

исследования процессов биохимической очистки промышленных газовых выбросов / Н.И. Куликов, А.А. Эннан, В. В. Костик, М.Г. Бельдид // Хімія та технологія води. – К.: Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. – 1995. – № 6 – С. 621-624. 3. *Уткин И.Б.* Биологические методы очистки воздуха / И.Б. Уткин, М.М. Якимов, Е.И. Козляк, И.С. Рогожин // Прикладная биохимия и микробиология. – М.: Институт биохимии им. А.Н. Баха АН СССР. – 1989. – Том 25. – С. 723-731. 4. *Юрченко В.А.* Оптимизация процесса очистки аммонийсодержащих сточных вод закрепленными на стекловолокне нитрифицирующими микроорганизмами / В.А. Юрченко, Л.П. Истомина, И.В. Зинченко, Е.В. Хрыпова // Хімія та технологія води. – К.: Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського АН УРСР. – 1989. – Том 11. – № 5. – С. 460-463. 5. *Юрченко В.А.* Экология микроорганизмов, участвующих в циклах серы и азота в водной фазе сооружений водоотведения / В.А. Юрченко // Коммунальное хозяйство городов. – К.: Техніка. – 2000. – Вып. 22. – С. 128-131. 6. *Юрченко В.А.* Оптимизация очистки сточных вод химических производств методом нитри-, денитрификации / В.А. Юрченко, Л.П. Истомина, З.А. Баранова, С.Т. Онилов // Тезисы докладов научно-технической конференции «Экология химических производств», 10-15 июня 1990г., Северодонецк. – Черкассы: ОНИИТЭХИМ, 1990. – С. 66-67. 7. Приймання стічних вод підприємств у міську систему каналізації: Інформаційно-аналітичний збірник (спецвипуск) / Державний комітет України з питань житлово-комунального господарства. – К., 2002. – 76 с.

*Поступила в редколлегию 27.01.2012*

**УДК 666.611; 666.3-131.9; 541.1**

**Е.Ю. ФЕДОРЕНКО**, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХП», Харків

## **ТЕОРЕТИЧНІ ПРИНЦИПИ ОТРИМАННЯ ЩІЛЬНОСПЕЧЕНОЇ КЕРАМІКИ ЗА УМОВ ЕНЕРГООЩАДНОЇ ТЕРМООБРОБКИ**

Обґрунтовано спосіб проектування оксидних композицій для отримання щільноспеченої кераміки різного функціонального призначення за умов енергозощадних режимів термообробки

**Ключові слова:** фізико-хімічний аналіз, системи оксидів, проектування складів мас

Обоснован способ проектирования оксидных композиций для получения плотноспеченной керамики разного функционального назначения в условиях энергосберегающих режимов термообработки

**Ключевые слова:** физико-химический анализ, системы оксидов, проектирование составов масс

The method of oxide compositions planning for the receipt of different setting hard sintered ceramic in the conditions of the energysaving heat treatment is grounded

**Keywords:** physical-chemical analysis, oxides systems, planning of masses compositions

### **1. Постановка проблеми та аналіз попередніх досліджень**

Підвищення рівня фізико-механічних і хімічних властивостей кераміки істотно розширить сферу її застосування і забезпечить створення нових функціональних керамічних матеріалів. При цьому неодмінною умовою успішного функціонування вітчизняних підприємств керамічної галузі, яка є однією з найенергоємніших, є підвищення енергоефективності існуючих та впровадження нових енергозберігаючих технологій. Реалізація резервів енергозощадження в технології кераміки передбачає істотне зниження температури та скорочення циклу термообробки, перехід на однократний випал та заміна фритованих полив сирими.

Використання композицій, які при заданих температурах утворюють значну

кількість розплаву, здатного до подальшої кристалізації, дозволить синтезувати матеріали з максимальним рівнем спікання і заданим фазовим складом, що забезпечить їх функціональність. У зв'язку з цим задача отримання енергоефективних щільноспечених керамічних матеріалів вимагає пошуку шляхів регулювання процесів утворення розплаву і формування кристалічних фаз в умовах інтенсифікованої термообробки. В цьому контексті великого значення набуває знання фізико-хімічних аспектів проектування композицій, використання яких сприятиме вирішенню поставленої задачі.

Як відомо, науково обґрунтований вибір композицій для отримання матеріалу із заданим фазовим складом базується на вивченні діаграм стану систем фазоутворюючих оксидів. Аналіз і використання цих даних в ході фізико-хімічних досліджень дозволяють: здійснювати прогноз умов утворення рідкої фази при термообробці матеріалу; проводити оцінку динаміки її накопичення в заданих температурних умовах; визначати умови утворення кристалічних фаз, що формують заданий фазовий склад матеріалу; оцінювати технологічність композицій з погляду відтворюваності фазового складу продуктів випалу, який визначає властивості матеріалу; судити про відповідність температур фазових перетворень (плавлення, кристалізації) умовам ведення технологічного процесу.

В той же час при використанні діаграм стану оксидних систем для проектування складів сировинних композицій повинні бути враховані відмінності між ідеальними (рівноважними) і реальними практичними умовами виробництва: наявність домішок у складі природної сировини, незавершеність процесу формування фазового складу матеріалів у нерівноважних умовах виробництва тощо.

Зазвичай рішення технологічних задач пов'язано з багатокомпонентними системами, більшість яких не вивчалася, або досліджені недостатньо. Серед чотирикомпонентних систем, що представляють інтерес для технології щільноспечених керамічних матеріалів особливе значення має система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , яка є основою для створення тонкокам'яної кераміки, в тому числі різних видів фарфору. Її складові підсистеми вивчалися Дж.Шером, Н.Боуном, Е.Осборном, А.Муаном, Дж. Мореєм [1]. Дані про будову цих систем отримані для областей, що представляють інтерес для геології, оскільки включають поширені в природі мінерали, які входять до складу кварц-польовошпатових порід.

Перша спроба вивчення системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  належить А.С.Бережному [2], який відзначав можливість зміни її субсолідусного будови з появою нових даних про термодинамічні характеристики фаз, що складають систему. Пізніше з використанням сучасних термодинамічних констант була уточнена будова цієї системи в області, обмеженій сполуками  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  [3]. Встановлено існування трьох нових елементарних тетраєдрів:  $\text{NAS}_6-\text{KS}_4-\text{NS}_3-\text{KAS}_6$  (№ 67),  $\text{NAS}_6-\text{KS}_4-\text{NS}_3-\text{S}$  (№ 68),  $\text{NAS}_6-\text{KS}_4-\text{KAS}_6-\text{S}$  (№ 69), для яких визначені геометро-топологічні характеристики і температури евтектик (табл.1).

Таблиця 1. Характеристика нових елементарних тетраедрів системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Елементарний тетраедр	Об'єм тетраедру, $V_i$ , %	Ступінь асиметрії	Склад евтектики, мол. %					$T_{\text{евт}}$ , °C
			S	NS <sub>3</sub>	KS <sub>4</sub>	NAS <sub>6</sub>	KAS <sub>6</sub>	
NAS <sub>6</sub> -KS <sub>4</sub> -NS <sub>3</sub> -KAS <sub>6</sub>	1,5	1,55	-	76,05	23,55	0,21	0,16	951
NAS <sub>6</sub> -KS <sub>4</sub> -NS <sub>3</sub> -S	14,0	1,63	3,61	73,60	22,54	0,23	-	949
NAS <sub>6</sub> -KS <sub>4</sub> -KAS <sub>6</sub> -S	6,1	2,05	6,19	-	91,83	1,18	0,79	1037

Отримані дані свідчать про активне утворення розплаву в композиціях даних тетраедрів в інтервалі температур 1100÷1200 °C. Ступінь асиметрії тетраедрів вказує на технологічність композицій, що їм належать, з погляду точності дозування компонентів, яка є гарантією відтворюваності фазового складу і властивостей продуктів термообробки.

## 2. Результати досліджень та їх обговорення

Нами створена 3D модель будови субсолідусної висококремнеземистої області системи

$\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , в якій розташовані фази польових шпатів і муліту, а також побудовано топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів (рис.1). Отримані дані були

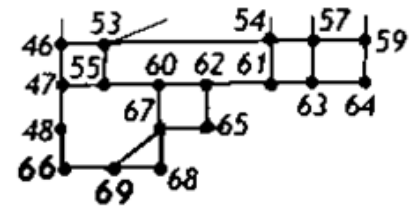
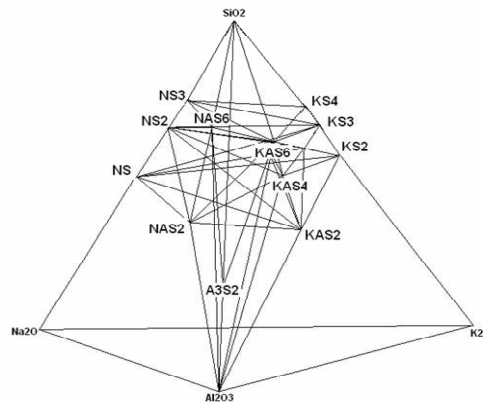


Рис. 1. 3D модель субсолідусної будови і топологічний граф дослідної області системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

використані для побудови перетинів системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  із вмістом  $\text{SiO}_2$  60; 65 та 70 мас. %. На наш погляд саме ця область системи є найперспективнішою для розробки складів щільноспечених керамічних матеріалів різного функціонального призначення. Результати графо-аналітичних розрахунків представлені на рис.2. Перевірка правильності побудов проводилася з використанням кількісного фазового аналізу за даними петрографічних і рентгенофазових досліджень.

Нові дані щодо будови розглянутої багатокомпонентної системи є корисними як для спеціалістів в галузі мінералогії, так і для фахівців керамічного матеріалознавства, зусилля яких спрямовані на створення поліфункціональних керамічних матеріалів, які поєднують кілька профілюючих властивостей та відрізняються підвищеною довговічністю при службі в складних умовах експлуатації.

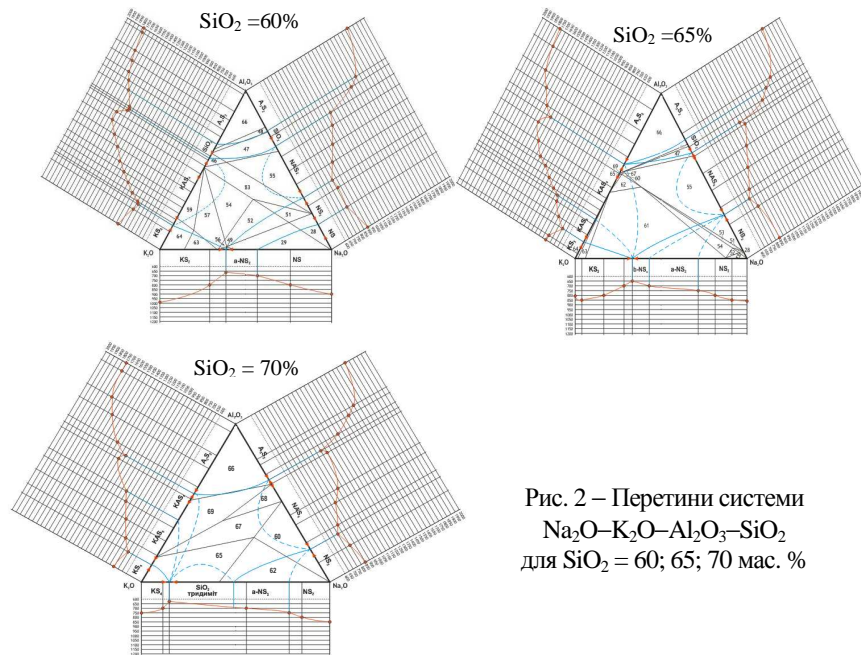


Рис. 2 – Перетини системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  для  $\text{SiO}_2 = 60; 65; 70$  мас. %

На основі вивчення будови чотирикомпонентної системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , аналізу геометро-топологічних характеристик і евтектичних температур елементарних тетраедрів даної системи, встановлено, що проектування композицій для отримання матеріалів з максимальним ступенем спікання і підвищеним вмістом мулітової фази, повинне відбуватися в межах елементарного тетраедру  $\text{A}_3\text{S}_2-\text{NAS}_6-\text{KAS}_6-\text{S}$  в області, що примикає до грані  $\text{NAS}_6-\text{KAS}_6-\text{S}$ . Розгортка вищезазначеного тетраедру представлена на рис.3.

Дана область характеризується наявністю значної кількості евтектик:

- бінарних – між альбітом  $\text{NAS}_6$  і лейцитом  $\text{KAS}_4$  ( $T_{\text{евт}} = 1075^\circ\text{C}$ ), між лейцитом  $\text{KAS}_4$  і кварцом  $\text{SiO}_2$  ( $T_{\text{евт}} = 1150^\circ\text{C}$ ), між ортоклазом  $\text{KAS}_6$  і кварцом  $\text{SiO}_2$  ( $T_{\text{евт}} = 990^\circ\text{C}$ ), між альбітом  $\text{NAS}_6$  і кварцом  $\text{SiO}_2$  ( $T_{\text{евт}} = 1062^\circ\text{C}$ );

- потрійних – між лейцитом  $\text{KAS}_4$ , ортоклазом  $\text{KAS}_6$  і мулітом  $\text{A}_3\text{S}_2$ , ( $T_{\text{евт}} = 1140^\circ\text{C}$ ), між мулітом  $\text{A}_3\text{S}_2$ , альбітом  $\text{NAS}_6$  і кварцом  $\text{SiO}_2$  ( $T_{\text{евт}} = 1050^\circ\text{C}$ ), між ортоклазом  $\text{KAS}_6$ , мулітом  $\text{A}_3\text{S}_2$  і кварцом  $\text{SiO}_2$  ( $T_{\text{евт}} = 985^\circ\text{C}$ );

чотирикомпонентної – між мулітом  $\text{A}_3\text{S}_2$ , альбітом  $\text{NAS}_6$ , ортоклазом  $\text{KAS}_6$  і кварцом ( $T_{\text{евт}} = 1037^\circ\text{C}$ ). Враховуючи, що експлуатаційні властивості щільноспечених керамічних виробів багато в чому пов'язані з розвитком склоподібної фази, надалі вивчався процес утворення розплаву з використанням фізико-хімічного аналізу систем оксидів, які виходять до складу матеріалів, що проектуються.

Запропонований спосіб проектування складів композицій для отримання щільноспеченої кераміки полягає у вивченні поведінки при нагріванні реальних полікомпонентних об'єктів шляхом моделювання їх плавлення і фазоутворення з використанням комплексу діаграм стану елементарних потрійних підсистем, що

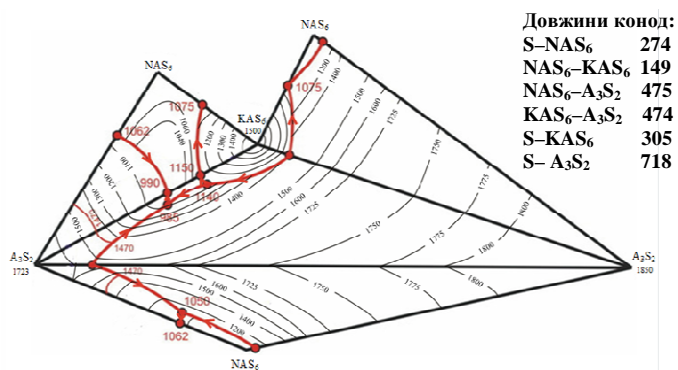


Рис. 3. Розгортка тетраедру  $\text{A}_3\text{S}_2-\text{NAS}_6-\text{KAS}_6-\text{S}$

формують дослідну багатокомпонентну систему. Раніше цей метод використовувався для прогнозування оцінки флюсоуючої здатності кварц-польовошпатових матеріалів в конкретних умовах термообробки різних видів щільноспечених керамічних матеріалів [4]. Згідно розробленого методу вибір складу композицій для отримання конкретних видів щільноспечених матеріалів базується на аналізі температурної залежності кількості розплаву, що утворюється в заданих умовах термообробки. Такий підхід дозволяє оцінити динаміку накопичення розплаву при підвищенні температури термообробки сировинних композицій і ще до проведення експерименту вибрати ті з них, в яких утворюватиметься необхідне для досягнення максимального рівня спікання матеріалу і забезпечення кінцевих властивостей виробів кількість рідкої фази.

Надалі отримані дані були використані при проектуванні складів керамічних мас для енергоощадних режимів випалу при виготовленні щільноспечених керамічних матеріалів різного функціонального призначення. В результаті були керамічні маси, що дозволили отримати господарчо-побутовий, санітарно-технічний і хімічно стійкий фарфор, керамогранітну плитку при температурі випалу 1150÷1200 °С; мостові та стінові керамічні клінкерні вироби – при температурі 1070÷1100°С. Якість виробів, отриманих при знижених температурах термообробки, задовольняє вимоги державних стандартів.

### **Висновок**

Особливістю багатокомпонентних систем є складні міжфазові взаємодії, які важко відтворити графічно. При дослідженні таких систем найбільш доцільним є метод розбиття багатокомпонентної системи на елементарні політопи та визначення їх евтектичних та геометро-топологічних характеристик. При проектуванні складів композицій щільноспеченої кераміки необхідним є також аналіз кількісних та якісних ознак фазового складу, а також властивостей рідкої та кристалічних фаз, що дозволяє визначити оптимальну область для отримання майбутнього матеріалу з комплексом заданих експлуатаційних характеристик.

Набутий досвід демонструє можливість створення енергоефективних щільноспечених матеріалів при проектуванні їх складів з використанням нових даних про будову системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Такий підхід дозволив створити матеріали з максимальним рівнем спікання і заданим фазовим складом, що забезпечило отримання виробів з високими експлуатаційними та естетичними властивостями, при одночасному зниженні температури випалу на 100÷150 °С і скороченні тривалості термообробки в порівнянні з традиційними режимами.

**Список літератури:** 1. *Латин В.В.* Минералы. Диаграммы фазовых равновесий: справ очник [Текст] / *В.В. Латин, Н.И. Овсянников, Ф.В. Чухров.* – М.: Наука, 1974.– Вып.1: Фазовые равновесия, важные для природного минералообразования – 514 с. 2. *Бережной А.С.* Многокомпонентные щелочные оксидные системы [Текст] / *А.С. Бережной.* – К.: Наукова думка, 1988.– 196 с. 3. *Федоренко Е.Ю.* Теоретические и технологические основы получения энергоэффективных каменно-керамических материалов разного функционального назначения [Текст] / *Е.Ю. Федоренко, М.И. Рыщенко, Г.В. Лисачук, М.А. Чиркина* // Сб. докл. Междунар. науч.-практ. конференции «Инновационные материалы и технологии». – Белгород: БГТУ им. В.Г.Шухова. – 2011. – С. 238 – 242. 4. *Федоренко О.Ю.* Експрес-оцінка технологічних властивостей кварц-польовошпатових матеріалів в керамічному виробництві / *О.Ю. Федоренко, М.А. Чиркіна, К.М. Фірсов* // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка, 2009. – № 1(31).– С.49–52.

*Поступила в редколлегию 09.01.2012*