

УДК 666.596 : 502.65

Сальник В.Г. (Україна, Київ)

РАЦІОНАЛЬНЕ ВИКОРИСТАННЯ ПРИРОДНИХ РЕСУРСІВ В ТЕХНОЛОГІЇ САНІТАРНОЇ КЕРАМІКИ

Раціональне використання природних ресурсів є актуальним питанням охорони довкілля та екологічної безпеки [1-3]. В значному ступені це стосується промисловості будівельних матеріалів, підприємства якої видобувають, збагачують і використовують великі обсяги сировини [4,5].

В технології санітарної кераміки застосовують маси, що мають забезпечити необхідні реологічні, фільтраційні та структурно-механічні характеристики при формуванні методом литва і задану ступінь спікання – водопоглинання $\leq 0,5$ мас.% при випалі на максимальну температуру 1220–1260⁰С [6]. Для вітчизняних заводів були рекомендовані склади мас, що містять мас.%: 19–22 глини, 27–30 збагачених каолінів, 18 – 22 польового шпату, 20 - 22 кварцового піска, 6 – 10 фарфорових зламків. Проте збагачення каолінів і кварц-польовошпатових матеріалів потребує відповідних витрат, що підвищує вартість сировини і погіршує економічну ефективність виробництва кераміки, вимагає вирішення питань екології в зв'язку з утворенням відходів.

Виходячи з цього, збільшення обсягів використання незбагаченої сировини – каолінів, гранітів, пегматитів є актуальним і стало предметом наших досліджень відповідно до технології санітарної кераміки.

1. Характеристика об'єктів дослідження

Об'єктами дослідження стали гранитные отсе́вы, пегматиты и щелочные каолины Глуховецкого (Винницкая обл.), Обозновского (Кировоградская обл.), Екатерининского (Донецкая обл.) месторождений, отличающиеся по генезису и составу.

Проведенный анализ показал, что по химическому составу небогатенные каолины глуховецкий КССК и екатериновский Е2013 относятся к подгруппе щелочных и отличаются от обогащенных существенно большим содержанием K_2O+Na_2O (4,04-5,70 против 1,12-1,18 мас.%) і SiO_2 , значительно меньшим содержанием Al_2O_3 и потерь при прокаливании.

При этом отмечаются особенности составов щелочных каолинов разных месторождений. Так екатерининский каолин Е2013 отличается от глуховецкого КССК существенно большим общим содержанием щелочных и щелочноземельных оксидов R_2O+RO (7,0 против 5,1 мас.%) .

Необогатенный обозновский каолин КО-1 по химическому составу близок к обогащен-ным типа КС-1.

Результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о наличии в составе небогатенных каолинов КССК и Е2013 наряду с каолинитом значительного количества кварца и полевых шпатов, представленных микроклином с примесями ортоклаза, альбита и слюды. шпата.

Однако при аналогичности качественного минералогического состава количественные соотношения основных породообразующих минералов каолин:кварц:микроклин существенно отличаются: в случае КССК составляет 1:1:0,5, а в случае Е2013 0,4:1:1,5, то есть Е2013 характеризуется относительно меньшим содержанием каолинита при большей концентрации кварца и полевого шпата.

Результаты анализа показывают существенные отличия в химическом составе изучаемых полевошпатовых материалов.. Очевидно, что пегматит «горный» ПТ і гранитные отсе́вы уступают КПШМ 0,2-2:

1. по содержанию щелочных оксидов $Na_2O + K_2O$, составляющему соответственно 7,8 против 10,7 мас.%;
2. по соотношению $K_2O : Na_2O$, составляющему соответственно 1,97-2,10 против 2,45.

При этом благодаря относительно большему содержанию 5,27 мас.% щелочноземельных оксидов $CaO+MgO$ гранитные отсе́вы имеют равное КПШМ 0,2-2 общее содержание оксидов. типа $R_2O+RO = 13,1$ мас.%.

Обогатенные глуховецкий и просяновский каолины типа КС-1 по содержанию 49,8 – 56,2 мас.% тонкодисперсных частиц фракций $< 0,001$ мм относятся к среднедисперсным, а по общему содержанию 88,1 - 89,6 мас.% частиц фракций $< 0,01$ мм – к высокодисперсным. Проба щелочного

каолина КССК по содержанию 17,2 мас.% тонкодисперсных частиц фракций < 0,001 мм и 30,0 мас.% фракций < 0,01 мм относится к группе низкодисперсных.

Проба щелочного каолина E2013 по содержанию 14,0 мас.% тонкодисперсных частиц фракций < 0,001 мм и 23,6 мас.% фракций < 0,01 мм относится к группе грубодисперсных.

На основе анализа дисперсности по содержанию наиболее тонкодисперсных частиц – менее 0,001 мм и менее 0,01 мм изучаемые каолины образуют ряды:

Каолин обогащенный глуховецкий КС-1 < просяновский КС-1

Каолин небогащенный екатериновский E2013 < глуховецкий КССК < обозновский КО-1

2. Властивості суспензій сумішей каолінів

Технологический процесс производства керамических материалов представляет по сути процесс формирования и последовательных превращений их коагуляционной, конденсационной и кристаллизационной структур.

Проведений нами аналіз водних систем сумішей каолінів дозволив виявити залежність технологічних властивостей від складу і кількісного спів- відношення компонентів.

Отримані результати експериментів свідчать про значну різницю в параметрах процесу розрідження сумішей збагачених і незбагачених лужних каолінів (рисунок 1).

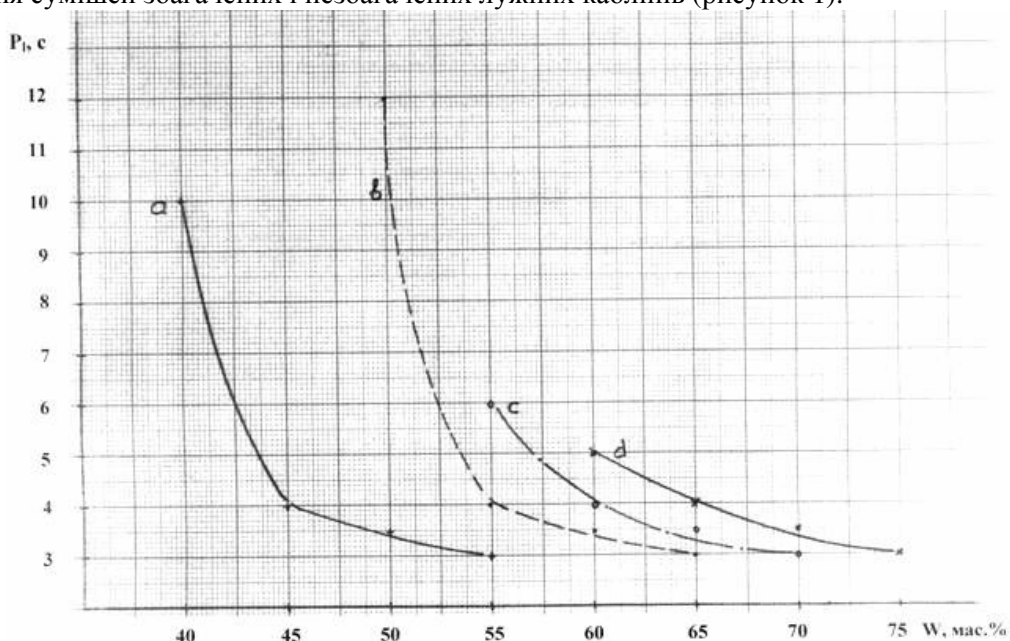


Рисунок 1 - Залежність плинності від вологості суспензій сумішей каолінів 2С (а), 4С (в), 3С (с) і 1С (д)

Очевидно, що суміш незбагачених лужних 2С у порівнянні з із збагаченими (1С) розріджується при значно більшій концентрації дисперсної фази (60 – 45 проти 40 – 25 мас.%) та із суттєво більшою інтенсивністю на першій стадії процесу - при підвищенні вологості від 40 до 45 мас.%.

Суміш 4С незбагачених обознівського КО-1 і катеринівського лужного Е 2013 також розріджується при більшій концентрації дисперсної фази, ніж суміш збагачених 1С (50 – 35 проти 40 – 25 мас.%) та із значно більшою інтенсивністю на першій стадії процесу - при підвищенні вологості від 50 до 55 мас.%.

Суміш 3С глуховецького збагаченого і незбагаченого лужного каолінів розріджується в більш близькому до суміші 1С інтервалі концентрацій дисперсної фази 45 – 30 мас.% з дещо більшою інтенсивністю.

Дослідження деформаційних процесів при коагуляційному структуроутворенні суспензій виявило (табл. 1), що за характером розвитку деформацій швидкої еластичної ϵ_0' , повільної еластичної ϵ_2' та пластичної $\epsilon_1'\tau$ вони відносяться до 4-го структурно-механічного типу, коли $\epsilon_1'\tau > \epsilon_0' > \epsilon_2'$. Проте існує певна різниця в кількісних значеннях та співвідношенні вказаних різновидів деформації.

Структурно-механічні характеристики суспензій глинистих систем

Код суміші	модуль швидкої еластичної деформації $E_1 \cdot 10^{-4}$, Па	модуль повільної еластичної деформації $E_2 \cdot 10^{-4}$, Па	умовна статична межа плинності $R_{к1}$, Па	найбільша пластична в'язкість $\eta_1 \cdot 10^{-2}$, Па·с	еластичність λ	статична пластичність $R_{к1} \cdot 10^2$ η_1 , с ⁻¹	період істинної релаксації θ_1 , с	умовний модуль деформації $E_e \cdot 10^{-3}$, ерг/см ³
1С	12,35	34,97	4,20	7,21	0,26	0,59	789,7	0,67
2С	20,24	194,4	1,76	4,76	0,09	0,37	259,9	0,46
4С	23,1	42,5	1,86	21,72	0,35	0,09	1451,1	1,90

Так суспензія суміші незбагачених лужних каолінів 2С відрізняється від суміші збагачених типу КС-1 меншим розвитком ϵ_0' , ϵ_2' і значно більшим $\epsilon_1' \tau$, що становлять $0,99 \cdot 10^8$, $0,10 \cdot 10^8$, $42,01 \cdot 10^8$ проти відповідно $1,62 \cdot 10^8$, $0,57 \cdot 10^8$, $27,74 \cdot 10^8$.

Отже в суспензії суміші незбагачених лужних каолінів 2С у порівнянні з сумішшю збагачених типу КС-1 зменшується кількість найбільш міцних контактів частинок типу кут-кут, кут-ребро, ребро-ребро, характерних для ϵ_0' , та типу плоскість-кут, плоскість-ребро, плоскість-плоскість, характерних для ϵ_2' . Збільшення пластичної деформації вказує на підвищення плинності водної глинистої системи, що повністю корелюється з наведеними результатами наших експериментів (рисунок 4.1, 4.2).

Незалежно від вказаних відмінностей у в кількісних значеннях та співвідношенні вказаних різновидів деформації суспензії суміші незбагачених лужних каолінів 2С характеризуються меншим від суміші збагачених типу КС-1 умовним модулем деформації E_e , що відображує ступінь сил молекулярної взаємодії і енергії зв'язку частинок дисперсної фази.

Структурно-механічними факторами зменшення стійкості глинистих суспензій є зменшення найбільшої пластичної в'язкості η_1 , періоду істинної релаксації θ_1 та збільшення статичної пластичності. Згідно з цим за більшістю цих факторів суспензія суміші 2С має меншу кінетичну стійкість, ніж 1С.

Аналіз реологічних властивостей показує деяке зменшення $R_{к2}$ і збільшення бінгамівської в'язкості η_m^x у випадку суспензії суміші 2С в порівнянні з 1С.

Суспензія суміші незбагачених каолінів 4С із застосуванням обознівсь-кого КО-1 у порівнянні з збагаченими каолінами (1С) також відзначається зменшенням ϵ_0' , ϵ_2' ($0,86 \cdot 10^8$, $0,47 \cdot 10^8$ проти відповідно $1,62 \cdot 10^8$, $0,57 \cdot 10^8$), проте, на відміну від 2С, значно зменшується $\epsilon_1' \tau$ ($9,21 \cdot 10^8$ проти $27,74 \cdot 10^8$ для 1С і $42,01 \cdot 10^8$ для 2С), що вказує погіршення плинності, у 3-4 рази зростає E_e . Значне збільшення шведівської в'язкості η_1 (у 3-4,5 рази) і θ_1 вказує на збільшення кінетичної стійкості суспензії.

Аналіз реологічних властивостей показує подальше зменшення $R_{к2}$ і збільшення бінгамівської в'язкості η_m^x у випадку суспензії суміші 4С в порівнянні з 1С і 2С.

3. Структурування при термічній обробці та властивості кераміки

На основі проведених досліджень компонентів і їх сумішей визначені определенні складні мас з комплексним застосуванням незбагаченої та збагаченої сировини для виготовлення санітарної кераміки.

За даними рентгенофазового аналізу утворена після сушки конденсаційна структура створених мас відрізняється від типової кількісним співвідношенням основних породотворюючих мінералів - містить суттєво менше каолініту і кварцу, має більш однорідний склад польових шпатів.

В процесі спікання при випалі формується кристалізаційна структура кераміки, що визначає кінцеві властивості виробів. Визнано, що спікання інтенсифікується з підвищенням температури, кількості та поверхневого натягу розплаву, зі зменшенням розмірів частинок дисперсної фази, а побудова розплаву має превалююче значення над в'язкістю. При цьому фарфор розглядають як

приклад композиційного матеріалу, в якому кристали муліта армують польовошпатову скло фазу, насичену глиноземом і кремнеземом [7].

Нерозчинені кристаліти кварца і кристобаліт зменшують міцність керамічного матеріалу, їх наявність може привести до розвитку внутрішніх напружень і мікротріщин, внаслідок змін обсягу виробу при охолодженні в печі. В цьому зв'язку важливо, що за даними рентгено-структурного аналізу після випалу в тунельній печі на максимальну температуру 1220⁰С кристалізаційна структура кераміки із створених мас відзначається необхідним ступенем мулітоутворення при суттєво меншій кількості кварца, який не розчинився в розплаві.

Будівельний фарфор із нових мас характеризується необхідним ступенем спікання (водопоглинання 0,2-0,3 мас.%, густина 2,27-2,30 г/см³, відкрита пористість 0,4-0,7 %), що забезпечує виготовлення якісних виробів санітарної кераміки.

Висновки

1. Комплексне застосування незбагаченої та збагаченої сировини підвищує ефективність використання природних ресурсів, виробництва будівельної кераміки та сприяє вирішенню проблем екології.

2. Властивості водних глинистих систем залежать від концентрації в них і типу незбагачених каолінів, що дозволяє регулювати структурно-механічні та реологічні показники при коагуляційному структуроутворенні.

3. Кристалізаційна структура кераміки із створених мас при відносно меншому вихідному вмісті каолініту у порівнянні з типовою фарфоровою масою досягає необхідного ступеню мулітоутворення завдяки структурній недосконалості та більшій реакційній здатності породоутворюючих мінералів лужних каолінів і розвитку кварц-польовошпатової склофазы.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Про Основні напрями державної політики України у галузі охорони довкілля, використання природних ресурсів та забезпечення екологічної безпеки. Постанова Верховної Ради України.- Відомості Верховної Ради (ВВР) – 1998. - N 38-39 - с.248.

2. Основи екології: Підручник /Г.О.Білявський,Р.С.Фурдуй,І.Ю. Кості-ков.– 2-ге вид.– К:Либідь, 2005.– 408 с.

3. Комплексность использования минерально-сырьевых ресурсов - основа повышения экологической безопасности региона - Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН. - 2005. - 155 с.

4. Комплексное развитие сырьевой базы промышленности строительных материалов / Удачкин И.Б., Пашенко А.А., Черняк Л.П., Захарченко П.В., Семидидько А.С., Мясникова Е.А. – К.: Будівельник, 1988. – 104 с.

5. Verge Bjorn. Ecology of Building Materials. – Oxford, Architectural Press, 2001. - 480 pp.

6. Сальник В.Г., Свідерський В.А., Черняк Л.П. Сировинна база виробництва санітарно-будівельної кераміки // Наукові вісті Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут”. – К.: НТУУ “КПІ”. – 2006. - № 3(47) – С.135-138.

7. Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р., Батанова А.М., Щекина Т.И., Плечов П.Ю. Экспериментальная и техническая петрология. - М.: Научный Мир, 2000. - 416 с.