получали методом пластического формования с сухой подготовкой сырьевых материалов. Сформованные образцы высушивались при 150°C и обжигались при температурах 1000, 1100, 1200°C с выдержкой при максимальной температуре 1 час.

В результате проведенных исследований исходных составов на основе огнеупорной глины ДНПК с использованием в качестве плавней гранитных отсегов взамен полевошпатового сырья установлено, что гранитные отсеги способствуют более интенсивному протеканию процесса спекания, приводящему к повышению кислотостойкости до 99,1 % и щелочестойкости – до 83,3%. Керамический материал разработанного состава, содержащий гранитные отсеги, характеризуется более высокой механической прочностью при изгибе 27,9 МПа и низким водопоглощением 2,3 % по сравнению с аналогичными составами, содержащими полевошпатовое сырье, что, по-видимому, объясняется одновременно и интенсивно протекающими процессами мулитообразования и растворения кварца, а также обогащением расплава железистыми составляющими, что обуславливает последующее формирование плотноспекшегося черепка, армированного муллитом совершенной структуры, анортитом и остаточным кварцем, сочетание которых обеспечивает высокие механические, физико-химические свойства и значительно повышает химическую стойкость синтезированных образцов.

Установлено, что фазовый состав опытных образцов представлен  $\alpha$ -кварцем, муллитом, анортитом, гематитом. Повышение температуры термообработки и увеличение содержания гранитных отсегов в образцах разработанных составов способствует формированию кристаллов муллита более совершенной структуры и их распределению по всему объему образцов. Это приводит к увеличению эксплуатационных характеристик синтезированных материалов. Состав образующейся стекловидной фазы постоянно меняется как за счет миграции катионов щелочных металлов, так и в связи с растворением кварца.

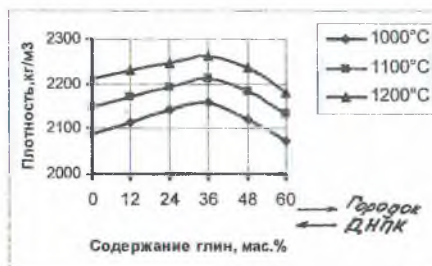
Установлено, что гранитные отсеги в интервале температур 1100-1200°C являются эффективным плавнем, способствующим как повышению физико-



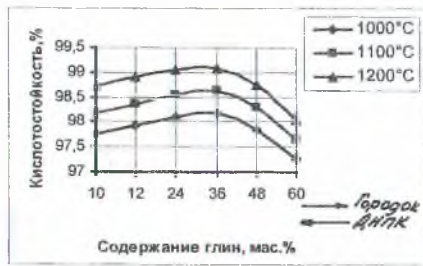
химических свойств, так и формированию плотноспекшегося черепка, обеспечивающего повышение химической стойкости. Присутствие оксидов  $R_2O$ ,  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ , вводимых с гранитными отсевами, способствует появлению в жидкой фазе структурных группировок  $[SiO_4]$ ,  $[AlO_4]$ ,  $[AlO_6]$  в соотношениях, необходимых для образования муллита более совершенной структуры, особенно при температуре обжига  $1200^\circ C$ .

Для установления возможности и эффективности частичной и полной замены огнеупорной глины на местное полиминеральное сырье в составах керамических масс проводилась замена глины ДНПК на глину «Городок» в пределах от 0 до 60 % (что составляет 100% в пределах содержания глинистого компонента в составе масс). В составах опытных масс с использованием глин ДНПК и «Городок» (серия ДГ) для стабилизации усадки применялся шамот, полученный путем обжига глины ДНПК при температуре  $1100^\circ C$ . В образцах, содержащих в своем составе только глину «Городок» и гранитные отсева, использовался шамот, полученный путем ее обжига при температуре  $1100^\circ C$ .

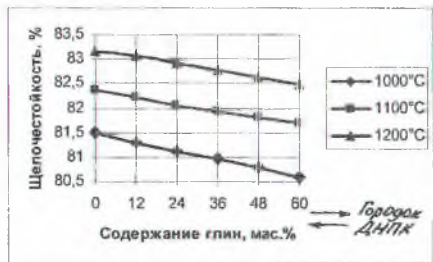
Анализ полученных экспериментальных данных (рис.1) показывает, что частичная замена в составе масс глины ДНПК на глину «Городок» оказывает положительное влияние на физико-химические свойства образцов. Изменяя соотношение глин в составе керамических масс, можно интенсифицировать процесс их спекания и регулировать формирование кристаллических фаз – муллита и анортита. Установлена область оптимальных составов керамических масс, включаю-



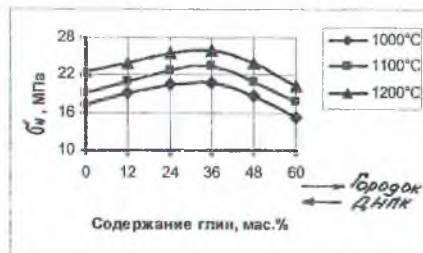
а)



б)



в)



г)

Рис.1 Зависимость плотности (а), кислотостойкости (б) и щелочестойкости (в) и механической прочности при изгибе (г) образцов от температуры обжига и содержания глин ДНПК и «Городок»



шая 20-30 % гранитных отсеков, 24-36 % глины ДНПК и 36-24% «Городок» и 10-20% шамота и характеризующихся минимальными значениями водопоглощения, пористости, максимальной плотностью, механической прочностью и химической стойкостью при обжиге в интервале температур 1100-1200°C. При температуре 1100°C в образцах наблюдается снижение водопоглощения до 4,5%, пористости до 9,45% и увеличении плотности до 2245 кг/м<sup>3</sup>, механической прочности при изгибе до 24,1 МПа, кислотостойкости до 98,8% и щелочестойкости до 82,5% по сравнению с образцами на основе глины ДНПК. Особенно это проявляется с ростом температуры обжига изделий до 1200°C.

Использование двух глин различного химико-минералогического состава и 30% гранитных отсеков позволяет расширить интервал спекшегося состояния, улучшить основные физико-химические свойства и получить плотную структуру за счет образования достаточного количества стекловидной фазы. Положительное действие формирующейся стекловидной фазы, в первую очередь, заключается в растворении частиц минералов и выделении из расплава новых термодинамически устойчивых (в создавшихся условиях температуры и концентрации) кристаллических фаз.

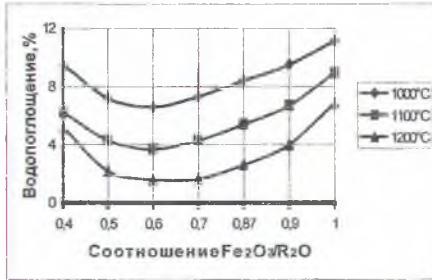
Установлена возможность полной замены импортируемого сырья на местную тугоплавкую глину месторождения «Городок» (серия М). Область составов керамических масс серии М включает 10-30% гранитных отсеков, 40-60% глины «Городок» и 10-30% шамота. Образцы оптимального состава, содержащие гранитные отсеки, шамот и глину «Городок» характеризуются кислотостойкостью 97,0-97,8%, водопоглощением 6,0-6,5%, механической прочностью при изгибе 17,4-18,1 МПа, плотностью 2200-2245 кг/м<sup>3</sup> и термостойкостью 2-3 теплосмены.

В случае увеличения содержания гранитных отсеков до 40%, происходит деформация при температуре 1200°C, что объясняется образованием значительного количества жидкой фазы, ее малой вязкостью и повышенной реакционной способностью, а также процессами восстановления оксидов железа  $Fe(III) \rightarrow Fe(II)$ . Такие процессы, происходящие в керамическом материале, отрицательно сказываются на формировании прочного пространственного каркаса, обеспечивающего высокую плотность, и способность керамического материала противостоять разрушающему действию агрессивных реагентов.

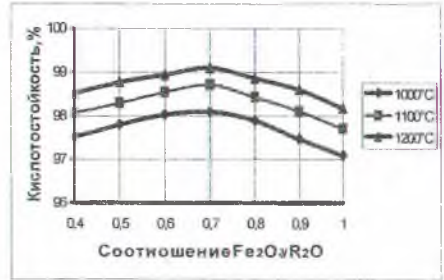
По мере увеличения количества глины «Городок» в составе масс происходит повышение содержания оксида железа и соответственно повышается соотношение  $Fe_2O_3/R_2O$  (рис.2).

Исследовано влияние соотношения  $Fe_2O_3/R_2O$  на кислотостойкость, водопоглощение и плотность опытных образцов, обожженных при температурах 1000°C, 1100°C, 1200°C. Установлена корреляция свойств термообработанных образцов, соотношения  $Fe_2O_3/R_2O$  в них и фазового состава (рис.2).

Показано, что увеличение соотношения  $Fe_2O_3/R_2O$  от 0,4 до 0,7 приводит к росту кислотостойкости и плотности, снижению водопоглощения для всех опытных образцов, обожженных в интервале температур 1000-1200°C. Увеличение этого соотношения до 0,8 до 1,0 снижает кислотостойкость, плотность и повышает водопоглощение. Максимальные значения кислотостойкости (99,1%), плотности (2260кг/м<sup>3</sup>) и минимальное водопоглощение (2,1%) имеют образцы, обожжен-



а)



б)

Рис.2 Влияние величины отношения  $Fe_2O_3/R_2O$  на водопоглощение (а) и кислотостойкость (б) опытных образцов, обожженных в интервале температур 1000-1200°C

ные при температуре 1200°C, при соотношении  $Fe_2O_3/R_2O$  равном 0,7.

Такие показатели, по-нашему мнению, объясняются формированием в процессе обжига кристаллических фаз муллита и анортита. При соотношении  $Fe_2O_3/R_2O$  0,4-0,7 в образцах, обожженных при температурах 1100-1200°C, методом рентгенофазовый анализа фиксируется наличие муллита, анортита и  $\alpha$ -кварца. В образцах с соотношением  $Fe_2O_3/R_2O$  0,8-1,0 на рентгенограммах, наряду с вышеуказанными фазами, происходит формирование кристаллической фазы гематита, что приводит к снижению кислотостойкости, плотности и повышению водопоглощения. По-видимому, при соотношении  $Fe_2O_3/R_2O$  0,4-0,7 весь оксид железа находится в стекловидной фазе. В этом случае кислородные группировки железа экранированы кремнекислородными тетраэдрами и, таким образом, защищены от действия агрессивных растворов кислот. С ростом концентрации  $Fe_2O_3$  при соотношении  $Fe_2O_3/R_2O$  0,8-1,0 оксид железа частично переходит в кристаллическое состояние в виде гематита и в большей степени подвергается растворению кислотой.

Таким образом, согласно экспериментальным данным установлено, что с увеличением содержания  $Fe_2O_3$  в керамической массе, происходит улучшение физико-химических свойств материала до начала кристаллизации гематита.

Изучена химическая стойкость образцов, синтезированных на основе оптимальных составов к минеральным кислотам  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$  различной концентрации методом кипячения в течение 1, 3, 6 часов и при комнатной температуре в течение 48 часов. Концентрация серной кислоты изменялась от 30 до 94%. Соляная и азотная кислоты использовались с концентрацией 1н и 2н. Выявлено, что наибольшее разрушающее действие на образцы оказывает раствор 85%-ной серной кислоты. С увеличением времени кипячения образцов их кислотостойкость снижается. Высокая кислотостойкость при кипячении в 85%-ной серной кислоте в течение 6 наблюдается у образцов серии ДГ (93,8%), наименьшая – серии М (92,3%). Образцы серии Д занимают промежуточное положение (93,4%). Установлено, что потери массы опытных образцов оптимальных составов серий Д, ДГ и М, обработанных 2н раствором соляной и азотной кислот, незначительны и составляют 1,6% и 0,8% соответственно. Образцы, обожженные при макси-

мальной температуре 1200°C, имеют большую кислотостойкость по сравнению с образцами, обожженными при 1000°C. Такая тенденция сохраняется для образцов всех серий.

Изучена щелочестойкость образцов оптимальных составов серий Д, ДГ и М при взаимодействии с 20 % и 35%-ными растворами щелочей NaOH и KOH при кипячении в течение 1, 3, 6 часов. Установлено, что образцы, синтезированные при температуре 1200°C, обладают более высокой щелочестойкостью по сравнению с образцами этих же составов и обожженных при 1000°C. На щелочестойкость образцов оказывает влияние как время взаимодействия, так и концентрация щелочи. Увеличение времени кипячения до 6 часов в 35%-ном растворе NaOH приводит к снижению щелочестойкости на 7-10% и на 6-7% – для 20%-ного раствора. Образцы серии Д, синтезированные при 1000°C, 1100°C и 1200°C, при кипячении в течение 1 часа имеют показатели щелочестойкости (80,3%, 82,4%, 83,3%), что на 3-4% выше по сравнению с образцами серии М, обожженных при тех же температурах. Такая закономерность сохраняется при увеличении времени кипячения до 6 часов. Значения щелочестойкости образцов, синтезированных на основе состава серии ДГ, занимают промежуточное положение и составляют 79,2%, 81,6%, 82,7%, соответственно.

Аналогичные результаты получены при исследовании щелочестойкости опытных образцов к 20 и 35 %-ным растворам KOH.

В пятой главе представлены исследования технологических факторов на физико-химические свойства образцов на основе глины месторождения «Городок» (серия М), а также приведена технология получения химически стойких керамических материалов.

Установлена степень влияния гранулометрического состава шамота на свойства и структуру синтезированных материалов, а также возможность и эффективность замены шамота, полученного при обжиге глины «Городок» на каолин месторождения «Ситница».

В ходе проведенных исследований определен оптимальный гранулометрический состав шамота, при котором достигается плотная структура керамического черепка, обеспечивающая требуемые физико-химические свойства изделий. Согласно экспериментальным оптимальный фракционный состав шамота, должен содержать 25% зерен размером (1-0,5 мм) и 75% мелкозернистой фракции (менее 0,088 мм). Опытные образцы, содержащие шамот такого гранулометрического состава при температуре обжига 1200°C, обладают плотностью 2145кг/м<sup>3</sup>, механической прочностью при изгибе 13,7-15,0 МПа, водопоглощением 5,2-5,7%, кислотостойкостью 97,0-97,5%, щелочестойкостью 80,6–81,4 %.

Согласно результатам исследований установлено, что природный необогащенный каолин с числом пластичности менее 5 и введенный взамен шамота в количестве 10-30%, интенсифицирует спекание опытных образцов, способствует незначительному увеличению кислотостойкости до 97,8% (1200°C). Значения щелочестойкости находятся в интервале 80,2-81,1% (1200°C). Фазовый состав представлен α-кварцем, муллитом, анортитом, гематитом.

В работе исследована возможность получения керамических материалов методом полусухого прессования из составов масс серии М. Установлено, что увеличение химической стойкости и прочностных характеристик синтезированных



материалов обусловлено повышением давления прессования. С ростом давления с 25 до 35 МПа в опытных образцах, термообработанных при 1200°C, наблюдается снижение водопоглощения до 3,5%, увеличение плотности до 2290 кг/м<sup>3</sup>, кислотостойкости до 97,0%. Щелочестойкость полученных образцов практически не изменилась. Повышение физико-химических свойств образцов с увеличением давления прессования, вероятно, обусловлено активизацией реакционного спекания в результате увеличения плотности упаковки частиц керамической матрицы, а также интенсификацией образования ряда кристаллических фаз: муллита и анортита, обеспечивающих высокие значения механической прочности и химической стойкости материала.

В условиях ОАО «Керамин» проведена опытно-промышленная апробация оптимальных составов керамических масс серий Д, ДГ и М. Анализ результатов выпуска плиток в промышленных условиях показал, что разработанные составы керамических масс пригодны для производства химически стойких плиток. Выпущенные плитки по контролируемым показателям отвечают требованиям ГОСТ 961-89 «Плитки кислотоупорные и термокислотоупорные керамические».

Разработан и утвержден технологический регламент производства химически стойких керамических плиток на ОАО «Керамин».

На предприятиях РУП «Белмедпрепараты» и БРУП «Бобруйский гидролизный завод» осуществлено промышленное испытание химически стойких плиток, изготовленных на ОАО «Керамин». Результаты испытаний показали, что плитки, полученные из разработанных составов масс, обладают высокой кислотостойкостью и пригодны для использования в промышленности взамен импортируемых аналогов. Сравнительная характеристика разработанных составов химически стойких материалов представлена в табл.1.

Таблица 1

Сравнительная характеристика разработанных составов химически стойких материалов

Показатели	ГОСТ 474-90	Разработанный состав		
		Серия Д	Серия ДГ	Серия М
Температура обжига, °С	-	1200±20	1200±20	1200±20
Водопоглощение, % не более	6,0-8,0	2,5±0,5	2,1±0,5	6,25±0,5
Предел прочности, МПа не менее: при сжатии при изгибе	35-50	52,3±5	54,2±5	42,3±5
	15-17	22,4±5	25,4±5	15,4±5
Термостойкость (количество тепло- смен), не менее	2-3	3-4	4-5	2-3
Кислотостойкость (конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), %	96,0-97,5	98,5±0,5	99,1±0,5	97,0±0,5
Щелочестойкость, %	-	83,3	82,5	80,1
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	-	2245±10	2250±10	2200±10
ТКЛР, α 10 <sup>6</sup> , К <sup>-1</sup>	6,-7,8	6,1	6,3	6,6

Экономическая эффективность от внедрения разработанных составов и технологии получения химически стойкой керамики заключается в снижении импорта аналогичных изделий, сокращении материальных и транспортных затрат за счет использования местных сырьевых материалов. Ожидаемый годовой экономический эффект от внедрения разработанных составов химически стойких



керамических плиток составляет 250000 долларов США при производительности 100000 м<sup>2</sup>/год.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили сделать следующие научные выводы и практические рекомендации.

1. Проведено комплексное исследование влияния химико-минералогического состава глин и температурно-временных факторов их термической обработки на физико-химические свойства, структуро- и фазообразование синтезированных образцов.

Установлены закономерности изменения химической стойкости образцов, полученных на основе глин различного химико-минералогического состава в зависимости от фазового состава и температуры синтеза. Выявлены наиболее устойчивые кристаллические фазы, образовавшиеся в процессе термообработки образцов, при их взаимодействии с концентрированной серной кислотой. Показано, что изменение физико-химических свойств образцов на основе исследуемых глин обусловлено степенью их спекания, зависящей от интенсивности разрушения кристаллической структуры глинообразующих минералов, главным образом, каолинита и монтмориллонита и формированием расплава, обусловленного процессами миграции катионов щелочных металлов ( $K^+$ ,  $Na^+$ ) и анионов  $[SiO_4]^{4-}$  [164, 168].

2. Установлена возможность замены традиционно используемого в качестве плавня полевошпатового сырья на гранитные отсевы. Изучены закономерности изменения основных физико-химических свойств гранитных отсевов во взаимосвязи с температурой термообработки и химико-минералогическим составом. Показано, что в интервале температур 1150-1200°C образцы из гранитных отсевов интенсивно спекаются: плотность их достигает 2360 кг/м<sup>3</sup>, водопоглощение – 1,0-0,5%, прочность при изгибе – 23-25 МПа, кислотостойкость – 99,2-99,4%, щелочестойкость 89,3-89,6%. Интенсивное спекание гранитных отсевов при температуре 1150-1200°C обусловлено разрушением кристаллической решетки порообразующих минералов и образованием легкоплавких эвтектик с участием оксидов железа, щелочных и щелочноземельных металлов, а также пониженным содержанием оксида алюминия [167].

3. Предложен метод направленного формирования структуры и свойств химически стойкой керамики путем применения в составах масс гранитных отсевов и сочетания глин различного химико-минералогического состава.

Разработаны температурно-временные параметры обжига и установлены количественные соотношения оксидов  $RO/R_2O=0,5-0,85$ ,  $Fe_2O_3/R_2O=0,4-0,85$ ,  $Al_2O_3/SiO_2=0,24-0,5$  и суммы  $(R_2O+RO+Fe_2O_3(FeO))=7,0-13,5\%$  (при содержании  $Al_2O_3$  не менее 16%), обеспечивающие образование плотносспекшейся структуры черепка, армированного химически стойкими кристаллическими фазами: муллитом совершенной структуры, анортитом и остаточным кварцем, присутствие которых придает материалу высокие физико-химические свойства.

Установлено, что при введении в состав масс 20-30% гранитных отсевов, ионы железа оказывают положительное влияние на образование в расплаве структурных группировок  $[SiO_4]$ ,  $[AlO_4]$  и  $[AlO_6]$ , обуславливающих формирование

муллита более совершенной структуры, обеспечивающего повышение кислотостойкости материала [160, 162, 163].

4. Установлены области составов химически стойких масс с использованием глин различного полиминерального состава, позволяющие получать керамику с высокими эксплуатационными свойствами. Определены оптимальные составы керамических материалов. Установлено, что при частичной замене огнеупорной глины на местную тугоплавкую материал, синтезированный при температуре 1200°C, характеризуется минимальными значениями водопоглощения 2,3-2,8%, пористости 4,8-5,2%, максимальной плотности 2300-2340 кг/м<sup>3</sup>, механической прочности при изгибе 25,4-27,9 МПа, кислотостойкости 98,8-99,1%. При полной замене огнеупорной на тугоплавкую глину материал имеет кислотостойкость 97,5-98,2%, водопоглощение 6,0-6,25%, механическую прочность при изгибе 15,4-18,1 МПа, плотность 2200-2245 кг/м<sup>3</sup> и термостойкость 2-3 теплосмены. Фазовый состав представлен  $\alpha$ -кварцем, муллитом совершенной структуры, анортитом, гематитом [165], [166].

5. Установлены закономерности химической коррозии керамических материалов, отличающихся химическим и фазовым составом, при их взаимодействии с минеральными кислотами (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>) и щелочами (NaOH, KOH) различной концентрации, состоящие в выявлении взаимосвязи фазового состава, концентрации реагентов и температурно-временных факторов обработки материала агрессивными растворами. Установлено, что материалы, синтезированные при температуре 1200°C, обладают более высокими кислото- и щелочестойкостью по сравнению с материалами, обожженными при 1000°C. Определено, что наибольшее разрушающее действие на образцы оказывает раствор 85%-ной серной кислоты и 35%-ный раствор NaOH. [161, 169].

6. Разработаны составы керамических масс и технология получения химически стойкой керамики на основе алюмосиликатного сырья Республик Беларусь различного химико-минералогического состава. Опытнo-промышленная апробация оптимальных составов химически стойких керамических масс проведена в условиях ОАО «Керамин» (г. Минск). Выпущенные опытные изделия характеризуются показателями, соответствующими требованиям ГОСТ 961-89. Кислотостойкие керамические плитки прошли успешные испытания в промышленных условиях РУП «Белмедпрепараты» и БРУП «Бобруйский гидролизный завод». Разработан и утвержден регламент производства кислотостойких плиток на ОАО «Керамин». Ожидаемый экономический эффект от внедрения составит 25000 долларов США при выпуске 100000 м<sup>2</sup>/год.

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Пиц И.В., Пунько Г.Н., Кирдяшкина Н.А. Влияние гранитных отсеков на свойства кислотоупоров // Стекло и керамика.—2000.—№12.—С.14-15.
2. Пиц И.В., Кирдяшкина Н.А. Влияние добавок на щелочестойкость керамических материалов // Стекло и керамика.—2001.—№10.—С.18-19.
3. Пиц И.В., Кирдяшкина Н.А. Возможность получения химически стойких материалов на основе тугоплавкой глины и гранитных отсеков // Весці Акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук.—2001.—№10.—С.18-19.

4. Пищ И.В., Кирдяшкина Н.А. Зависимость свойств химически стойких керамических материалов от состава глин и полевошпатового сырья // Весті Акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук.–2004.–№1.–С.112-114.
5. Пищ И.В., Пунько Г.Н., Кирдяшкина Н.А. Кислотоупоры на основе глин РБ // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности: Тр. межд. науч.-техн. конф., Минск, 27-28 окт. 1999г.–Мн.: БГТУ.– 1999. – С. 15-16.
6. Пищ И.В., Кирдяшкина Н.А. Получение химически стойких керамических материалов на основе местного сырья и вторичных ресурсов // Новые технологии рециклинга вторичных ресурсов: Матер. межд. науч.-техн. конф., Минск, 24-26 окт. 2001г. – Мн.: БГТУ. – 2001. – С.215-217.
7. Пищ И.В., Кирдяшкина Н.А. Исследование влияние гранитных отсеков на свойства кислотостойкой керамики // Создание и применение высокоэффективных наукоемких ресурсосберегающих технологий, машин и комплексов: Матер. межд. науч.-техн. конф., Могилев, 25-26 окт. 2001г. – Могилев: МГТУ. – 2001. – С.327.
8. Кирдяшкина Н.А., Пищ И.В. Исследование влияния техногенных отходов на химическую устойчивость керамических материалов // Ресурсосберегающие экотехнологии: возобновление и экономия энергии, сырья и материалов: Тез. докл. IV-ой Межд. научн.-технич. конф., Гродно, 11-13 окт. 2000 г.–Гродно: ГрГУ.– 2001. – С. 75-78.
9. Кирдяшкина Н.А. Исследование возможности получения кислотостойкой керамики на основе глин РБ // V Республиканская научная конференция студентов, магистрантов и аспирантов: Матер. науч. конф., Гродно, 25-27 апр. 2000 г. – Гродно: ГрГУ.– 2000.–Ч.5.–С.153–155.
10. Кирдяшкина Н.А. Решение проблемы ресурсосбережения в производстве химически стойких керамических материалов // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: Тез. V-ой Межд. науч.-техн. конф., Гродно, 25-26 июня 2002 г. / Гродно, 2002. – С. 126-127.
11. Заявка №а20010901 от 26.10.2001. Кислотостойкая керамическая масса / Пищ И.В., Кирдяшкина Н.А. // Официальный бюллетень.– 2003.–С.36.
12. Заявка №а20020906 от 15.11.2002. Химически стойкая керамическая масса/ Пищ И.В., Кирдяшкина Н.А. // Бюллетень изобретений.–2004.–С.50.



## РЕЗЮМЕ

ГВОЗДЕВА Наталья Александровна

**ХИМИЧЕСКИ СТОЙКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СЫРЬЯ  
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ****КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ, СЫРЬЕ, ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ,  
ПОРИСТОСТЬ, МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ, ТЕРМОСТОЙКОСТЬ,  
ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРА**

Объект исследования – химически стойкие керамические материалы на основе сырья Республики Беларусь. Предметом исследований являются сырьевые материалы, шихтовые составы, технологические процессы производства, структура, физико-химические свойства химически стойкой керамики.

Цель работы – разработка составов масс и технологии получения химически стойких керамических материалов на основе алюмосиликатного сырья различного химико-минералогического состава, предназначенных для футеровки аппаратов и строительных конструкций, работающих в условиях агрессивных сред.

В работе использованы современные методы исследования (дифференциально-термический, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, оснащенная системой микрозондового химического анализа) с применением методов математической обработки результатов. Использована следующая аппаратура: дериватограф OD-103, дифрактометр ДРОН-3 (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ), сканирующий электронный микроскоп JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL.

Впервые получены химически стойкие керамические материалы на основе алюмосиликатного сырья Республики Беларусь различного химико-минералогического состава; проведено комплексное исследование процессов структуро- и фазообразования, происходящих при обжиге химически стойких керамических масс, содержащих местное алюмосиликатное сырье; разработаны температурно-временные параметры обжига керамических материалов, обеспечивающих образование плотнейшей структуры и химически стойких кристаллических фаз: муллита совершенной структуры и анортита и установление закономерностей их формирования, обусловивших высокую химическую стойкость керамики; установлены зависимости химической стойкости керамики от ее фазового состава, концентрации минеральных кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) и щелочей ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ) и температурно-временных режимов ее обработки.

Разработаны новые составы масс и технология получения химически стойкой керамики на основе алюмосиликатного сырья Республики Беларусь. Оптимальные составы керамических масс для получения кислотостойких керамических плиток прошли промышленную апробацию в условиях ОАО «Керамин» (г. Минск). Разработан и утвержден регламент производства кислотостойких плиток на ОАО «Керамин». На предприятиях РУП «Белмедпрепараты» и БРУП «Бобруйский гидролизный завод» осуществлено промышленное испытание химически стойких плиток, изготовленных на ОАО «Керамин».



## РЭЗЮМЭ

ГВОЗДЗЕВА Наталля Аляксандраўна

ХІМІЧНА ЎСТОЙЛІВАЯ КЕРАМІКА НА АСНОВЕ СЫРАВІНЫ  
РЭСПУБЛІКІ БЕЛАРУСЬКЕРАМІЧНЫ МАТЭРЫЯЛ, СЫРАВІНА, ХІМІЧНАЯ ЎСТОЙЛІВАСЦЬ,  
ПОРЫСТАСЦЬ, МЕХАНІЧНАЯ ТРЫВАЛАСЦЬ, ТЭРМАЎСТОЙЛІВАСЦЬ,  
ФАЗАВЫ САСТАЎ, СТРУКТУРА

Аб'ект даследавання – хімічна ўстойлівыя керамічныя матэрыялы на аснове прыроднай сыравіны Рэспублікі Беларусь. Прадмет даследавання – сыравінныя матэрыялы, шыхтавыя саставы, тэхналагічныя працэсы вытворчасці, структура, фізіка-хімічныя ўласцівасці хімічна ўстойлівай керамікі.

Мэта работы – распрацоўка саставаў і тэхналогіі атрымання хімічна ўстойлівых керамічных матэрыялаў на аснове алюмасілікатнай сыравіны рознага хіміка-мінералагічнага саставу, прызначаных для футуроўкі апаратаў і будаўнічых канструкцый, якія працуюць ва ўмовах агрэсіўных асяроддзяў.

У рабоце выкарыстаны сучасныя метады даследаванняў (дыферэнцыяльна-тэрмічны, рэнтгенафазавы, ІК-спектраскапія, сканіруючая электронная мікраскапія, абсталяваная сістэмай мікразондавага хімічнага аналізу) з прымяненнем матэматычных метадаў апрацоўкі вынікаў. Выкарыстана наступнае абсталяванне: дэрыватограф OD-103, дыфрактометр ДРОН-3, сканіруючы электронны мікраскоп JSM-5610 LV з сістэмай мікразондавага аналізу EDX JED-2201 JEOL.

Упершыню атрыманы хімічна ўстойлівая керамічныя матэрыялы на аснове алюмасілікатнай сыравіны Рэспублікі Беларусь рознага хіміка-мінералагічнага саставу; праведзена комплекснае даследаванне працэсаў структура- і фазаўтварэння, якія адбываюцца пры абпале хімічна ўстойлівых керамічных мас, што змяшчаюць мясцовую алюмасілікатную сыравіну; распрацаваны тэмпературна-часавыя параметры абпалу керамічных матэрыялаў, што забяспечвае ўтварэнне шчыльнаспечанай структуры і хімічна ўстойлівых крышталічных фаз: муліту дасканалай структуры і анарціту, вызначэнне ўласцівасцяў іх утварэння, якія абумовілі высокую хімічную ўстойлівасць керамікі; вызначаны залежнасці хімічнай устойлівасці керамікі ад яе фазавага саставу, канцэнтрацыі мінеральных кіслот ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ ) і шчолачаў ( $NaOH$ ,  $KOH$ ) і тэмпературна-часавых рэжымаў яе апрацоўкі.

Распрацаваны новыя саставы мас і тэхналогія атрымання хімічна ўстойлівай керамікі на аснове алюмасілікатнай сыравіны Рэспублікі Беларусь. Доследна-прамысловая апрацацыя аптымальных саставаў хімічна ўстойлівых керамічных мас праведзена ва ўмовах ААТ "Керамін". Прамысловыя выпрабаванні кіслотаўстойлівых плітак, атрыманых на ААТ "Керамін", праведзены ва ўмовах РУП "Белмедпрэпараты" і БРУП "Бабруйскі гідролізны завод". Распрацаваны і зацверджаны тэхналагічны рэгламент вытворчасці кіслотаўстойлівых плітак на ААТ "Керамін"

**SUMMARY**  
GVOZDEVA Natalia A.

**CHEMICALLY PROOF CERAMICS ON THE BASE OF RAW MATERIALS  
OF THE REPUBLIC OF BELARUS**

CERAMIC MATERIAL, RAW MATERIAL, CHEMICAL STABILITY, POROSITY,  
MECHANICAL DURABILITY, THERMOSTABILITY, PHASE COMPOSITION,  
STRUCTURE

The research object is chemically proof ceramic materials on the base of raw material of the Republic of Belarus. The research subject is raw materials, batch compositions, technological processes of production, structure, physical and chemical properties of chemically proof ceramics.

The subject-matter of the work is development of mass composition and technology of production of chemically proof ceramic materials on the base of aluminasilicate raw materials of different chemical-mineralogical composition, destined for apparatus casing and the building constructions working in conditions of aggressive environments.

Up-to-date research methods (X-rays analysis, differential-thermal analysis, IR-spectroscopy, scanning electronic microscopy equipped with the system of microzond chemical analysis) with application of mathematical methods of results processing have been used. The following equipment such as: derivatograph OD-103, diffractometer DRON-3 (CuK $\alpha$  radiation), scanning electronic microscope JSM-5610 LV with the system of chemical analysis EDX JED-2201 JEOL have been applicated.

Chemically proof ceramic materials on the base of aluminasilicate raw materials of the Republic of Belarus of different chemical and mineralogical composition have been received for the first time; complex investigation of processes of structure and phase formation, taking place at firing of chemically proof ceramic masses, containing local aluminasilicate raw materials has been carried out; time-temperature parameters of the ceramic materials providing formation of vitreous structure of the ceramic body and chemically proof crystal phases such as mullite with the perfect structure and anortite has been developed and the laws of their formation which have caused high chemical stability of ceramics have been established; dependences of chemical stability of ceramics on its phase composition, concentration of mineral acids (H $_2$ SO $_4$ , HCl, HNO $_3$ ) and alkalis (NaOH, KOH) and time-temperature modes of their processing has been established.

New compositions of masses and industrial technology of the production of chemically proof ceramics on the base of aluminasilicate raw materials of the Republic of Belarus has been developed. Optimum compositions of ceramic masses for reception of acid proof ceramic tiles have passed industrial approbation in conditions of the JSC "Keramin" (Minsk). The technological rules of acid proof tiles manufacture at the JSC "Keramin" has been developed and authorized. Industrial tests of chemically proof tiles, made at the JSC "Keramin" have been carried out at the RUE "Belmedpreparaty" and BRUE "Bobruisk Hydrolytic Enterprise".

Гвоздева Наталья Александровна

**ПОЛУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИ СТОЙКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ  
СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

Подписано в печать 24.03.05. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная.  
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,3. Уч.-изд. л.1,3.  
Тираж 60 экз. Заказ 166.

Учреждение образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220050, Минск, Свердлова, 13а.  
ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220050, Минск, Свердлова, 13.  
ЛИ № 02330/0056739 от 22.01.2004.