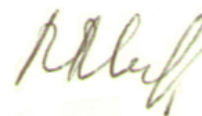


**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"**

**МІХЕЄНКО ЛАРИСА ОЛЕКСАНДРІВНА**



УДК 666.189.24

**СКЛОКРИСТАЛІЧНІ ФІЛЬТРУЮЧІ МАТЕРІАЛИ  
НА ОСНОВІ СИСТЕМИ  $R_2O - RO - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$**

спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків-2013

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор  
**Рищенко Михайло Іванович**,  
Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»,  
завідувач кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор  
**Голеус Віктор Іванович**,  
Український державний хіміко-технологічний  
університет, м. Дніпропетровськ,  
проректор з науково-педагогічної роботи,  
завідувач кафедри хімічної технології кераміки та скла

кандидат технічних наук, доцент  
**Литовченко Сергій Володимирович**,  
Харківський національний університет  
ім. В.Н. Каразіна, м. Харків,  
доцент кафедри матеріалів реакторобудування  
та фізичних технологій

Захист відбудеться « 14 » листопада 2013 р. о 12<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий « 1 » жовтня 2013 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Сучасний розвиток науки, техніки і виробництва вимагає створення нових функціональних силікатних матеріалів з комплексом покращених техніко-експлуатаційних властивостей, які визначаються областю та умовами їх застосування. До таких матеріалів, зокрема, відносяться пористі склокристалічні матеріали з високорозвиненою проникливою структурою, що можуть застосовуватися як фільтруючі елементи лабораторного і промислового устаткування в технологіях водоочищення, біотехнологіях, а також у медицині.

Для склокристалічних фільтрів на перше місце виходять такі властивості, як термічна і хімічна стійкість, механічна міцність. Саме високі показники цих властивостей забезпечать багатофункціональність і можливість хімічної і термічної регенерації фільтрів, що надає можливість їх багаторазового використання. Завдяки цьому, а також ресурсо- та енергозощадній технології їх виробництва при понижених температурах структуро- та фазоутворення, такі матеріали є конкурентоспроможними у порівнянні з існуючими матеріалами аналогічного призначення.

В зв'язку з вищезначеним актуальними є дослідження, спрямовані на встановлення фізико-хімічних основ енергозощаджуючої технології пористих фільтруючих матеріалів багаторазового використання, що і визначило напрямок дисертаційної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами.** Дисертаційна робота виконувалась згідно з планом науково-дослідницької діяльності кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» у рамках завдань фундаментальних та прикладних держбюджетних НДР МОН України: «Розробка теоретичних основ отримання низькотемпературних покриттів по кераміці, здатних до швидкої кристалізації, методом регульованого фазоутворення» (ДР № 0198U001059); «Розробка теоретичних основ одержання скломатричних ком-позиційних покриттів та матеріалів на базі скла системи  $R_2O-RO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-TiO_2$  з використанням методу спрямованої кристалізації і принципу організованої мікрогетерогенності» (ДР № 0100U001085); «Теоретичні основи низькотемпературного синтезу нового класу високостійких склокристалічних матеріалів та покриттів» (ДР № 0103U001530); «Встановлення закономірностей структуро- та фазоутворення в нових керамічних матеріалах за умов інтенсифікованої термообробки» (ДР № 0106U001505); «Дослідження можливості створення пористих фільтруючих матеріалів різноманітного призначення з низькою температурою структуро- та фазоутворення» (ДР № 0111U002278), в яких здобувач була виконавцем окремих етапів.

**Мета і задачі досліджень.** Метою дисертаційної роботи є розробка наукових основ і технологічних принципів отримання фільтруючих склокристалічних матеріалів багатофункціонального призначення з низькою температурою структуро- та фазоутворення на основі системи  $R_2O-RO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ .

Для реалізації мети вирішувались наступні задачі:

- проведення теоретичних досліджень системи  $R_2O-RO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  ( $R_2O - Na_2O, RO - ZnO, CaO, MgO$ ) і визначення областей складів стекел, здатних



за рахунок створення раціональних композицій карбонатних газоутворювачів і легкотопких стекел системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , здатних до кристалізації діопсиду і цинкового петаліту в умовах низькотемпературних швидкісних режимів термічної обробки.

Вперше:

- отримані теоретичним шляхом нові дані щодо фазових співвідношень в субсолідусній частині системи  $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  з урахуванням наявності фази цинкового петаліту ( $\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2$ ) та температури розкладу сполуки; доповнено базу термодинамічних констант для  $\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2$  і  $\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ ;

- методом спрямованої кристалізації легкотопких стекел системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  з добавкою карбонатних газоутворювачів в умовах низькотемпературного швидкісного випалу ( $740\text{ }^\circ\text{C}$ , 30 хвилин) в пористих матеріалах синтезовано комплекс кристалічних фаз (діопсид, цинковий петаліт), що забезпечують високу механічну міцність ( $13 \div 14$  МПа), термічну стійкість ( $400 \div 450\text{ }^\circ\text{C}$ ) і кислотостійкість по відношенню до 20-%  $\text{HCl}$  ( $99,10 \div 99,98\%$ ) склокристалічних фільтрів;

- визначено склади стекел з високою кристалізаційною здатністю та в'язкістю розплавів в межах  $10^4 \div 10^{4,2}$  Па·с, встановлені склади піноутворюючих композицій та межі вмісту в них фазоутворюючих оксидів і газоутворюючої карбонатної добавки (3 мас. % понад 100 % скла), що дозволяють отримувати заданий фазовий склад і високо-розвинену проникливу пористу структуру склокристалічних матеріалів;

- встановлені технологічні принципи формування пористої структури склокристалічних фільтрів з низькою температурою структуро- та фазоутворення, які полягають у поєднанні температурних інтервалів топлення стекел і дегазації газоутворювача ( $700 \div 800\text{ }^\circ\text{C}$ ) при дотриманні у складах стекел стехіометричних співвідношень фазоутворюючих оксидів;

- доповнені технологічні основи одержання пористих матеріалів на основі силікатних стекел в напрямку створення багатофункціональних пористих склокристалічних матеріалів за умов енергозощадної технології, які можуть використовуватися як фільтрувальні елементи установок для механічного очищення рідких середовищ.

**Практичне значення одержаних результатів.** За результатами висунутих у роботі наукових положень та отриманих експериментальних даних визначені склади піноутворюючих сумішей на основі модельних стекел системи  $\text{R}_2\text{O}-\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  і обраних газоутворюючих добавок, запропонована технологія отримання склокристалічних пористих матеріалів із заданим фазовим складом та керованими властивостями для використання в хімічній та біохімічній галузях.

Фільтруючі склокристалічні матеріали, які отримані за створеною енергозощадною технологією, пройшли апробацію в гемологічній лабораторії експертизи і сертифікації коштовних каменів ТОВ «Г.Л.Е.С.» (м. Харків) як уловлювачі технологічних уламків для зменшення відсотку загальних втрат діамантової сировини. Розроблені матеріали пройшли випробування в Харківському науково-дослідному інституті ім. І.І. Мечнікова як фільтри для очищення живильних біологічних сере

довищ, де підтвердили свою ефективність та рекомендовані до впровадження. Науково-технічна новизна розробок підтверджена деклараційним патентом України на корисну модель (№ 62750).

Результати досліджень впроваджено в навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» при підготовці бакалаврів, спеціалістів і магістрів за спеціальністю 05130104 «Хімічні технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів».

**Особистий внесок здобувача.** Основні наукові положення і експериментальні результати, винесені на захист дисертаційної роботи, отримані здобувачем особисто. Серед них: аналіз науково-технічних та патентних даних щодо сучасного стану виробництва функціональних силікатних фільтруючих матеріалів; участь у плануванні та проведенні теоретичних і експериментальних досліджень; аналіз та інтерпретація отриманих результатів. Постановка задач досліджень, аналіз і обговорення отриманих результатів виконувались здобувачем спільно з науковим керівником.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідалися на: Міжнародній науково-технічній конференції «Прикладные исследования в технологии производства стекла и стеклокристаллических материалов» (м. Костянтинівка, 1997 р.); Всеукраїнській науковій конференції «Українське гончарство на порозі третього тисячоліття» та Всеукраїнській науковій конференції «Українське гончарство – 2000: Погляд у майбутнє» (с. Опішне, 1999 – 2000 рр.); VIII Міжнародній науково-технічній конференції «Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье» (м. Харків, 2000 р.); Перших та Других наукових читаннях «Фізико-хімічні проблеми керамічного матеріалознавства» імені академіка НАН України Бережного А.С. із міжнародною участю (м. Харків, 2001, 2004 рр.); Міжнародних науково-технічних конференціях «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности» (м. Харків, 2001, 2004, 2011 – 2012 рр.); Всеукраїнській науково-технічній конференції студентів і аспірантів «Хімія і хімічна технологія – 2002» (м. Дніпропетровськ, 2002 р.); Третій Всеукраїнській конференції студентів і аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (м. Київ, 2002 р.); XI, XIII, XV, XVI та XVII Міжнародних науково-технічних конференціях «Теорія та практика процесів подрібнення, розподілу, змішування та ущільнення матеріалів» (м. Одеса, 2003, 2005, 2007 – 2009 рр.); Українській науково-технічній конференції «Фізико-технічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» (м. Дніпропетровськ, 2006 р.); III та V Всеукраїнських конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Донецьк, 2009, 2011 рр.); VI Міжнародній конференції «Сотрудничество для решения проблемы отходов» (м. Харків, 2009 р.); Другій Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2010» (м. Харків, 2010 р.); VII Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji «Perspektywiczne opracowania są nauką i technikami – 2011» (м. Пшемисль, Польща, 2011 р.); Всеросійській молодіжній науковій школі «Химия и технология полимерных и композиционных материалов» (м. Москва, 2012 р.).

**Публікації.** Основні положення і наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 27 наукових працях, серед них: 12 статей у фахових виданнях України, 1 деклараційний патент України на корисну модель.

**Структура й обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку джерел інформації, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 190 сторінок, з них – 34 рисунки по тексту, 4 рисунки на 4 окремих сторінках, 16 таблиць по тексту, 7 таблиць на 14 окремих сторінках, список використаних джерел інформації з 181 найменувань на 21 сторінці та 4 додатки на 12 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність та доцільність дисертаційної роботи, сформульовано її мету і задачі, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, наукову новизну та практичну значущість роботи.

У **першому розділі** наведено аналіз науково-технічної й патентної літератури з питань отримання пористих скломатеріалів різного призначення. Проаналізовано основи традиційної технології одержання піноскла, а також вимоги до пористих матеріалів на основі стекел, що можуть бути використані як фільтри. Розглянуті теоретичні основи отримання піноматеріалів на основі лужних алюмосилікатних стекел.

Узагальнено дані щодо систем оксидів, придатних для отримання пористих склокристалічних матеріалів з високими хімічними, термічними і механічними характеристиками. Проаналізовано існуючі види газоутворюючих добавок для отримання піностекел з різним характером пористої структури.

Аналіз досліджень в області створення пористих скломатеріалів на основі стекел показав, що питання, пов'язані зі встановленням закономірностей їх фазоутворення та формування досконалої проникливої структури, є перспективним напрямком розвитку технології тугоплавких неметалічних матеріалів.

У **другому розділі** наведена характеристика використаних сировинних матеріалів, технічних продуктів і хімічних реактивів, викладені технологічні особливості отримання вихідних стекел і зразків пористих матеріалів, обґрунтовано вибір методик та приладів, а також наведено опис розрахункових та експериментальних методів досліджень, застосованих в роботі.

Для визначення структури, фазового складу і властивостей матеріалів використовували комплекс сучасних фізико-хімічних методів аналізу (рентгенофазовий, рентгенофлуоресцентний, диференційно-термічний, дилатометричний, петрографічний, електронно-мікроскопічний). Дослідження кристалізаційної здатності розроблених вихідних стекел проводили за методами термічного аналізу і масової кристалізації. Визначення дійсної щільності отриманих матеріалів здійснювали пікнометричним методом за ГОСТ 2211-65; уявну щільність та відкриту пористість встановлювали за ГОСТ 2409-95 (ISO 5017-88). Об'ємне водопоглинання зразків піноматеріалів визначали методом кип'ятіння, який прийнятий в технології піно

стекло; фільтруючу здатність і швидкість фільтрації піноматеріалів – згідно з оригінальною методикою, розробленою співробітниками інженерно-технологічного факультету Харківського державного університету харчування і торгівлі. Визначення механічних властивостей поруватих зразків проводили на гідравлічному пресі ПП-500 зі встановленням руйнівного зусилля, за яким визначали межу міцності при стиску. Кислотостійкість визначали зерновим методом (ГОСТ 473.2-81), термічну стійкість – за методикою циклічного нагрівання зразків з послідовним підвищенням температури до початку їх руйнування.

У **третьому розділі** наведені результати досліджень щодо вибору газоутворюючих добавок та їх кількості для отримання склокристалічних фільтруючих матеріалів при знижених температурах термічної обробки серед карбонатних газоутворювачів, які починають розкладатися при температурах 800 ÷ 900 °С.

Для отримання піноматеріалів зі сполученими порами на попередньому етапі досліджень як газоутворювачі були розглянуті крейда, мармурова крихта і стронціаніт. Як вихідні, здатні до кристалізації скла, температура розм'якшення яких повинна відповідати температурному інтервалу розкладання газоутворювача, були використані легкоплавкі скла системи  $\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (RO – CaO, MgO, ZnO) (шифр складу МК-5) і системи  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (шифр складу 22-14).

Диференційно-термічний аналіз (ДТА) газоутворювачів показав, що найбільш широким інтервалом розкладання характеризується крейда, найменшим – стронціаніт. У табл. 1 приведені швидкості зміни маси при нагріванні газоутворювачів при температурах, що знаходяться в межах інтервалу плавлення і кристалізації скла.

Таблиця 1

#### Характеристика процесів декарбонізації газоутворюючих добавок

Вид газоутворювача	Абсолютне значення швидкості зміни маси (%/хв) при температурах, °С			Температурний інтервал декарбонізації газоутворювача, °С
	700	800	температура максимальної швидкості реакції	
Крейда	0,1	0,5	5,5 (915 °С)	500 ÷ 960
Мармурова крихта	0,25	0,7	4,25 (920 °С)	700 ÷ 980
Стронціаніт	0,01	0,01	0,05 (930 °С)	915 ÷ 960

За даними ДТА скло встановлено, що процес плавлення скла складу МК-5 протікає в інтервалі температур 500 ÷ 780 °С, після чого розплав кристалізується в інтервалі 800 ÷ 900 °С. Для скла складу 22-14 процес плавлення відбувається в температурному інтервалі – 500 ÷ 760 °С, кристалізація розплаву відбувається в інтервалі температур 760 ÷ 900 °С. Аналіз процесів декарбонізації з урахуванням даних про їх швидкість показав, що для інтенсивного спінювання скла найбільш доцільною добавкою є мармурова крихта, процес розкладання якої характеризується найбільшою швидкістю в інтервалі температур, який відповідає найбільш інтенсивному плавленню скла.

Пороутворююча дія мармурової крихти в кількості 3 і 5 мас. % понад 100 % скла перевірялася експериментально у складі піноутворюючих сумішей. Темпера



тури випалу було встановлено на основі даних ДТА стекол і газоутворювачів: для зразків на основі скла МК-5 – 800 °С, а для зразків на основі скла 22-14 – 760 °С.

Вивчення структури, фазового складу і властивостей отриманих зразків показали можливість створення проникливих склокристалічних матеріалів при швидкісних режимах термообробки (36 хв.) з використанням як газоутворюючої добавки мармурової крихти (3 мас. % понад 100 мас. % стекла).

В роботі проведено теоретичне обґрунтування складів здатних до кристалізації стекол для отримання хімічно стійких і термостійких склокристалічних матеріалів на основі вивчення суб-солідусної будови базових систем ( $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  і  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ). Система  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  є добре дослідженою і представляє інтерес з точки зору отримання на її основі хімічно стійких і механічно міцних матеріалів методом спрямованої кристалізації діопсиду  $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$  ( $\text{CMS}_2$ ). Система  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  представляє практичний інтерес для отримання матеріалів з високими термічними характеристиками методом спрямованої кристалізації у вихідних стеклах цинкового петаліту  $\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2$  ( $\text{ZAS}_8$ ) з власним нульовим температурним коефіцієнтом лінійного розширення (ТКЛР), кристалізація якого можлива за умови термообробки стекол певних складів при температурах не вище 850 °С. Проте існуючі відомості про будову системи  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  не надають повного уявлення про фазові рівноваги нижче поверхні солідусу, що вимагало детальнішого вивчення фазових співвідношень в ній. Проведений термодинамічний аналіз системи  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  показав, що при температурах нижче 850 °С комбінації співіснуючих фаз визначатимуться конодами, які наведені на рис. 1.

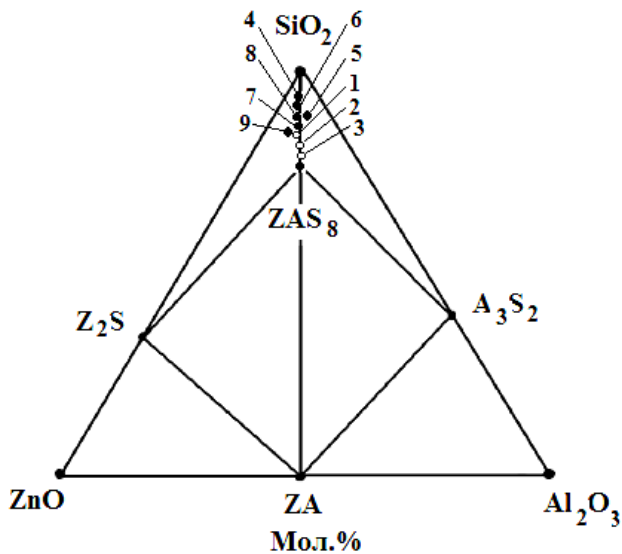


Рис. 1. Фазові співвідношення у системі  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  нижче температури 850 °С і фігуративні точки (1–9) хімічних складів розроблених стекол

вої системи  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  та

Фаза цинкового петаліту  $\text{ZAS}_8$  (рис. 1) може бути отримана в матеріалах, складу яких розташовуються у 4-х концентраційних трикутниках  $\text{S-ZAS}_8\text{-Z}_2\text{S}$ ,  $\text{S-ZAS}_8\text{-A}_3\text{S}_2$ ,  $\text{ZA-ZAS}_8\text{-Z}_2\text{S}$  і  $\text{ZA-ZAS}_8\text{-A}_3\text{S}_2$ , що обмежують області складів, які є перспективними для отримання термостійких склокристалічних матеріалів, а також на сполучних прямих  $\text{S-ZAS}_8$  і  $\text{ZAS}_8\text{-ZA}$ . При проведенні розрахунку енергії Гіббса в інтервалі температур 298 ÷ 1773 К використано відомі термодинамічні константи сполук, а у випадку їх відсутності вони були отримані шляхом розрахунків.

На основі системи  $\text{Na}_2\text{O-CaO-MgO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  розроблено хімічні складу склокристалічних композицій, що зберігають стехіометричні співвідношення оксидів петалітової і діопсидової фаз. В серіях складів «П» (петалітова) і «ПД» (петаліто-діопсидова) теоретичний вміст синтезованих фаз складав 50 %, 60 %, 70 %. Хімічні складу (табл. 2) приведені до базової системи  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  та

представлені фігуративними точками на фазовій діаграмі (рис. 1).

Проведено термодинамічний аналіз реакцій фазоутворення при кристалізації стекел розроблених складів, який показав, що найбільш імовірним механізмом утворення діопсиду є його синтез з чистих оксидів кальцію, магнію і силіцію. Найбільш переважним механізмом утворення цинкового петаліту є синтез за участю дісилікату цинку і ганіту.

Таблиця 2

**Хімічний склад вихідних стекел, що приведені до системи ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>**

Оксиди	Вміст оксидів у складі (мол. % / мас. %)								
	П-50	П-60	П-70	ПД-15-35	ПД-35-15	ПД-20-40	ПД-40-20	ПД-25-45	ПД-45-25
SiO <sub>2</sub>	86,6	83,0	80,0	95,0	91,2	93,8	88,6	91,4	87,2
	80,0	76,0	72,0	93,1	86,4	90,7	83,8	88,1	81,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,7	8,5	10,0	2,5	4,4	3,1	5,7	4,3	6,4
	11,1	13,3	15,6	3,7	7,6	5,2	9,0	6,6	10,5
ZnO	6,7	8,5	10,0	2,5	4,4	3,1	5,7	4,3	6,4
	8,9	10,7	12,4	3,2	6,0	4,1	7,2	5,3	8,2
	точка 1	точка 2	точка 3	точка 4	точка 5	точка 6	точка 7	точка 8	точка 9

Теоретична оцінка структури розроблених стекел і прогнозування їх кристалізаційної здатності (КЗ) за комплексом відомих структурних характеристик показали, що значення структурних коефіцієнтів досліджуваних стекел знаходяться в межах, які характерні для закристилізованих стекел:  $f_{Si} = 0,27 \div 0,32$ ,  $\Psi_B = 0,78 \div 1,38$ ,  $K_{кр} = 2,81 \div 3,91$ . З використанням комплексу розрахункових методик встановлено, що температура утворення гомогенного розплаву знаходиться в інтервалі  $1200 \div 1350$  °С, що відповідає розрахунковим значенням в'язкості  $\eta \approx 10$  Па·с. Температурний інтервал процесів спінювання і кристалізації досліджуваних стекел всіх складів складає  $700 \div 800$  °С ( $\lg \eta = 4,0 \div 4,2$  Па·с).

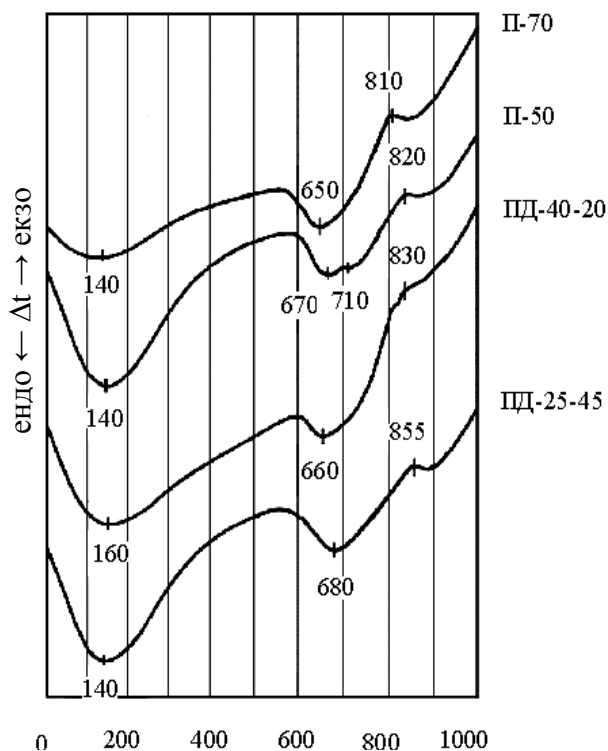


Рис. 2. Диференційно-термічні криві вихідних стекел

Для проведення диференційно-термічного аналізу стекла поділені на групи залежно від вмісту ZnO. За даними ДТА (рис. 2), проведеного в інтервалі температур  $20 \div 1000$  °С встановлено, що збільшення вмісту ZnO призводить до відповідного збільшення інтенсивності кристалізації новоутворень. З рис. 2 також видно, що всі досліджувані стекла характеризуються різними, хоча й близькими, інтервалами температур, в яких протікають кристалізаційні процеси.

Експериментальне визначення кристалізаційної здатності розроблених стекел методом масової кристалізації в інтервалі температур  $600 \div 900$  °С показало, що для

отримання об'ємно закристалізованих матеріалів найбільш перспективними є стекла складів П-50, П-60, П-70, ПД-25-45 і ПД-45-25. Встановлені значення температур початку кристалізації розроблених стекол  $750 \div 800$  °С дозволяють здійснювати їх низькотемпературну швидкісну (30 хвилин) термічну обробку, що сприятиме енергозбереженню. Практичні режими випалу для отримання пористих матеріалів обрано за результатами термічного аналізу і дослідження кристалізаційної здатності стекол. Стадія відпалу відсутня, а залишкові напруження в пористому матеріалі знімаються за рахунок рівномірної поризації та об'ємної кристалізації.

Для оцінки впливу режиму випалу та хімічного складу скла на макроструктуру зразків досліджено вид і розмір пор, а також водопроникність, яка характеризує фільтруючу здатність матеріалів. Встановлено, що найбільшою водопроникністю  $80 \div 100$  % характеризуються матеріали з розміром пор  $0,5 \div 3,5$  мм, які були отримані при оптимальних параметрах термообробки – температурі випалу  $740$  °С з ізотермічною витримкою 4 хвилини.

**Четвертий розділ** присвячено експериментальним дослідженням, спрямованим на визначення властивостей, фазового складу та структури отриманих пористих матеріалів на основі системи  $R_2O-RO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ .

За результатами досліджень фізико-хімічних і механічних властивостей пористих матеріалів можна назвати межі необхідних показників цих властивостей, які забезпечують отримання склокристалічних піноматеріалів з ефективною проникливою структурою і механічною міцністю на рівні  $9,2 \div 14,0$  МПа: відкрита пористість –  $41,2 \div 48,0$  %, уявна щільність –  $1,17 \div 1,34$  г/см<sup>3</sup>, об'ємне водопоглинання –  $30,8 \div 40,89$  % і швидкість фільтрації –  $0,27 \div 0,30$  м/с.

Серед усіх розроблених матеріалів такі властивості характерні для зразків фільтрів, отриманих на основі складів П-50, П-70, ПД-15-35, ПД-35-15, ПД-25-45 та ПД-45-25.

В якості експлуатаційних показників, що сприятимуть можливості проведення регенерації пористих матеріалів хімічними і термічними методами, досліджені кислотостійкість по відношенню до 20 % HCl та термостійкість. Практично всі матеріали петалітової серії і матеріали складів ПД-25-45 і ПД-45-25 мають максимальні показники кислотостійкості ( $95,65 \div 99,98$  %). Пористі матеріали петалітової серії характеризуються високими значеннями термічної стійкості ( $400 \div 450$  °С). Це пояснюється різною кількістю цинкового петаліту, утворення якого очікується в розроблених матеріалах. Визначення температурного коефіцієнта лінійного розширення дослідних матеріалів усіх складів показало, що зразки на основі стекол П-50, П-70 і ПД-45-25 характеризуються мінімальними значеннями цього показника – від  $-0,5 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> до  $0,2 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>, що також пояснює високі показники термостійкості.

Дослідження фазового складу отриманих матеріалів в системі  $R_2O-RO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  проведено з використанням рентгенофазового (РФА) і рентгенофлуоресцентного методів аналізу, а також електронної мікроскопії та петрографії. Проведений РФА показав, що у складі продуктів кристалізації присутні тверді розчини зі структурою, імовірно, цинкового петаліту і β-кварцу, діоксид і ганіт у комбінації з

такими супутніми фазами, як вілеміт, анортит і кристобаліт. На рис. 3 представлені результати РФА матеріалів складів П-70 і ПД-45-25. Фаза цинкового петаліту є складною для визначення, але відомо, що тверді розчини  $ZAS_8$  за своєю структурою подібні літєвому петаліту ( $LiAS_8$ ), тому доказом їх наявності в термостійких матеріалах складів П-50, П-70 і ПД-45-25 є незначні відхилення міжплощинних відстаней  $ZAS_8$  від аналогічних відстаней для  $LiAS_8$ .

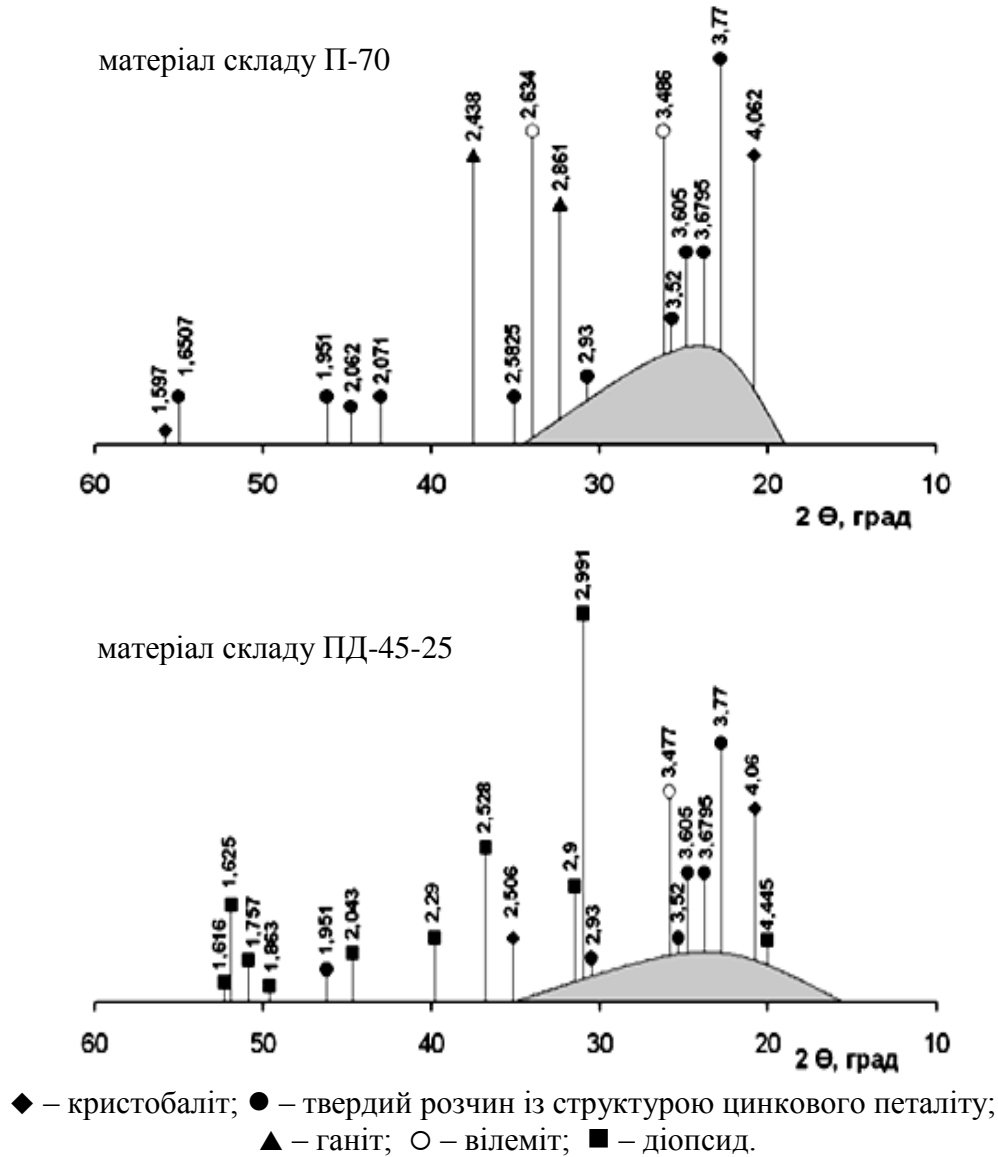


Рис. 3. Штрих-рентгенограми пористих склокристалічних матеріалів оптимальних складів для матеріалу складу П-70. На рис. 3 наведено інтенсивності характерних ліній цинку, алюмінію та силіцію. Враховуючи взаємний вплив цих елементів у легкій матриці пористого скла, розраховано масовий вміст оксидів  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$

і  $\text{SiO}_2$ , які містяться в дослідних матеріалах у наступному співвідношенні  $\text{ZnO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 1 : 8$ .

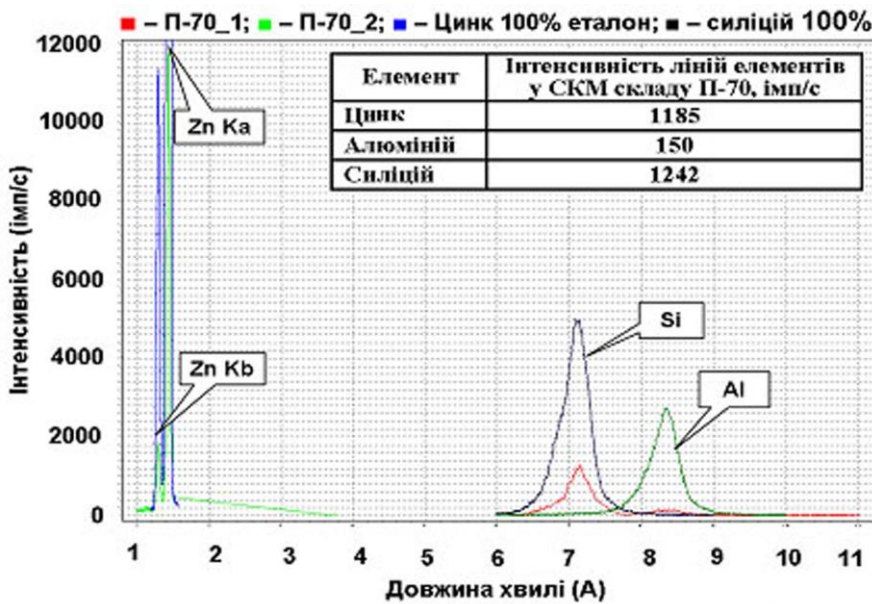


Рис. 4. Результати рентгенофлуоресцентного аналізу пористого матеріалу складу П-70

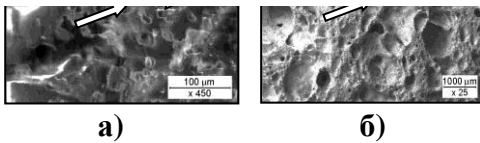


Рис. 5. Склокристалічний матеріал складу ПД-45-25

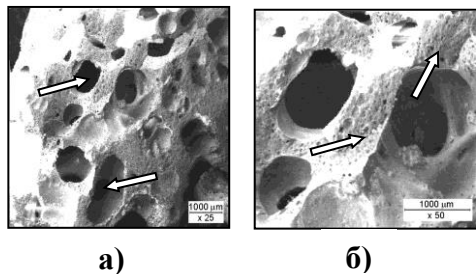


Рис. 6. Склокристалічний матеріал складу П-70

Це узгоджується зі стехіометрією цинкового петаліту  $\text{ZAS}_8$ , яку закладено у хімічні склади стекел. Така закономірність відповідності вмісту оксидів простежується в матеріалах складів П-50, П-70 і ПД-45-25. Високий рівень властивостей матеріалів цих складів пояснюється формуванням в них переважно цинкового петаліту і діопсиду.

Для подальших досліджень, спрямованих на вивчення мікроструктури фільтруючих матеріалів, в межах кожної серії обрані оптимальні з точки зору кращих властивостей матеріали складів П-70 і ПД-45-25.

На рис. 5а показано вихідне скло, в якому при збільшенні у 450 разів помітні кристали (позначені стрілками). Рентгеновський мікрозонд встановив наявність в окремих кристалах елементів Zn, Al і Si, причому силіцій знаходиться у переважній кількості. Ці дані з урахуванням попередніх досліджень свідчать про наявність в матеріалах твердого розчину зі структурою цинкового петаліту. Матеріал складу ПД-45-25 (рис. 5б) характеризується відкритою поруватістю з розміром пор від 0,1 до 0,7 мм. Склокристалічний матеріал складу П-70 (рис. 6а) рівномірно пронизаний порами ( $d = 1$  мм), наочно видна сполучена структура поруватого простору (рис. 6б). Саме така структура забезпечує високу водопроникність пористих матеріалів та можливість їх використання як ефективних фільтрів.

Петрографічними дослідженнями фазового складу фільтруючих матеріалів оптимальних складів підтверджено наявність заданих кристалічних новоутворень.

Основною кристалічною фазою матеріалу складу П-70 є цинковий петаліт (22,5%),

матеріалу складу ПД-45-25 – діоксид в такій же кількості. Матеріали характеризуються тонкокристалічною структурою з максимальним розміром кристалів переважаючих фаз 6 мкм і сумарним вмістом кристалічних фаз ~ 38 % (П-70) та ~ 48 % (ПД-45-25). Розроблені матеріали рівномірно поризовані переважно проникливими порами. В результаті проведених досліджень шляхом порівняльного аналізу комплексу експлуатаційних властивостей як оптимальні обрані склокристалічні пористі матеріали на основі стекел П-70 і ПД-45-25. Характеристика фільтрів, виготовлених з цих матеріалів, надана в табл. 3.

В п'ятому розділі представлені практичні рекомендації щодо використання результатів розробок склокристалічних фільтруючих матеріалів на основі системи  $R_2O-RO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ .

Наведено дані лабораторно-промислової апробації розроблених пористих склокристалічних матеріалів в Харківському науково-дослідному інституті ім. І.І. Мечнікова як носіїв живильних рідких середовищ та фільтрів при їх очищенні. Також випробовування розроблених фільтрів проводилися в гемологічній лабораторії ТОВ «Г.Л.Е.С.» на предмет доцільності та ефективності їх використання на ювелірних підприємствах у технологічному процесі отримання діамантів для зменшення загальних втрат коштовної діамантової сировини. Позитивні результати по випробовуванню матеріалів припускають можливість їх багаторазового використання завдяки здатності до регенерації хімічними та термічними методами.

Таблиця 3

**Властивості та зовнішній вигляд фільтруючих склокристалічних матеріалів оптимальних складів**

Властивості фільтруючих матеріалів	Шифр складу	
	П-70	ПД-45-25
Відкрита пористість, %	47,0	48,0
Об'ємне водопоглинання, %	40,89	40,00
Водопроникнення, %	97	100
Межа міцності при стиску, МПа	13,4	14,0
Кислотостійкість, %	99,98	99,10
Термічна стійкість, °С	450	400

ефективних поруватих фільтруючих матеріалів багатofункціонального призначення, які одержують на основі легкоплавких, здатних до кристалізації стекел системи  $Na_2O-ZnO-MgO-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  в умовах швидкісних режимів термічної обробки з використанням вітчизняних сировинних матеріалів.

1. Проведено теоретичні дослідження системи  $R_2O-RO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  ( $R_2O - Na_2O$ ,  $RO - ZnO$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ) та її підсистем  $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$  і  $CaO-MgO-SiO_2$ , в яких з використанням комплексу фізико-хімічних і термодинамічних розрахунків спрогнозовано фазовий склад продуктів кристалізації стекел, здатних до синтезу діоксиду та цинкового петаліту. Встановлені фазові співвідно

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-практичну задачу, спрямовану на розробку енергозощадної технології ефек-

шення в субсолідусній частині системи  $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$  з урахуванням наявності в ній фази цинкового петаліту і температурної області його існування, що дозволило визначити області складів системи, перспективні для отримання термостійких склокристалічних матеріалів на основі цинкового петаліту.

2. Здійснено обґрунтований вибір газоутворюючих домішок як необхідної складової вихідних сумішей для отримання пористих склокристалічних матеріалів з проникливою структурою на підставі вивчення процесів фазових перетворень, що протікають при термічній обробці газоутворюючих добавок. Встановлено найбільш ефективний газоутворювач (мармурова крихта в кількості 3 мас. % понад 100 % скла), за рахунок використання якого доведена можливість отримання матеріалів з високорозвиненою проникливою структурою.

3. Розроблено склади легкотопких стекол в системі  $Na_2O-ZnO-MgO-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ , які є основою експериментальних складів піноутворюючих композицій для отримання фільтруючих склокристалічних матеріалів з високорозвиненою пористою структурою, заданим фазовим складом і властивостями. Визначені температури утворення гомогенного розплаву ( $1250 \div 1300$  °C), які відповідають в'язкості  $\eta \approx 10$  Па·с і температурний інтервал протікання процесів спінювання і кристалізації досліджуваних стекол ( $700 \div 800$  °C) при значеннях в'язкості їх розплавів в межах  $10^4 \div 10^{4.2}$  Па·с.

4. Проведені теоретичні та експериментальні дослідження кристалізаційної здатності розроблених стекол, визначені межі вмісту в них фазоутворюючих оксидів, які забезпечують синтез цинкового петаліту ( $ZnO$  – не менш 5,5 мас. % і  $Al_2O_3$  – не менш 7 мас. %) та діопсиду ( $CaO$  і  $MgO$  – не менш 4 мас. % та 3 мас. % відповідно) при отриманні пористих склокристалічних матеріалів в умовах швидкісних режимів термічної обробки (30 хв).

5. Досліджено вплив режимів випалу на пористу структуру і властивості розроблених поруватих матеріалів і встановлено, що високі значення водопроникності матеріалів ( $80 \div 100$  %) забезпечують їх відкрита пористість  $\sim 50$  % і розмір пор  $0,5 \div 3,5$  мм. Визначені оптимальні технологічні параметри одержання фільтруючих склокристалічних матеріалів, які забезпечують їх необхідну пористу структуру: температура випалу –  $740$  °C з ізотермічною витримкою 4 хвилини, тривалість циклу випалу – 30 хвилин.

6. Досліджено фізико-хімічні, механічні та експлуатаційні властивості пористих матеріалів та їх фазовий склад. Оптимальними з точки зору властивостей і структури визначено проникні матеріали складів П-70 і ПД-45-25. Високі показники експлуатаційних властивостей пористих матеріалів цих складів при відкритій пористості  $47 \div 48$  % забезпечуються тонкодисперсною кристалізацією основних кристалічних фаз – цинкового петаліту і діопсиду з максимальною сумарною кількістю кристалічних фаз в матеріалах 48 %. Показники термічної стійкості ( $400 \div 450$  °C) і кислотостійкості ( $99,10 \div 99,98$  %) розроблених пористих склокристалічних матеріалів, а також високі значення межі міцності при стиску ( $13 \div 14$  МПа) при значеннях водопроникності близько 100 % і швидкості фільтрації  $0,28 \div 0,29$  м/с дозволяють використовувати розроблені матеріали як багаторазові універсальні

фільтри для очищення рідких агресивних середовищ з можливістю проведення їх термічної і хімічної регенерації.

7. Розроблені в дисертаційній роботі пористі склокристалічні матеріали з позитивними результатами пройшли лабораторно-промислові випробування у Харківському науково-дослідному інституті ім. І.І. Мечнікова як багаторазові фільтри та носії живильних агарових середовищ, а також в гемологічній лабораторії експертизи та сертифікації коштовного каміння ТОВ «Г.Л.Е.С.» (м. Харків) у технологічному процесі отримання діамантів як уловлювачі технологічних уламків та фільтри для зменшення відсотка загальних втрат діамантової сировини. Результати дисертаційної роботи впроваджені у навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ» при підготовці бакалаврів, спеціалістів та магістрів за спеціальністю 05130104 «Хімічні технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів».

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Михеєнко Л.А. Перспективные области применения и эффективная технология получения пористых ситаллов / Л.А. Михеєнко, Е.Ю. Федоренко // Вісник ХДПУ. – 1998. – Вип. 18. – С. 18 – 25.

Здобувачем встановлено можливість отримання склокристалічних піноматеріалів з високими фізико-хімічними властивостями.

2. Михеєнко Л.А. Получение пористых материалов с высокими физико-механическими и химическими свойствами / Л.А. Михеєнко // Вісник ХДПУ. – 1999. – Вип. 33. – С. 101 – 104.

Здобувачем досліджено вплив виду та концентрації газотворюючих домішок на формування поруватої структури стекол та їх експлуатаційні властивості.

3. Михеєнко Л.А. Разработка технологических параметров получения пеноситаллов с использованием термического анализа / М.И. Рыщенко, Л.А. Михеєнко, Е.Ю. Федоренко // Вопросы химии и химической технологии. – 1999. – № 2. – С. 29 – 30.

Здобувачем за допомогою термічного аналізу модельних стекол та піноуворюючих сумішей були розроблені оптимальні параметри для формування склокристалічних піноматеріалів з високими показниками міцності.

4. Михеєнко Л.О. Технология закристалізованих поруватих матеріалів, що містять в якості основних фаз діопсид, сподумен та ганіт / М.І. Рищенко, Л.О. Михеєнко, Л.П. Щукіна // Сборник научных трудов ОАО «УкрНИИогнеупоров им. А.С. Бережного». – 2001. – № 101. – С. 165 – 168.

Здобувачем удосконалена технологія одержання склокристалічних піноматеріалів та запропоновані різноманітні області їх використання.

5. Михеєнко Л.А. Комплексное исследование фазового состава и структуры пористых стеклокристаллических материалов / М.И. Рыщенко, Л.А. Михеєнко, Л.П. Щукіна, А.А. Батурич // Стекло и керамика. – 2003. – № 6. – С. 9 – 11.

Здобувачем досліджено мікроструктура і фазовий склад поруватих склокристалічних матеріалів за допомогою методів рентгенофазового, рентгенофлуоресцентного та електронно-мікроскопічного аналізу.



6. Михеенко Л.А. Особенности приготовления дисперсных смесей для получения фильтрующих материалов на основе кристаллизующихся стекол / Л.А. Михеенко // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – 2003. – № 103. – С. 158 – 162.

Здобувачем доказово обґрунтовані переваги мокрого помелу модельних стекол для приготування дисперсних сумішей при отриманні фільтруючих склокристалічних матеріалів.

7. Михеенко Л.А. Научные основы получения пористых материалов для фильтрации жидкостей различной химической активности / Л.А. Михеенко, М.И. Рыщенко // Вісник НТУ «ХП». – 2004. – № 34. – С. 117 – 120.

Здобувачем доведено можливість отримання склокристалічних матеріалів з проникливою структурою методом спрямованої кристалізації легкотопких стекол системи  $R_2O - RO - Al_2O_3 - V_2O_3 - SiO_2$ .

8. Михеенко Л.А. О возможности использования пористых стекломатериалов для рекуперации алмазосодержащих отходов / Л.А. Михеенко // Труды НИОХИМ. – 2007. – Т. 75. – С. 115 – 120.

Здобувачем розглянута та доведена можливість використання розроблених пористих склокристалічних матеріалів в якості уловлювачів технологічних уламків для зменшення відсотка загальних втрат діамантової сировини.

9. Михеенко Л.А. Фильтрующие стеклокерамические пористые материалы для очистки воды / М.И. Рыщенко, Л.А. Михеенко, Е.Ю. Федоренко, Л.П. Щукина // Экология и промышленность. – 2009. – № 1. – С. 33 – 35.

Здобувачем встановлена можливість та доведена доцільність використання глини Веролоубівського родовища для отримання фільтруючих стеклокерамічних пористих матеріалів, які призначені для механічного очищення води.

10. Михеенко Л.А. Система  $ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$  как основа для получения стеклокристаллических фильтров / М.И. Рыщенко, Л.П. Щукина, Л.А. Михеенко, Я.Н. Питак, О.Я. Питак // Керамика: наука и жизнь. – 2009-2010, № 4 (6) – 1 (7). – С. 33 – 37.

Здобувачем встановлені фазові співвідношення у системі  $ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$  для визначення елементарних трикутників системи та експериментально підтверджена можливість синтезу в фільтруючих матеріалах ганіта, кварца і Zn-петаліта.

11. Михеенко Л.А. Новые области применения стеклокристаллических фильтров / Л.А. Михеенко // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2011. – № 2/6. – С. 29 – 32.

Здобувачем запропоновані нові можливості для застосування синтезованих склокристалічних фільтрів, отриманих за розробленою енергозберігаючою технологією.

12. Міхеєнко Л.О. Вплив органічних та неорганічних поризаторів на властивості пористо-пустотілої будівельної кераміки / Л.П. Щукіна, О.В. Пилипчатін, Я.О. Галушка, Л.О. Міхеєнко // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – Вип. 32. – С. 159 – 164.

Здобувачем здійснена технологічна оцінка неорганічних поризуючих добавок, які можуть бути використані при отриманні нових теплоефективних матеріалів.

13. Пат. 62750 Україна, МПК C03C 11/00. Скло для отримання піноматеріалу / Рищенко М.І., Міхеєнко Л.О., Щукіна Л.П., Федоренко О.Ю.; заявник та власник патенту НТУ «ХПІ». – № u201102441; заявл. 01.03.2011; опубл. 12.09.2011, Бюл. № 17.

Здобувачем розроблені склади вихідних стеклокристалічних матеріалів.

14. Міхеєнко Л.А. Пеноматеріали на основі кристалізуючих стеклокристалічних систем  $R_2O - RO - B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$  / М. И. Рыщенко, Л.А. Міхеєнко, Е.Ю. Федоренко // Прикладные исследования в технологии производства стекла и стеклокристаллических материалов: Междунар. науч.-техн. конф., 28-30 окт. 1997 г.: тезисы докл. – Константиновка, 1997. – С. 39.

Здобувачем наведені переваги використання закристалізованих піноматеріалів в порівнянні з традиційними піноматеріалами на основі скла.

15. Міхеєнко Л.А. Технологические процессы при производстве стеклокристаллического пеноматериала, его структура и свойства / М.И. Рыщенко., Л.А. Міхеєнко, Л. П. Щукина // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Междунар. науч.-техн. конф., 24-25 апр. 2001 г.: тезисы докл. – Х., 2001. – С. 58.

Здобувачем доведено можливість отримання високоміцного стеклокристалічного матеріалу з проникненою структурою за одностадійним способом виробництва.

16. Міхеєнко Л.А. Влияние условий синтеза пористых стеклокристаллических материалов на свойства готовых изделий / М.И. Рыщенко, Л.А. Міхеєнко, Л.П. Щукина, Г.В. Мысачка // Хімія і хімічна технологія – 2002: Всеукр. науч.-техн. конф. студ. і асп., 24-25 квіт. 2002 р.: тези доп. – Дніпропетровськ, 2002. – С. 51 – 52.

Здобувачем вказані умови синтезу стеклокристалічних фільтрів та визначено властивості отриманих матеріалів.

17. Міхеєнко Л.А. Направленная кристаллизация как метод для создания полифункциональных фильтрующих материалов / Л.А. Міхеєнко // Сучасні проблеми хімії: III Всеукр. конф. студ. і асп., 16-17 трав. 2002 р.: зб. тез доп. – К., 2002. – С. 76 – 77.

Здобувачем доведено доцільність використання методу направленої кристалізації для отримання фільтруючих стеклокристалічних матеріалів різноманітного призначення.

18. Міхеєнко Л.А. Химическая и термическая стойкость фильтрующих стеклокристаллических материалов / Л.А. Міхеєнко // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Междунар. науч.-техн. конф., 7-8 апр. 2004 г.: тезисы докл. – Х., 2004. – С. 73 – 74.

Здобувачем досліджено залежність експлуатаційних властивостей стеклокристалічних фільтрів від хімічного складу модельного скла, виду газотворювача та технологічних особливостей виробництва матеріалів.

19. Михеенко Л.А. Термодинамическое исследование процессов фазообразования закристаллизованных пеноматериалов / М.И. Рыщенко, Л.А. Михеенко, Л.П. Щукина // Фізико-технічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів: Укр. наук.-техн. конф., 27-29 вер. 2006 р.: тези доп. – Дніпропетровськ, 2006. – С. 115.

Здобувачем проведені термодинамічні розрахунки з метою визначення вірогідності протікання реакцій утворення діопсиду, ганіту та цинкового петаліту в стеклах системи  $R_2O - RO - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ .

20. Михеенко Л.А. Создание универсальных стеклокристаллических фильтров / Л.А. Михеенко // Хімічні проблеми сьогодення: III Всеукр. наук. конф. студ., асп. і мол. вчених, 17-19 бер. 2009 р.: тези доп. – Донецьк, 2009. – С. 137.

Здобувачем доведено можливість створення фільтруючих матеріалів з частковим використанням глинистої сировини для зниження собівартості виробів.

21. Михеенко Л.А. Получение фильтрующих стеклокристаллических материалов для очистки воды / М.И. Рыщенко, Л.А. Михеенко, Е.Ю. Федоренко, Л.П. Щукина // Сотрудничество для решения проблемы отходов: VI Междунар. конф., 8-9 апр. 2009 г.: матер. конф. – Х., 2009. – С. 225 – 226.

Здобувачем вказано на можливість синтезу склокристалічних фільтрів багаторазового використання для механічного очищення води.

22. Михеенко Л.А. Изучение фазовых соотношений в системе  $ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$ , перспективной для получения термостойких стеклокристаллических фильтров / Л.А. Михеенко, М.И. Рыщенко, Л.П. Щукина, С.М. Миколаенко // Хімічні Каразінські читання – 2010» (ХКЧ'10): II Всеукр. наук. конф. студ. та асп., 19-22 квіт. 2010 р.: тези доп. – Х., 2010. – С. 40 – 41.

Здобувачем ретельно досліджена система  $ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$ , в субсолідусній частині якої експериментально встановлені фазові співвідношення з урахуванням даних про присутність фази цинкового петаліту.

23. Михеенко Л.А. Оптимизация технологических параметров изготовления стеклокристаллических фильтрующих материалов / Л.А. Михеенко, М.И. Рыщенко, Л.П. Щукина, М.П. Хорт // Хімічні проблеми сьогодення: V Всеукр. наук. конф. студ., асп. і мол. вчених з між нар. участю, 14-17 бер. 2011 р.: тез доп. – Донецьк, 2011. – С. 133.

Здобувачем оптимізовані технологічні параметри виготовлення склокристалічних фільтрів та обґрунтована можливість їх багаторазової регенерації.

24. Михеенко Л.О. Теоретичні та технологічні основи отримання фільтрів у системі  $ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$  / М.І. Рищенко, Л.О. Михеенко, О.Ю. Федоренко, Л.П. Щукіна, О.О. Стрельнікова // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Междунар. науч.-техн. конф., 26-27 апр. 2011 г.: тезисы докл. – Х., 2011. – С. 66 – 68.

Здобувачем представлені теоретичні основи і запропонована розроблена енергозощаджуюча технологія виготовлення склокристалічних фільтрів різноманітного призначення.

25. Михеенко Л.А. Энергосберегающая технология пористых стеклокристаллических материалов многофункционального назначения / М.И. Рыщенко, Л.А. Михеенко, Л.П. Щукина, В.В. Давыскиба // Perspektywiczne opracowania są nauką i technikami – 2011. Chemia i chemiczne technologie: VII Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji, 07-15 listop. 2011 r.: materiały konf. – Przemyśl, 2011. – Vol. 48. – S. 85 – 89.

Здобувачем експериментально доведено можливість отримання багатofункціональних склокристалічних фільтрів зі зниженою температурою структуро- та фа-зоутворення.

26. Михеєнко Л.О. Кристалізаційна здатність стеклов системи  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  / М.І. Рищенко, Л.П. Щукіна, Л.О. Михеєнко, В.В. Давискиба // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Междунар. научно-техн. конф., 24-25 апр. 2012 г.: тез. докл. – Х., 2012. – С. 69 – 71.

Здобувачем теоретично і експериментально доведена кристалізаційна здатність дослідних стеклов, та остаточно визначено умови їх термічної обробки, які б забезпечували об'ємну кристалізацію стеклов.

27. Михеенко Л.А. Создание стеклокристаллических фильтрующих материалов на основе системы  $\text{R}_2\text{O} - \text{RO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  / Л.А. Михеенко, М.И. Рыщенко, М.А. Чиркина, В.В. Давыскиба // Химия и технология полимерных и композиционных материалов: Всероссийская молодежная школа, 26-28 нояб. 2012 г.: матер. конф. – М., 2012. – С. 212.

Здобувачем проведена апробація склокристалічних фільтрів та доведена ефективність їх використання в якості уловлювача осколків та у вигляді фільтра для очищення алмазовміщуючих суспензій в технологічному процесі переробки алмазів на діаманти на ювелірних підприємствах для зменшення відсотка незворотних втрат коштовної алмазної сировини.

## АНОТАЦІЇ

**Михеєнко Л.О. Склокристалічні фільтруючі матеріали на основі системи  $\text{R}_2\text{O}-\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .** – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2013 р.

Дисертацію присвячено розробці складів легкотопких стеклов на основі системи  $\text{R}_2\text{O}-\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  ( $\text{R}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}$ ;  $\text{RO} - \text{CaO}, \text{MgO}, \text{ZnO}$ ) та встановленню технологічних параметрів отримання багатofункціональних фільтруючих склокристалічних матеріалів з високими показниками експлуатаційних властивостей.

Обґрунтовано вибір ефективного газоутворювача (мармурова крихта у кількості 3 % понад 100 % скла) для отримання пористих матеріалів із високорозвиненою проникливою структурою. Визначено оптимальні технологічні параметри одержання фільтруючих склокристалічних матеріалів – температура випалу – 740 °С з

ізотермічною витримкою 4 хв., тривалість випалу – 30 хв.

Комплекс високих експлуатаційних властивостей розроблених фільтруючих матеріалів: термостійкість  $400 \div 450$  °С, хімічна стійкість  $99,10 \div 99,98$  %, межа міцності при стиску  $13 \div 14$  МПа забезпечується тонкодисперсною кристалізацією основних кристалічних фаз – цинкового петаліту і діопсиду та сприяє багаторазовому використанню пористих матеріалів в якості універсальних фільтрів в різних галузях промисловості з можливістю проведення термічної і хімічної регенерації.

*Ключові слова:* технологія склокристалічних матеріалів, легкопккі стекла, газоутворювачі, спрямована кристалізація, прониклива структура, фільтри, термічна і хімічна регенерація.

**Михеенко Л.А. Стеклокристаллические фильтрующие материалы на основе системы  $R_2O-RO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ .** – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2013 г.

Диссертация посвящена разработке составов легкоплавких стекол и установлению технологических параметров получения фильтрующих стеклокристаллических материалов разного функционального назначения с высокими эксплуатационными свойствами.

Проведены термодинамические и физико-химические расчеты в тройных системах  $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$  и  $CaO-MgO-SiO_2$  и установлены фазовые соотношения в субсолидусной части этих систем. Термодинамический анализ системы  $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$  и установленные фазовые соотношения в ней определили элементарные треугольники системы, ограничивающие области составов, которые будут перспективными для получения термостойких стеклокристаллических материалов на основе цинкового петалита.

Установлена возможность получения закристаллизованных стекломатериалов с открытопористой высокоразвитой структурой при пониженных температурах термической обработки при использовании известных легкоплавких стекол системы  $Li_2O-RO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  ( $RO - CaO, MgO, ZnO$ ) и карбонатных газообразователей – мела, мраморной крошки и стронцианита. Проведен дифференциально-термический анализ газообразователей и стекол указанной системы, в результате чего установлено необходимое соответствие температурных интервалов декарбонизации газообразователей и процессов плавления и кристаллизации стекол, которое привело к синтезу материалов с равномерной мелкопористой структурой. Установлено, что для получения стеклокристаллических материалов с высокими физико-химическими и эксплуатационными свойствами оптимальным является использование мраморной крошки (3 масс. % сверх 100 масс. % стекла) в качестве газообразователя.

Разработаны составы легкоплавких исходных стекол на основе системы  $R_2O-RO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  ( $R_2O - Na_2O$ ;  $RO - CaO, MgO, ZnO$ ), которая является основой экспериментальных составов пенообразующих смесей для получения пористых материалов и исследованы технологические характеристики исходных стекол и свойства их расплавов во взаимосвязи с химическим составом. Определены температуры образования гомогенного расплава ( $1250 \div 1300$  °С), а также вспенивания и кристаллизации исследуемых стекол ( $700 \div 800$  °С). На основании определения водопроницаемости в пределах  $80 \div 100$  % и размера пор –  $0,5 \div 3,5$  % установлены оптимальные параметры термообработки: температура обжига –  $740$  °С, длительность обжига – 30 минут.

Проведены исследования по определению свойств, фазового состава и структуры разработанных пористых материалов, высокие показатели эксплуатационных свойств которых при открытой пористости  $47 \div 48$  % (для образцов оптимальных составов) обеспечиваются кристаллизацией основных кристаллических фаз – цин

кового петалита и диопсида. Высокие показатели термической ( $400 \div 450$  °C) и химической стойкости ( $99,10 \div 99,98$  %), а также предела прочности при сжатии ( $13 \div 14$  МПа) разработанных пористых стеклокристаллических материалов при значениях водопроницаемости порядка 100 % способствуют использованию созданных материалов в качестве универсальных фильтров с возможностью их регенерации термическим и химическим методами.

Проведенные лабораторно-промышленные испытания разработанных материалов показали целесообразность и возможность их многоразового использования в разных областях промышленности, в биотехнологиях и технологиях водоочистки.

*Ключевые слова:* технология стеклокристаллических материалов, легкоплавкие стекла, газообразователи, направленная кристаллизация, проницаемая структура, фильтры, термическая и химическая регенерация.

**Mikheenko L.O. Glasscrystalline filter materials on the basis of the system  $R_2O-RO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ .** – Manuscript.

Dissertation on the receipt of scientific degree of Candidate of Technical Sciences on the speciality 05.17.11 – Technology of Refractory Non-Metallic Materials. – National Technical University "Kharkiv Polytechnical Institute", Kharkiv, 2013.

Dissertation is devoted to development of compositions of fusible glasses on the basis of systems of  $R_2O-RO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  ( $R_2O - Na_2O$ ;  $RO - CaO, MgO, ZnO$ ) and establishment of technological parameters of receipt of multifunction glass-crystalline filter materials high-performance operating properties.

Grounded a choice of effective gas-forming agents (a marble crumb is in an amount 3 % over 100 % glass) is reasonable for the receipt of porous materials with a highly developed penetrating structure. The optimal technological parameters of receipt of filter glass crystalline materials certain are a temperature of burning – 740 °C with isothermal self-control – 4 min, duration of burning – 30 min.

Complex of high operating properties of the developed filter materials: heat-resistance  $400 \div 450$  °C, chemical resistance  $99,10 \div 99,98$  %, border of durability at a clench  $13 \div 14$  МПа provided by the micronized crystallization of basic crystalline phases – zinc petalite and diopside and instrumental in multiple-use of porous materials in quality universal filters in different branches of industry with possibility of lead through of thermal and chemical regeneration.

*Keywords:* technology of glass-crystalline materials, low-melting glasses, gas-forming additions, directed crystallization, penetrating structure, filters, thermal and chemical regeneration.

Відповідальний за випуск  
д.т.н., проф. кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ “ХПІ”  
Пітак Я.М.

Підписано до друку 23.09.2013 р. Формат 60x84/16.  
Папір офсетний. Друк – різнографія. Гарнітура Times New Roman.  
Умовн. друк. арк. 0,9. Наклад 100 прим. Замовлення № 249471

---

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.  
Свідоцтво № 2480 від 21.03.2001 р.  
61002, м. унзе, 16

---