

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На Правах Рукописи

СЕРГЕЕВ НИКОЛАЙ ПЕТРОВИЧ

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{CaO}(\text{MgO})\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ ИЗ КОМПОЗИЦИЙ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Т.В. Вакалова

Томск – 2025 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ	13
1.1 Проблемы сырьевой базы для получения высококачественных керамических материалов	13
1.1.1 Сырьевая база крупнотоннажных технологий получения керамических материалов за счет вовлечения природного нетрадиционного и низкосортного силикатного сырья	13
1.1.2 Перспективы использование промышленных отходов металлургического и топливно-энергетического комплексов в технологиях высококачественных керамических материалов (обзор мирового и отечественного опыта использования промышленных отходов в керамике) ..	17
1.1.2.1 Результаты и перспективы использования золошлаковых отходов от сгорания твердого топлива для получения плотносспекшейся керамики.....	17
1.1.2.2 Возможности вовлечения металлургических шлаков как сырья для получения высокопрочной керамики	20
1.2 Процессы минералообразования и фазообразования в многокомпонентных системах $MeO - Me_2O_3 - SiO_2$ (Me: Mg, Ca, Fe, Al).....	22
1.3 Состояние и перспективы развития технологий отечественной керамики в современных условиях	27
1.4 Основные отечественные производители керамических расклинивающих агентов	28
1.5 Технологические особенности получения керамических пропантов	32
1.6 Виды и свойствах керамических пропантов и требования к ним.....	34

1.6.1 Алюмосиликатные керамические пропанты.....	34
1.6.2 Магнезиальные керамические пропанты	36
1.6.3 Перспективные материалы для получения керамических пропантов	37
1.7 Классификация и требования к керамическим пропантам.....	38
1.8 Постановка цели и задач исследования	40
ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ	41
2.1 Характеристика химико-минералогического состава магнезиально- силикатного сырья - серпентинитовых пород Орско-Халиловского месторождения	41
2.2 Характеристика вещественного состава и поведения при нагревании алюмосиликатного сырья – огнеупорных глин Латненского месторождения....	43
2.3 Характеристика техногенных отходов металлургического шлака и золы- уноса ТЭЦ	44
2.4 Методы исследования основных характеристик сырьевых материалов и изделий на их основе	45
2.4.1 Рентгенофазовый анализ	45
2.4.2 Комплексный термический анализ	47
2.4.3 Растровая электронная микроскопия.....	48
2.4.4 Методы определения основных технологических свойств исходного сырья.....	49
2.4.5 Методы исследования свойств пропантов	50
2.5 Методология диссертации и методологическая схема исследования.....	51
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАЗО- И СТРУКТУРОБРАЗОВАНИЯ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ НАГРЕВАНИИ	

ИСХОДНЫХ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ СЫРЬЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ	53
3.1 Исследование структурно-фазовых изменений при нагревании используемой серпентинитовой породы	54
3.2 Исследование структурно-фазовых изменений при нагревании используемой огнеупорной глины Латненского месторождения.....	58
3.3 Исследование особенностей строения и структурно-фазовых изменений при нагревании используемой золы-уноса	64
3.4 Исследование структурно-фазовых изменений при нагревании металлургического шлака	69
Выводы по главе 3.....	75
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ СИСТЕМЫ «МУЛЛИТ-КОРДИЕРИТ».....	77
4.1 Получение керамического материала муллито-кордиеритового состава.....	77
4.1.1 Проектирование компонентного состава шихт	79
4.1.2. Исследование процесса получения керамики муллито-кордиеритового состава	83
4.2 Исследование процессов получения керамических материалов кордиерито-муллитового состав с использованием серпентинитовых пород.....	91
4.2.1 Проектирование компонентного состава шихт	92
4.2.2 Исследование процесса получения керамики кордиерито-муллитового состава с использованием серпентинитовой породы.....	95
4.3. Области практического применения композиций системы «муллит-кордиерит», рекомендуемых для использования в технологии керамических материалов	101
Выводы по главе 4.....	111

ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С АНОРТИТОВОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ.....	113
5.1 Получение керамического материала на основе композиций «металлургический шлак – огнеупорная глина»	114
5.1.1 Обоснование состава композиций «огнеупорная глина – металлургический шлак»	114
5.1.2 Исследование процесса получения керамики из композиций системы «огнеупорная глина - металлургический шлак».....	119
5.2. Получение керамического материала на основе композиций «металлургический шлак – зола-унос».....	131
5.2.1. Теоретическое обоснование выбора исследуемых композиций «зола-унос– металлургический шлак»	132
5.2.2. Исследование процесса получения керамики из композиций «металлургический шлак –зола-унос».....	137
5.3 Технология получения и свойства керамических пропантов с анортитовой кристаллической фазой	145
Выводы по главе 5.....	149
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	151
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	152
Список литературы	155
ПРИЛОЖЕНИЕ А Основные требования к керамическим пропантам.....	167
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Изменение цвета серпентинита в исходном состоянии и его продуктов обжига при температуре 600–1500 °С.....	169
ПРИЛОЖЕНИЕ В Свойства полученных обожжённых образцов из композиций «зола-унос – металлургический шлак»	170

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

Интенсивное развитие производства современных керамических материалов, расширение их номенклатуры и ужесточение требований к их эксплуатационным свойствам сопровождается активным потреблением высококачественного природного сырья, приводя к постепенному истощению его месторождений. Возникает необходимость расширения сырьевой базы, поиска замены традиционного сырья на новое природное и техногенное сырье.

Проблема расширения сырьевой базы для керамической промышленности России соответствует задачам рационального природопользования, что в настоящее время является одним из основных приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации. Для решения этой задачи необходима разработка эффективных безотходных технологий с комплексным использованием природного и техногенного сырья для производства высококачественных керамических материалов, что будет способствовать ликвидации хранилищ техногенных отходов и, как следствие, улучшению экологической ситуации.

Рациональным направлением утилизации промышленных силикатных отходов является их использование как вторичного сырья при получении керамических материалов различного назначения.

Решение этих проблем требует проведения глубоких теоретических и экспериментальных исследований по разработке составов и способов получения керамических и композиционных материалов на основе природного и ранее не использовавшегося с этой целью техногенного сырья, обеспечивающих достижение высоких химической стойкости и механической прочности керамического материала различной степени спекания.

Исследования по разработке составов и технологий получения новых керамических материалов на основе природного и техногенного сырья с комплексом необходимых функциональных свойств для многотоннажных производств являются актуальными.

Степень разработанности темы диссертационного исследования.

Значительный вклад в развитие химической технологии керамических материалов на основе природного и техногенного сырья внесли Верещагин В.И., Чумаченко Н.Г., Столбоушкин А.Ю., Скрипникова Н.К., Шахов С.А. и др. Вопросы получения композиционных керамических материалов из природного и техногенного сырья активно исследуется зарубежными учеными (Hou L., Paramguru R.K., Sglavo V.M. и др.). Отдельные разрозненные работы посвящены проблемам утилизации золошлаковых, химико-металлургических отходов в силикатных технологиях. В настоящее время отсутствуют научное обоснование и глубокое исследование структурных перестроек в исходных сырьевых компонентах, физико-химических процессов формирования свойств керамической матрицы в композициях природного сырья и техногенных отходов.

Цель работы. Разработка составов и технологии керамических материалов на основе системы $\text{CaO}(\text{MgO})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с использованием композиций природного сырья (глинистого и серпентинитового сырья) и техногенных отходов (алюмосиликатной золы–уноса и металлургического шлака).

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- исследование химико-минералогического состава, физико-химических и технологических свойств исходного сырья, включая его поведение при нагревании;
- исследование по изысканию путей и способов получения керамических структур на основе природного сырья и техногенных отходов;
- установление критериев оценки состава композиций природного и техногенного сырья для получения керамических материалов с комплексом заданных свойств;
- исследование физико-химических процессов формирования структуры и фазового состава строительной керамики на основе глинистого сырья с непластичными техногенными добавками;
- разработка составов и технологических режимов получения новых керамических материалов на основе композиций из техногенного сырья.

Научная новизна.

1. Установлено, что *кордиерит*, образующийся при 1250-1350°C в композициях состава 3,5-4,5% MgO, 53,8–57,4 % Al₂O₃ и 35,8–38,1% SiO₂ с магниезально-глиноземистым модулем (MgO/Al₂O₃) равным 0,06-0,08 и алюмосиликатным модулем (Al₂O₃/SiO₂) равным 1,41-1,60, при температуре обжига выше 1450°C оказывает спекающее действие за счет инконгруэнтного (с разложением) плавления с образованием первичного муллита, способствующего образованию вторичного муллита. Это обеспечивает при 1450-1500°C образование керамики муллитового состава с прочностью на сжатие до 170-190 МПа при водопоглощении (0 - 5) ±0,5%.

2. Установлено, что *муллит*, образующийся в композициях состава 6,8-9,6% MgO, 32,9-43,8 % Al₂O₃ и 44,8-51,8 % SiO₂ с магниезально-глиноземистым модулем (MgO/Al₂O₃) равным 0,14-0,29 и алюмосиликатным модулем (Al₂O₃/SiO₂) равным 0,72-1,11, способствует расширению интервала спекания с 1350 до 1450°C, что обеспечивает получение при 1375-1400°C керамики кордиерито-муллитового состава с водопоглощением (0-12) ±0,5 % и прочностью на сжатие от 115 до 239 МПа.

3. Установлено, что в сырьевых смесях состава 6-12% CaO, 22-27% Al₂O₃, 40-46% SiO₂ с кальций-силикатным модулем CaO/SiO₂ равным 0,1-0,3 при температуре 1000-1200°C происходит синтез анортита, что обеспечивает получение при 1150–1200°C керамики анортитового состава с водопоглощением 3-13% и прочностью на сжатие 160-215 МПа.

4. Установлено, что в сырьевых смесях состава 16-26% CaO, 14-21% Al₂O₃, 27-33% SiO₂ при увеличении кальций-силикатного модуля CaO/SiO₂ более 0,3 (от 0,4 до 1,0) наряду с анортитом образуется геленит, что обеспечивает получение при 1150°C керамики анортито-геленитового состава с водопоглощением 1,5-14% и прочностью на сжатие 160-290 МПа.

Теоретическая значимость диссертационной работы.

Получены новые данные о процессах фазообразования в композициях природного алюмосиликатного (огнеупорных глин) и магниезально-силикатного (серпенти-

нитовых пород) с добавками вторичного сырья различного состава и происхождения (золами-уноса и металлургическими шлаками), о процессах спекания и формирования структуры и свойств керамических материалов различной плотности на основе этих композиций, о зависимости процессов образования кордиерита и муллита и их соотношения от состава сырьевых композиций и температурных условий получения.

Практическая значимость диссертационной работы.

1. Разработаны составы и предложены технологические режимы получения из глино-серпентинитовых масс пористой кордиерито-муллитовой керамики с водопоглощением 12 - 20% и прочностью на сжатие 60 – 120 МПа при температуре 1250 – 1350 °С и плотноспеченной с водопоглощением 0 – 4 % и прочностью на сжатие 125 -235 МПа при температуре обжига 1350-1400°С, перспективной для использования в технологии термостойкой керамики разнообразного назначения, в том числе легковесных керамических пропантов с насыпной плотностью 1,20-1,25 г/см³ и прочностью на сжатие 34 МПа.

2. Разработаны составы и предложены технологические режимы получения при температуре 1400-1450°С плотноспеченной муллитовой керамики с содержанием муллита 65-75 % с водопоглощением 0 – 6% и прочностью при сжатии 170 -193 МПа, перспективной для использования в качестве огневого припаса с температурой службы до 1500°С.

3. Разработаны составы и предложены технологические режимы получения при температуре 1400-1450°С пористой муллито-кордиеритовой керамики с содержанием муллита 47-80 %, кордиерита 16-25% с водопоглощением 13 – 25 % и прочностью на сжатие 25 – 80 МПа, перспективной для использования в качестве керамических материалов для очистки горячих газов.

4. Разработаны составы и предложены технологические режимы получения полусухим способом на основе композиций алюмосиликатной золы-уноса (или огнеупорной глины) с добавками 30 -40 % металлургического шлака высокопрочной анортитовой керамики с водопоглощением от 2,8 до 13,4%, с прочностью на

сжатие 97 – 215 МПа при температуре обжига 1175 – 1200°C, перспективных в технологии строительной керамики широкого спектра назначения (конструкционной, фасадной, клинкерной керамики).

Методология диссертационного исследования.

Методология работы построена на гипотезе о вероятности образования в композициях природного сырья (глинистых и серпентинитовых пород) с техногенными отходами, содержащими оксиды кальция и магния, кристаллических фаз муллита, кордиерита, анортита, синтез которых определяется отношением Al_2O_3/CaO в границах 0,5-2,5. При доминировании оксида кальция CaO – образуется анортит, при преобладании оксида магния MgO – кордиерит.

Работа включает в себя этапы комплексного исследования свойств сырьевых материалов; влияния механической и температурной подготовки сырьевых компонентов, физико-химических процессов, происходящих при нагревании композиций, отработки температурных условий получения керамического материала с заданными характеристиками.

Методы диссертационного исследования.

В процессе выполнения поставленных задач и цели работы использовались современные физико-химические методы исследования, обеспечивающие объективные результаты с допустимой погрешностью. В качестве основных практических и экспериментальных методов, методик и оборудования использовались: рентгенофазовый анализ, комплексный термический анализ, электронномикроскопический анализ, рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. Физико-механические свойства керамических материалов, а также исходных сырьевых компонентов оценивались согласно общепринятым методикам действующих ГОСТов.

Положения, выносимые на защиту.

1. Положение о спекающем и минерализующем действии кордиерита, образующегося при 1250 -1300°C в составе сырьевых композиций глинистого сырья с серпентинитовой породой с магнизиально- глиноземистым модулем (MgO/Al_2O_3), равным 0,06-0,08, и алюмосиликатным модулем (Al_2O_3/SiO_2), равным 1,41-

1,60, обеспечивающее получение при 1450-1500°C керамики преимущественно муллитового состава.

2. Положение о расширении интервала спекания кордиеритовой керамики с 1350 до 1450°C с магнезиально-глиноземистым модулем MgO/Al_2O_3 , равным 0,14 - 0,29, и алюмосиликатным модулем Al_2O_3/SiO_2 , равным 0,72- 1,11 за счет образования муллита, что обеспечивает получение при 1375-1400°C керамики кордиерито-муллитового состава различной плотности в зависимости от состава.

3. Положение о зависимости фазового состава керамического материала от значения кальций-силикатного модуля CaO/SiO_2 в композициях алюмосиликатного и техногенного сырья: при значениях модуля 0,1 - 0,3 образуется анортит, при значениях 0,4-1,0 – дополнительно образуется геленит, что нежелательно для керамики.

Достоверность результатов исследования.

Достоверность результатов, представленных в диссертационной работе, подтверждается использованием широкого комплекса современных физико-химических методов исследования с применением аттестованных приборов и апробированных методик измерения, многократным повторением экспериментов, обсуждением основных положений работы на научных конференциях и их публикацией в открытой печати.

Апробация работы.

Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-технических конференциях и симпозиумах всероссийского и международного уровней: XXVI Международном научном симпозиуме студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова (г. Томск, 2022); XXIII Международного научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулева (г. Томск, 2022), XXIV Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А. В. Кравцова, Томск, 15-19 мая 2023 г.

Личный вклад автора.

Автор принимал участие в планировании работы, обсуждении цели, задач и программы экспериментальных исследований; лично участвовал в обработке и интерпретации экспериментальных данных, обобщении установленных закономерностей, формулировании положений и выводов. Все экспериментальные результаты, приведенные в диссертации, получены автором лично или при его непосредственном участии

Публикации.

По материалам выполненных исследований опубликовано 11 научных работ, в том числе 5 статей, рекомендованных ВАК, 4 из которых индексируются в базах Scopus и WoS.

Структура диссертации работы.

Диссертационная работа изложена на 170 страницах основного текста, содержит 58 рисунков, 38 таблицы; состоит из введения, пяти глав, заключения, основных выводов, списка литературы, содержащего 112 источников и 3 приложения.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

1.1 Проблемы сырьевой базы для получения высококачественных керамических материалов

В настоящее время происходит истощение отечественных источников высококачественного глинистого сырья, трудности импорта и как следствие образуется его высокая цена. Существует нужда в поиске новой сырьевой базы для производства керамического материала. Для поиска новых источников сырья с целью получения высококачественных керамических материалов можно обратиться к использованию как природного нетрадиционного и низкосортного силикатного сырья, так и к техногенному сырью.

1.1.1 Сырьевая база крупнотоннажных технологий получения керамических материалов за счет вовлечения природного нетрадиционного и низкосортного силикатного сырья

В зависимости от вида получаемого керамического материала используется определенный вид сырья.

Для получения алюмосиликатных изделий, как правило, используют природное алюмосиликатное сырье: каолины, бокситы и качественные огнеупорные глины. Активное потребление высококачественного природного сырья приводит к постепенному сокращению его запасов, помимо истощения источников существуют и сложности импорта из других стран ввиду геополитической ситуации. К ведущим мировым производителям каолина относятся США, Великобритания, Бразилия, выпускающие более трети мирового объема продукта. В 2000 году Россия производила всего около 100 тыс. тонн, обеспечивая потребности российских предприятий в каолине всего лишь на 15 % [1], остальное сырье перекрывалось экспортом из других стран, в том числе Украиной. Распределение запасов каолина

по странам СНГ по источнику «Инфолайн» за 2007 год представлено на рис. 1.1 [2].

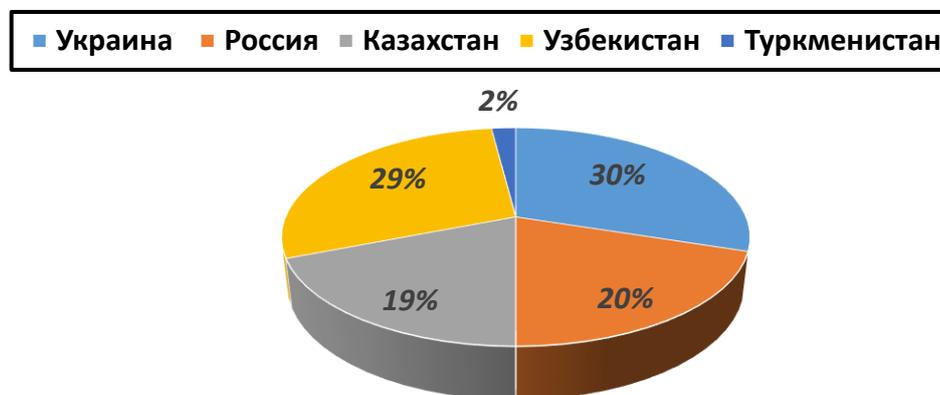


Рисунок 1.1 – Распределение запасов каолина по странам СНГ по источнику «Инфолайн» за 2007 год

Сейчас основным поставщиком каолина является Казахстан (в 2022 г. более 43%) и Китай.

Что касается другого алюмосиликатного сырья (бокситовых пород), то около 90% мировых запасов бокситов приходится на страны тропического пояса, причем 70% — на 5 стран: Гвинею, Австралию, Вьетнам, Бразилию и Ямайку [3]. Согласно рисунку 1.2 видно, что крупнейшими производителями бокситов являются Австралия, Гвинея и Китай: там сосредоточено 67% всей мировой добычи.



Рисунок 1.2 – Топ стран по добычи бокситов в 2020, млн тонн [3]

Использование для производства керамических изделий тугоплавких не качественных и легкоплавких глин заметно понижает качество получаемой продукции. При их обжиге не происходит образования основной кристаллической фазы – муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ – вследствие формирования при температуре $1000 - 1200$ °С легкоплавкого $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ расплава, который при охлаждении керамики образует непрочную стеклофазу материала. Увеличение механической прочности керамики может быть достигнуто за счет дошихтовки глинистых материалов добавками, которые в процессе обжига способствуют кристаллизации отличных от муллита фаз.

В качестве добавок могут быть использованы диабазовые и гранитоидные каменистые породы, которые в смесях с красножгущимися глинами способствуют кристаллизации фазы кристобалита и небольших количеств кварца и муллита [4].

Магнезиальное природное некондиционное сырье — это сырье, содержащее магнезиальные минералы (преимущественно оксид магния, MgO), которое не соответствует стандартным требованиям для использования в промышленности из-за низкого содержания полезного компонента, высокого содержания примесей или неудовлетворительных физико-химических свойств. Такое сырье, несмотря на свои недостатки, может быть эффективно использовано после соответствующей переработки: термическая обработка позволяет повысить качество сырья и использовать его в различных отраслях керамической промышленности и в качестве вяжущих материалов [5, 6].

Основными источниками магнезиального сырья являются [7]:

- магнезит, который служит основным источником MgO , но может содержать примеси кальцита, доломита, кварца и глинистых минералов;
- доломит, содержащий как MgO , так и CaO , но часто с повышенным содержанием кремнезема и других примесей;
- брусит, являющийся источником MgO , но редко встречающийся в промышленных масштабах;
- серпентинит, содержащий MgO и SiO_2 , но с возможным высоким содержанием железа и других примесей;

- оливин, используемый в металлургии и производстве огнеупоров, но также склонный к повышенному содержанию железа в некондиционном сырье.

Дошихтовка глинистых минералов прокаленными серпентинитами способствует образованию фазы кордиерита $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ [8]. Использование глинистых минералов в сочетании с магнизальным сырьем приводит к созданию композиций сложного муллито-кордиеритового состава и к получению тугоплавкого, механически прочного и термостойкого керамического материала [9]. Попутно могут образовываться другие фазы: форстерит, шпинель, β -кристобалит, которые изменяют и ухудшают заданные свойства керамического материала.

Использование глинистого сырья в сочетании с мелом или другим источником оксида кальция позволяет получить керамику с фазой анортита. Керамика с фазой анортита $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ представляет интерес как перспективный материал для изготовления электротехнических подложек, теплоизоляционных материалов [10, 11] и даже применения для биомедицины [12]. Анортит обладает низким коэффициентом теплового расширения ($4,8\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), низкой теплопроводностью, а также более низкой по сравнению с муллитом плотностью ($2,76 \text{ г/см}^3$) [13–15]. Анортитовая керамика характеризуется относительно низкими температурами синтеза основных кристаллических фаз из природного и синтетического сырья (в интервале $900 - 1350^\circ\text{C}$) по сравнению с муллитовой керамикой [16].

Возможность получения анортитовой керамики с использованием доступного природного сырья, невысокие температуры синтеза фаз и перспективные физико-механические свойства, обосновывают актуальность исследования закономерности процессов синтеза анортитовых керамических материалов из огнеупорных и недорогих легкоплавких и глин для производства керамических изделий.

1.1.2 Перспективы использование промышленных отходов металлургического и топливно-энергетического комплексов в технологиях высококачественных керамических материалов (обзор мирового и отечественного опыта использования промышленных отходов в керамике)

Для поиска новых источников сырья с целью получения высококачественных керамических материалов необходимо обратиться к техногенному сырью. Техногенным сырьем обозначаются отходы, образованные на определенных стадиях получения металлов, отходы горно-металлургических производств, а также продукты сгорания топлива на тепловых электростанциях, такие отходы могут служить источником воспроизводства сырья.

Данный вид сырья обладает большим потенциалом в керамическом производстве в виду большого количества захоронений и своим минеральным составом (богатым оксидом алюминия, кремния и кальция), но имеется и ряд трудностей в его использовании, например, непостоянство химического состава, большое количество примесей, негативно влияющих на керамическое изделие, сложности в использовании из-за статусов техногенных отходов в нормативно-технической базе [17]. Индивидуальный подход в исследовании и изучении техногенного сырья, его химического и минерального состава, а также физико-химических процессов при обжиге в сочетании с природным сырьем, позволит решить ряд возникающих сложностей в использовании его для керамической промышленности. В данный момент департаментом по развитию электроэнергетики России активно ведется разработка комплексного плана по увеличению использования продуктов сгорания твердого топлива (золо-шлаковых отходов).

1.1.2.1 Результаты и перспективы использования золошлаковых отходов от сгорания твердого топлива для получения плотносспекшейся керамики

При работе тепловых электростанций (ТЭЦ) сжигается большое количество угольного топлива в результате чего образуется большое количество минерального остатка, состоящий из шлаков и золы-уноса.

Зола является мелкодисперсным техногенным сырьем, и получается путем электростатического или механического разделения отходящих газов и может смешиваться со шлаком, состоящим из агрегированных и оплавленных частиц золы. Как правило получается золо-шлаковая смесь с содержанием золы 70-80%, остальная часть состоит из шлака и частиц несгоревшего топлива [18]. Такая смесь складывается в золоотвалах и накапливается в огромных количествах. По данным Росстата за 2017 год образовалось около 20 млн. т золошлаков, из которых утилизировано только 800 тыс. т, что составляет всего 4 % [19]. При дальнейшем накоплении масса таких отвалов будет только расти.

По химическому составу золы представляют собой оксиды кремния, алюминия и железа в различном соотношении в зависимости от сжигаемого угольного топлива и способов его подготовки. Также встречаются оксиды CaO, MgO, SO₃, SO₂, Na₂O, K₂O, TiO₂, MnO, P₂O₅ и прочие. Данный оксидный состав выглядит очень перспективным в технологиях получения керамики.

На данный момент существует множество исследований использования золы-уноса в получении огнеупорной муллитовой, кордиеритовой и форстерит-шпинеливой керамики [20–26]. Работы по использованию зол для синтеза стекло-керамических и керамических изделий приведены в таблице 1.1, в которой отражено используемое сырье, условия проведения эксперимента, полученный материал, а также авторы работ.

Таблица 1.1 – Керамические материалы с использованием зол, образованных от сжигания углей

Используемое сырье	Условия эксперимента	Полученный продукт	Страна	Примечания	Авторы
Угольная зола, глинозем, оксид магния	Температура обжига от 900 до 1200 °С,	Керамика на основе кордиерита для электрических изоляторов	Марокко	Кажущейся пористость керамики до 22%, максимальная прочность на сжатие 128 МПа, теплопроводность 1,12 Вт/мК	K. Tabit, H. Hajjou, and M. Waqif [26].
Угольная зола, стеклобой, доломит	Предварительное прокаливание золы при 1100 °С, плавление смеси при 1500 °С	Стеклокерамика, цветные стекольные изделия.	Италия	Для превращения стекла в стеклокерамику необходимо использовать большее количество угольной золы и способствовать процессу кристаллизации например добавками щелочноземельного сырья или в этом случае доломита.	Barbieri L. et al. [27].
Зола-уноса, γ- глинозем	Соотношение компонентов 1:1, температура синтеза 1400 °С	Муллит	Япония	Подходящая летучая зола, должна содержать небольшое количество компонентов флюса, таких как оксиды щелочных, щелочноземельных металлов и железа. При таком синтезе выход муллита 80%	Ohtake T. et al. [28].
Зола-уноса	Для варки стекла температура плавления 1500 °С, для стеклокерамики температура отжига стекла составляла 1200 °С, для получение керамических образцов температура обжига составляла 1130-1200 °С выдержка 2 часа.	Стекло, стеклокерамика и керамические материалы для строительства и облицовочных изделий.	Турция	Рентгеноструктурный анализ выявил основные фазы авгита, энстатита и муллита. Не достигнуто полное спекание керамических образцов.	Erol M., Küçükbayrak S., Ersoy-Mericboyu A. [29].
Угольная зола, глинозем, карбонат магния	спеканием при температуре 900–1300 °С в течение 4 часов, оптимальные условия были определены как: 64–68 мас. % золы-уноса, 10 % глинозема, 22–26 % карбоната магния	Стеклокерамика на основе α-кордиерита	Китай	Кордиеритовая стеклокерамика, спеченная из золы-уноса, демонстрирует ряд полученных привлекательных свойств: насыпная плотность (1,57-2,05г/см ³), водопоглощение (11,74-26,28%), прочность на сжатие (35-50 МПа), КТР (1,43-1,56×10 ⁻⁶ /°С)	He Y., Cheng W., Cai H. [25].

Исследования использования золы-уноса для производства высокопрочных керамических материалов может стать ключом в дальнейшей утилизации техногенных отходов с учетом объёма и потребности в производстве керамических изделий.

1.1.2.2 Возможности вовлечения металлургических шлаков как сырья для получения высокопрочной керамики

С развитием металлургической промышленности образуются различные шлаки. Шлаки представляют собой частично кристаллические металлургические остатки, образованные при высокотемпературном разделении металлических и неметаллических материалов в процессах производства металлов. В шлаковых отвалах РФ накоплено более 350 млн. т. шлаков доменного, сталеплавильного, литейного и ферросплавного производств [30]. В настоящее время отсутствуют достаточно простые и эффективные технологии использования стальных и металлургических шлаков в керамических технологиях из-за непостоянства состава или непредсказуемого поведения шлака при обжиге. С одной стороны, склады металлургических шлаков занимают большие площади. С другой стороны, поскольку шлаки часто содержат незначительные количества опасных компонентов, таких как хром, их прямой выброс может вызвать серьезные экологические проблемы. Таким образом, неизбежна комплексная и безопасная утилизация, а также утилизация этих металлургических шлаков с добавленной стоимостью. Поскольку металлургические шлаки в своём составе имеют оксиды CaO , SiO_2 , Al_2O_3 и MgO , они могут быть использованы в качестве основного сырья для изготовления керамических материалов в системе $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с одновременной иммобилизацией потенциально опасных элементов.

Некоторые исследования по использованию стальных шлаков в керамической промышленности приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Применение шлаковых отходов в керамической промышленности

Используемое сырье	Условия эксперимента	Полученный продукт	Страна	Примечания	Авторы
Сталеплавильные шлаки, прокаленные отходы городских сточных вод	Измельчение до прохода через сито 63 мкм, обжиг композиций 1050–1150 °С.	Монолитное керамическое изделие, закапсулированный отход сточных вод	Италия	Керамические материалы способны иммобилизовать многие из наиболее опасных металлов. Механическая прочность спеченных образцов достаточно высока по сравнению с традиционной керамикой, что может быть связано с небольшим количеством стекловидной фазы на границах зерен.	Favoni C. et al. [31]
Глина, металлургический шлак	Количество шлака (10–50 мас. %), обжиг при температуре 1140°С	Керамическая плитка для пола	Иран	При содержании шлака 40 мас. % образец имеет максимальную прочность на изгиб 94 МПа с водопоглощением в районе 1–2%, при этом образцы имеют закрытые поры.	Badiee H., Maghsoudipour A., Raissi Dehkordi B. [32].
Металлургический шлак, стеклянная шихта	Количество шлака около 32–42 мас. % от общей массы шихты. Температура плавления шихты при 1500 °С, температура отжига 600°С	Декоративная архитектурная стеклокерамика	Китай	Основной кристаллической фазой является волластонит (CaSiO ₃). Максимальным значением 145,6 МПа	He F. et al. [33]
Металлургический шлак, каолин, оксид циркония, поликарбонатная кислота.	Готовили суспензию со металлургическим шлаком, каолином и добавками. Полиуретановую губку помещали в суспензию, после насыщения, сушили при 60°С, с последующим обжигом при 1110°С.	Пористая керамика	Китай	Пористая керамика имеет низкую объемную плотность (всего 157,869 кг/м ³), высокую пористость (около 94,05%) и высокую прочность на сжатие (0,2 МПа). Кристаллическая фаза его в основном состоит из анортита, геленита, форстерита и кварца. Добавление диоксида циркония, водовосстанавливающего агента и ПАВ изменяет лишь макроструктуру пористой керамики, но не меняет ее кристаллофазовый состав.	Wu Q., Huang Z. [34]
Угольная зола, металлургический шлак, MgO, Al ₂ O ₃	Синтез прекурсоров анортита из угольной золы (65 мас.%) и ковшового шлака (LFS) (35 мас.%), и кордиерита сухим смешиванием золы угля (80,74 мас. %), гидроксида магния (16,14 мас. %) и гидроксида алюминия (3,12 мас. %) Полученный предшественник кордиерита добавляли к анортиту в количестве 25, 50 и 75 мас.%. Эти образцы сушились при комнатной температуре в течение 24 ч, а затем спекались в интервале температур 900–1200 °С в течение 2 ч	Керамика для электротехнических изделий	Марокко	добавление предшественников кордиерита к анортиту в диапазоне 25–75 мас.% ингибирует образование геленита и усиливает кристаллизацию анортита-кордиерита при 1200 °С. увеличение добавки прекурсора кордиерита до 75 мас.% улучшало механическую прочность и достигало 80 МПа. Полученная керамика на основе анортита-кордиерита имела теплопроводность 0,6–0,93 Вт/мК и теплоемкость 1,04–1,39 МДж/мК	Tabit K., Waqif M., Saâdi L.[35]

Фавони и др. [31] исследовали керамическую переработку осадка городских сточных вод и двух видов металлургических шлаков в разных пропорциях, получили основные фазы гематита (Fe_2O_3), магнетита (Fe_3O_4), эссенита (CaAlFeSiO_6) и анортита ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) с прочностью на изгиб около 70 МПа. Бади и др. [32] представили использование шлака электродуговой стали в качестве сырья для изготовления плитки для пола, изготовили плитку для пола с максимальным содержанием шлака 40 мас. %, а образец имел максимальную прочность на изгиб 94 МПа, водопоглощение 1–2%. Существуют работы [33–35] в получении стеклокерамического материала с использованием шлаков, но получение усложняется вводом дополнительных операций при подготовке сырья, использованием нетрадиционных методов нагрева, и высокой чувствительностью к химическому составу шлаков для обеспечения процесса зародышеобразования новых фаз.

До сих пор изучению керамической системы, богатой кальцием, уделялось ограниченное внимание [36]. Требуется изучить системы $\text{CaO-MgO-SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ с целью получения плотнospеченной керамики из металлургического шлака в сочетании с природным и другим техногенным сырьем по традиционной керамической технологии.

1.2 Процессы минералообразования и фазообразования в многокомпонентных системах $\text{MeO} - \text{Me}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (Me: Mg, Ca, Fe, Al)

Процессы минералообразования и фазообразования в многокомпонентных системах являются достаточно сложными за счет большого влияния оксидов и ионов, вносимых исходным сырьем. Планируемое использование природного и техногенного сырья, исходя из особенностей их химического состава, затрагивает, в основном, железо-кальций-магний-алюмосиликатные системы, например диаграммы состояния $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (А) [37], $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Б) [38], $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (В) [39]. Применительно к керамическим материалам наибольшую практическую значимость в этих системах имеют минералы и фазы, разобранные далее.

Метасиликат кальция $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ имеет две полиморфные модификации: низкотемпературную форму $\beta\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (*воластонит*), устойчивую до температуры 1125°C, выше которой она переходит в высокотемпературную форму

$\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (*псевдоволластонит*), плавящуюся конгруэнтно при 1544°C. Природный волластонит называется дощатым шпатом. Отличительной особенностью волластонита является игольчатый или даже волокнистый габитус его кристаллов. В технических продуктах также присутствует, как пример, в специальной волластонитовой керамике, как составная часть кислых металлургических шлаков, в небольшом количестве в составе динасовых огнеупоров, как порок стекла при его спонтанной кристаллизации.

Муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ – фаза бинарной алюмосиликатной системы, одна из важнейших фаз керамических изделий, содержащих в исходном составе глинозем и кремнезем. Его стехиометрия колеблется от $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (3:2) до $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ (2:1), а кристаллическая структура ромбическая, характеризующаяся наличием октаэдрических цепочек Al-O, соединенных между собой тетраэдрическими цепочками. алюминий-кислород и/или кремний-кислород ($\text{AlO}_4/\text{SiO}_4$). Такие свойства, как высокая химическая и термическая стабильность, низкое тепловое расширение и проводимость, а также хорошая механическая прочность, обеспечивают широкий спектр применения.

Муллит — единственная стабильная промежуточная фаза в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при атмосферном давлении. Наиболее применяемыми методами синтеза муллита являются [40]:

- спекание твердофазными реакциями, приводящее к образованию муллита стехиометрии 3:2 (~72 мас. % Al_2O_3);
- кристаллизация расплавленных алюмосиликатов с получением муллита стехиометрии 2:1 (~78 мас. % Al_2O_3);
- термическая обработка органических или неорганических предшественников.

Муллит представляет значительный научный и технический интерес благодаря ряду уникальных свойств и характеристик. Муллит демонстрирует устойчивость к высоким температурам, достигая температуры плавления порядка ~1830 °C. Величина коэффициента теплового расширения муллита составляет приблизи-

тельно $\sim 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что обеспечивает его устойчивость к термическим деформациям. Муллит характеризуется значительной механической прочностью, достигающей значений порядка $\sim 200 \text{ МПа}$ и может быть синтезирован из сырья, богатого оксидами алюминия и кремния, что обеспечивает его экономическую целесообразность.

Кристаллическая структура муллита обладает способностью включать в себя широкий спектр катионов, что расширяет возможности его модификации и применения. Принципы строения муллита могут быть распространены на множество фаз, относящихся к «семейству структур типа муллита», что открывает перспективы для разработки новых материалов с аналогичными свойствами.

Анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Существуют данные о трех полиморфных модификациях анортита — триклинной, ромбической и гексагональной, причем гексагональный анортит стабилен до 300°C , при которой он переходит в триклинный анортит, стабильный вплоть до температуры плавления (1550°C), а ромбический анортит метастабильен при всех температурах. По другим данным, стабильной является только триклинная форма анортита, а ромбическая и гексагональные формы — метастабильны. Исходя из диаграммы состояния анортита, автором которой является Б. Йошики, гексагональная модификация анортита устойчива до 300°C . Выше этой температуры гексагональная и ромбическая формы нестабильны. Триклинный-же анортит находится в устойчивом состоянии в интервале температур от 300 до 1550°C . Гексагональная и ромбическая форма при высоких температурах переходят в триклинную. Для анортита характерна триклинная сингония.

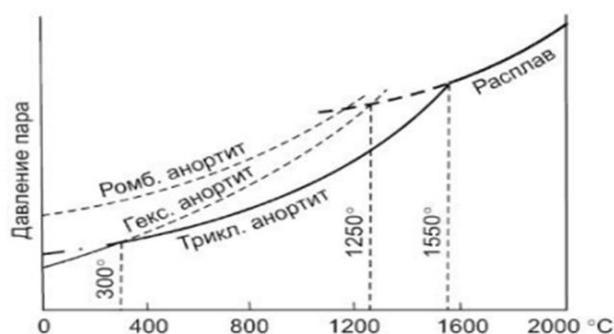


Рисунок 1.3 – Диаграмма состояния анортита в Р-Т координатах

Значение плотности анортита составляет $(2,74-2,76) \cdot 10^{-3}$ кг/м³. Сравнительно легко анортит получают кристаллизацией из расплава или в твердофазных реакциях [41]. Кристаллическая решетка анортита представляет собой сложный каркас, образованный из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$ с промежутками, между которыми располагаются катионы кальция с КЧ = 6 или 7. Образует непрерывный ряд твердых растворов с альбитом $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

В природе в чистом виде встречается редко, преимущественно в составе плагиоклазов – твердых растворов анортит – альбит (An-Ab). Керамический материал на основе фазы анортита используется зачастую в качестве электроустановочной керамики, например, АС-10 [42]. По характеристикам анортитовая керамика отличается высокой прочностью на изгиб (98-117 МПа), имеет хорошие диэлектрические свойства, доступное сырье для синтеза, но не нашла высокого применения вследствие слабой стойкости к кислотам.

В магнийсодержащих системах для керамических материалов особое значение имеет кордиерит

Кордиерит - $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$. Он образует серию стабильных и метастабильных твердых растворов, помимо этого имеет ряд полиморфных модификаций [43]:

- α -кордиерит образуется при высокой скорости кристаллизации стекла, в зоне высоких температур, стекло разумеется должно иметь кордиеритовый состав. α -кордиерит имеет гексагональную симметрию между атомами, но обладает неупорядоченной структурой;

- β -Кордиерит образуется при кристаллизации стекла в зоне низких температур, и не высоких скоростях нагрева, обладает ромбической симметрией и упорядоченной структурой;

Переход между α - и β -формами является обратимым и зависит от температуры: α – кордиерит при 1400°C переходит в ромбический, последний при 1460°C переходит обратно в α – модификацию.

Температура инконгруэнтного разложения кордиерита 1465°C , при этом он обладает сравнительно низким значением коэффициента термического расширения – $1,5 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$. Это свойство позволяет его использовать в качестве связки для некоторых огнеупоров с целью повышения их термостойкости.

На диаграмме состояния системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ поле кристаллизации кордиерита имеет границу с полями других шести соединений: муллит, сапфирин, шпинель, клиноэнстатит, форстерит и тридимит.

Структурная формула кордиерита $\text{Mg}_2\text{Al}_2[\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}]$, если увеличится соотношение оксидов $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ от 2:2:5 до 2:2:8, то образуются твердые растворы кордиерита с кристобалитом, соответственно свободные катионы внедряются в пространство кристалла кордиерита и кристобалита.

Кордиерит способен образовывать множество твердых растворов по механизму изоморфных замещений, который работает по двум схемам: по первой схеме катионы магния и кремния замещают два катиона алюминия и по второй схеме два катиона алюминия и катион магния замещают два катиона кремния. Как результат возникают четыре вида кордиеритовых твердых растворов: кордиерит с избытком или недостатком кремнезема и кордиерит с избытком или недостатком глинозема. Кордиерит с избытком глинозема относится уже к огнеупорным материалам [43, 44].

В системе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при соотношении оксидов, отвечающих кордиериту (2:2:5), наиболее низкая температура плавления расплава составляет 1345°C . Такой расплав эвтектического состава содержит 20,3 % MgO , 18,3 % Al_2O_3 и 64,4 % SiO_2 , характеризуется весьма малой вязкостью. При этом его количество быстро нарастает при повышении температуры за счет растворения в нем примесей оксидов щелочных и щелочноземельных элементов, содержащихся, как правило, в сырьевых материалах. По этой причине контакт в службе алюмосиликатных и магнетитовых огнеупоров является совершенно недопустимым [43].

Трехкомпонентная диаграмма состояния $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и на данный момент подвергается изучению и уточнению. Система $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ образует основу для описания химического поведения шлаков, встречающихся в широком спектре металлургических систем обработки черных и цветных металлов.

Принятая в настоящее время версия ликвидуса системы $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ на воздухе, представленная в Атласе шлаков, основана на предыдущих. Некоторые работы утверждают, что линия границы между двухкальциевым силикатом (Ca_2SiO_4) и ферритом кальция (CaFe_4O_7) не соответствует перитектике 1226°C ($\text{L}+\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{CaFe}_4\text{O}_7$) и эвтектике 1205°C ($\text{L} = \text{CaFe}_2\text{O}_4 + \text{CaFe}_4\text{O}_7$), что говорит о псевдобинарном ликвидусе феррита кальция [45].

Подводя краткий итог анализа фаз рассматриваемых трехкомпонентных систем, можно выделить особенно перспективные фазы для получения керамических материалов, обладающих высокими физико-механическими свойствами, и в комбинации дополняющие недостатки друг друга, такие как муллит, кордиерит и анортит.

1.3 Состояние и перспективы развития технологий отечественной керамики в современных условиях

Развитие технологий отечественной керамики в современных условиях имеет свои особенности и перспективы, обусловленные как внутренними факторами, так и глобальными тенденциями в области науки и производства. Часть особенностей и проблем, например, с сырьевой базой для получения высококачественных керамических материалов разбирались в первой половине данной главы. Ниже рассматривается текущее состояние и потенциальные направления развития керамической отрасли.

В России существует значительное количество предприятий, занятых производством керамической продукции, включая строительную, техническую керамику. В условиях экономической изоляции значительная часть производств занялась импортозамещением и увеличением выпуска керамической продукции, такой как керамические носители катализаторов, клинкерной строительной и мостовой

керамики, конструкционной отелочной строительной керамики, а также гранулированного керамического материала – пропанта.

В последние годы наблюдается тенденция к улучшению качества производимой керамики, внедрению новых технологий и материалов. Тем не менее, многие российские производители все еще не могут конкурировать с зарубежными аналогами по качеству и объёму производства. Россия обладает богатыми запасами сырья для производства керамики, включая глины, кварц и другие минеральные материалы. Однако многие предприятия сталкиваются с проблемами поставок и доступа к качественным ресурсам, а также сложность и высокой ценой логистических процессов.

В современных условиях важной тенденцией является внимание к устойчивому производству. Ожидается, что использование техногенных отходов, их переработки и стабильной системы внедрения такого сырья в керамическую промышленность будет способствовать не только снижению негативного воздействия на окружающую среду, но и увеличению производственных мощностей, за счет доступности сырья и снижения его стоимости.

Потенциальным применением новых керамических материалов, полученных с использованием природного не кондиционного сырья или техногенных отходов, как уже говорилось может стать нефтегазовая отрасль, а именно производство керамического пропанта.

1.4 Основные отечественные производители керамических расклинивающих агентов

Нефтегазовая отрасль является важнейшей частью топливно-энергетического комплекса и занимает значимое место в экономике России. Помимо экспорта в зарубежные страны газа и нефти с целью роста бюджета страны данная отрасль поддерживает стабильность внутреннего энергообеспечения Российской Федерации.

На данный момент геополитические и экономические интересы России в различных регионах мира во многом связаны с реализуемой энергетической политикой [46]. Санкции или рестрикции, наложенные на страну после событий 2014

года и событий 2022 года, сильно подорвали темпы развития нефтегазовой отрасли. Были нарушены поставки крупных газовых турбин, оборудования и микроэлектроники для добычи или геологоразведки. Несмотря на сложности в геополитике и экономике государство старалось подготовиться к возможным кризисам путем импортозамещения, что касается и нефтегазодобывающей промышленности. С учетом того, что рынки сбыта в западноевропейской части нарушены, и, казалось бы, снижение темпов добычи не миновать, увеличиваются темпы продажи и поставки углеводородов в восточную часть света. В перспективе возможно полноценное и равноправное сотрудничество между РФ и КНР, которое обеспечит эффективное развитие энергетики и энергетическую безопасность обеих стран, не нарушая темпов развития отечественной нефтегазодобывающей промышленности [47].

Развитие отечественных технологий в добычи углеводородов методом ГРП, несмотря на сложности за эти годы, шло высокими темпами. На данный момент активно используются одни из самых передовых технологий в нефтегазодобывающей промышленности – многостадийный гидравлический разрыв пласта (МГРП) с использованием не только вертикальных, но и горизонтальных способов бурения [48]. При этом использование пропантов для повышения эффективности скважин остаётся актуальным как никогда. Технология получения керамических пропантов постоянно развивается, и на рынке возможно появление пропантов из новых материалов, например, из кремний-углеродных полимеров [49]. Но полномасштабного производства новых пропантов не ведется, все находится на уровне лабораторных разработок.

Рынок пропантов России развивается высокими темпами, что видно по росту операций ГРП, произведенных с 2000 х годов. Если в 2000 г. в России было проведено 2,17 тыс. операций ГРП, то в 2014-2019 гг. число операций ГРП составляло 14,3-15,6 тыс./год [50].

Первая разработанная технология в России была в 1994 г. в АО «Боровичский комбинат огнеупоров» (Новгородская обл.), первая производственная линия по выпуску пропантов мощностью 15 тыс. тонн в год была введена в 1998 г. [50]. С

ростом количества операций ГРП рос и интерес к рынку пропантов, что стимулировало рост производственных мощностей, а также появлению новых производителей.

В результате анализа рынка пропантов основными производителями в мире на 2020 год считаются: Carbo Ceramics Inc. (США), COVIA (США), Боровичский комбинат огнеупоров» (Россия), US Silica Holdings Inc. (США) и пр. [51].

Ведущие российские производители пропантов - Боровичский комбинат огнеупоров (Новгородская обл.), ООО «Форэс» (Свердловская обл.), ООО «ВеллПроп» (г. Копейск, Челябинская обл.) и ООО «НИКА-ПЕТРОТЭК» (г. Семилуки, Воронежская обл.). Основными потребителями пропантов в России являются ПАО «НК «Роснефть», ПАО «Сургутнефтегаз», ПАО «ЛУКОЙЛ», ПАО «Газпром нефть» и др.

Если рассматривать основной вид продукции, выпускаемый отечественными компаниями, то для Боровичского комбината огнеупоров («БКО») это является алюмосиликатный керамический пропант марки «BORPROP ISP» (средней прочности), который производится с 1996 года. Основные физические характеристики представлены в таблице 1.3 [52].

Таблица 1.3 – Основные физико-механические показатели керамического пропанта Боровичского комбината огнеупоров

Физико-механические показатели	Норма для фракции						
	10/14	12/18	16/20	16/30	20/40	30/50	40/70
насыпная плотность, г\см ³	1,70	1,73	1,74	1,73	1,72	1,69	1,80
удельный вес, г\см ³	3,04	3,10	3,14	3,19	3,18	3,13	3,23
сферичность	0,9	0,9	0,9	0,9	0,8	0,9	0,9
округлость	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,9	0,8
средний размер, мм	1,648	1,162	1,041	0,798	0,620	0,497	0,339
растворимость в кислотах HCl + HF, %	5,7	5,6	5,7	5,7	5,9	5,8	4,9

Сопротивление раздавливанию (доля разрушенных гранул), %							
при давлении 7500psi	15,7	7,9	6,4	3,4	2,0	0,9	0,5
при давлении 10 000psi	22,0	11,8	9,1	6,2	4,6	2,4	1,3
при давлении 12 500psi	29,8	14,3	12,4	7,9	6,3	3,0	1,8
при давлении 15 000psi	40,5	20,5	16,4	10,8	10,0	4,9	2,3

ООО «ФОРЭС» ежемесячно выпускает более 100 000 тонн пропантов и специализируется на выпуске магнезиально-силикатных керамических пропантов. Основные физические характеристики керамического пропанта марки «ForeProp» представлены в таблице 1.4 [53].

Таблица 1.4 – Основные физико-механические показатели керамического пропанта ООО «ФОРЭС»

Наименование показателя	Норма для фракции					
	12/18	16/20	16/30	20/40	30/50	40/70
Насыпная плотность, г/см ³ , не более	1,65					
Сопротивление раздавливанию, %, не более:	при нагрузке 51,7 Н/м ² (psi 7500)					
	20,0	20,0	15,0	7,0	5	-
	при нагрузке 68,9 Н/м ² (psi 10000)					
	25,0	25,0	20,0	10,0	10,0	8,0
Кажущаяся плотность, г/см ³ , не более	2,80					
Абсолютная (истинная) плотность, г/см ³ , не более	3,10					
Растворимость в смеси кислот, %, не более	10					
Сферичность, у.е., не менее	0,8					
Округлость, у.е., не менее	0,8					

Компания ООО «Велл Проп» (бывшее наименование – ООО «КАРБО Керамикс (Евразия)») производит широкую линейку пропантов как по видам, так и по их возможностям, от ультралегкого с насыпной плотностью менее 1.2 г/см³ до

высокопрочных пропантов, готовых выдержать нагрузки выше 20000 psi [54]. Компания производит самый высокопрочный пропант среди всех производителей в России.

В 2018-2019 гг. емкость российского рынка пропантов превысила 1,5 млн т. События 2020 г. (сделка ОПЕК+ по сокращению добычи нефти на фоне пандемии COVID-19) привели к снижению объемов добычи нефти в РФ и, как следствие, к сокращению объемов бурения и объемов использования пропантов. В связи с геополитическим кризисом 2022 г. и введенными в отношении РФ санкциями в среднесрочной перспективе ожидается снижение объемов производства и потребления пропантов [50]. Но как отмечалось выше, открытие новых рынков в восточном округе и наращивание закупок со стороны стран восточного региона, в том числе КНР и Индии, может привести и к наращиванию темпов нефте- и газодобычи, тем самым создавая высокий спрос на исследование и производство пропантов различной плотности на отечественной сырьевой и производственной базе.

Опуская геополитическую обстановку и рассматривая геологические особенности, у более чем 70% российских нефтегазовых месторождений глубина залегания ценных пластов с углеводородами находится на значительной глубине, где перспективны на больший период только керамические пропанты в виду их очевидных преимуществ по свойствам [55].

Как итог, разработка и исследования новых видов керамических пропантов востребована в отечественном сегменте нефтегазодобывающей отрасли.

1.5 Технологические особенности получения керамических пропантов

В зависимости от получаемого вида керамических пропантов, различаются и технологические способы его получения. Конечные свойства пропантов зависят от вида используемого сырья, способов подготовки, его поведения при обжиге и формирования нужного фазового состава. Несмотря на многие различия в зависимости от вида получаемого керамического пропанта, существуют и общие закономерности в технологии его получения.

Основные технологические этапы получения керамических пропантов указаны на рисунке 1.4. Процесс начинается с подготовки сырьевых компонентов,

включающую по необходимости термическую обработку сырья, дробление и рассев сырья для последующего измельчения. Далее зачастую совместно помолу подвергают шихту из основного сырья и вводимых добавок, совмещая с этапом гомогенизации шихты. Шихту, измельченную до среднего размера частиц меньше 60 мкм, загружают в смеситель-гранулятор и вводят связующее с заданным процентом от веса шихты (от 5 до 14%). Количество связующего напрямую связано со свойствами основного сырья. При подаче связующего скорость вращения роторной мешалки увеличивают, учитывая технологические особенности оборудования.



Рисунок 1.4 – Основные технологические этапы получения керамических пропантов

После грануляции при высоких оборотах роторной мешалки, когда появляются мелкие гранулы (зародыши) с размерами 0,1-0,3 мм, скорость вращения роторной мешалки снижают. В это время в смеситель-гранулятор добавляют небольшое количество сухой шихты (опудривание) для предотвращения слипания гранул и получения их заданного размера.

Через 1-5 минут после опудривания сырые гранулы выгружают, сушат при температуре 110-320°C в течение 20-60 минут до остаточной влажности 1,0 мас. % и рассеивают на нужную фракцию. забракованные остатки возвращаются обратно в отделения помола для

увеличения выхода целевого продукта. Рассеянные гранулы нужной фракции отправляют в отделения обжига, где обжигаются при заданных температурах в течение 30-70 минут. Об окончании процесса спекания свидетельствует водопоглощение гранул менее 1,5 мас. %, которое постоянно контролируется на выходе из печи. Обжиг производится во вращающейся печи с постоянным контролем температуры. Температуры обжига пропантов колеблется от 1100 °С до 1400°С в зависимости от состава исходной шихты. Постоянно ведется поиск и разработка путей уменьшения температур обжига, без ущерба основным характеристикам керамического пропанта, что является сложной инженерной задачей.

Основными фракциями, на которые классифицируются пропанты, являются: 12/20, 16/20, 16/30, 20/40. Выбор той или иной фракции зависит от условий эксплуатации пропантов. Последним этапом является упаковка - пропанты упаковываются в пакеты и отправляются на хранение.

Процесс получения керамического пропанта является очень объёмным, требует сложного оборудования и больших энергетических затрат, которые во многом зависят от исходного сырья. Для уменьшения требуемых затрат, а также получения конкурентоспособного отечественного керамического пропанта, требуется особое внимание уделить особенностям сырья, изучить физико-химические процессы, происходящие при обжиге и с учетом этого искать пути снижения затрат на производство и улучшения характеристик конечного продукта.

1.6 Виды и свойства керамических пропантов и требования к ним

Выше были отмечены два основных вида отечественных керамических пропантов: алюмосиликатные и магнезиально-силикатные пропанты, необходимо разобрать подробнее основные виды и свойства керамических пропантов, а также требования, предъявляемые к ним.

1.6.1 Алюмосиликатные керамические пропанты

Алюмосиликатные пропанты на данный момент являются востребованными в добыче нефти и газа. Каолины высокого качества, бокситы и тугоплавкие

глины [56, 57], а также различные добавки природного и техногенного происхождения, интенсифицирующие процесс спекания и повышающие прочностные характеристики конечного продукта, являются традиционным природным сырьем для производства алюмосиликатных пропантов.

Поделить *алюмосиликатные* пропанты можно на три группы: высокой, средней и низкой плотности.

К первой группе – пропантам высокой плотности, относят керамический пропант, изготовленный из качественных бокситов или бокситов с подшихтовкой особо чистых каолинов. Основу такого пропанта составляет Al_2O_3 с содержанием около 85 %. Истинная плотность материала находится в пределах 3,30-3,56 г/см³, конечный продукт способен выдержать давление свыше 85 МПа.

Пропанты средней плотности обладают меньшим количеством Al_2O_3 и большим количеством SiO_2 , изготавливаются на основе бокситов и каолинов, при этом истинная плотность материала находится в пределах 2,70–3,30 г/см³. Такие пропанты выдерживают давления в пределах 70-85 МПа.

Пропанты низкой плотности изготавливаются из огнеупорных, тугоплавких и легкоплавких глин, обладают истинной плотностью 2,70 г/см³ и ниже, выдерживая давление 52–70 МПа.

Как видно из описания приведенных групп, свойства алюмосиликатных пропантов завязаны на источниках сырья. Дефицитность и постепенное истощение запасов высококачественных глин и каолинов обуславливает необходимость рассмотрения перспектив использования широко распространенных низкосортных глинистых пород, так называемых кирпичных глин. Эти глины представляют собой полиминеральное глинистое сырьё преимущественно монтмориллонито-гидрослюдистого состава с примесями песка, железистых, карбонатных, полевошпатовых минералов, и органических веществ [58, 59]. Вредными примесями являются грубообломочные включения, особенно известняка и гипса. Такие глины широко используются для приготовления керамического кирпича, керамической плитки, цемента и др. [58].

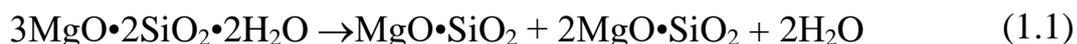
Одним из недостатков легкоплавких глин является узкий интервал спекания, что вызывает опасность оплавления гранулированного материала из таких глин в процессе их обжига во вращающихся печах. Кроме того, относительно невысокая прочность после обжига образцов из таких глин обуславливает необходимость поиска упрочняющих добавок, механизм действия которых сводится к повышению в них общего содержания кристаллической фазы и соответственно, снижения доли стеклофазы. Имеющийся в литературе практический опыт использования некоторых магматических пород в технологии керамического кирпича [60, 61], таких как базальтовых пород, гранитов и диабазов свидетельствует об их перспективности, поскольку дают возможность получить изделия высокой плотности, стойкости в агрессивных средах и с повышенной сопротивляемостью истиранию.

1.6.2 Магнезиальные керамические пропанты

Параллельно с развитием алюмосиликатных пропантов, появилась задача в разработке пропантов на основе природного сырья, с невысокой стоимостью и богатыми месторождениями на территории РФ. Такими пропантами стали пропанты на основе магнезиально-силикатных природных минералов. В качестве сырья используется серпентинит, тальк, оливиниты и дуниты.

Магнезиально-силикатные пропанты обладают давлением на сжатие 52–70 МПа, истинной плотностью материала около 3,10 г/см³, и насыпной прочностью 1,55-1,65 г/см³. По своим характеристикам магнезиальные пропанты не уступают алюмосиликатным, за исключением стойкости к кислотам, согласно ГОСТ магнезиально-силикатные пропанты имеют 7,8%, алюмосиликатные пропанты 3,5-4,5%.

Фазообразование в магнезиально-силикатных пропантах можно рассмотреть на примере обжига серпентинита. Термический распад серпентинита, начинается при 600-700°C, при повышении температуры кристаллическая решетка перестраивается так, что при температуре 1150-1200°C начинает кристаллизоваться форстерит и клиноэнстатит, но фазы остаются еще слабо дифференцированными [43]. При обжиге 1450-1500°C наблюдаются мелкозернистые агрегаты клиноэнстатитовой группы и зернами форстерита в их массе.



Реакция образования форстерита заканчивается уже при 1450°C, но рост кристаллов форстерита и спекание изделий на основе происходит очень медленно [62].

При разложении серпентинита образуется кристаллическая фаза форстерита, что намного затрудняет процесс спекания изделий. Для снижения температуры спекания в массу можно ввести процентное содержание кремнезема (около 10%).



При соединении форстерита с кремнеземом происходит процесс перехода в энстатит, который является легкоспекающимся соединением, снижается температура получения магнезиального-силикатного керамического пропанта.

Сегмент продукции пропантов развивается, разрабатываются новые месторождения, открываются новые компании, растет конкуренция. Отмеченные, алюмосиликатные и магнезиальные пропанты занимают ключевое место на рынке. Но разрабатываются новые керамические материалы, используемые в качестве пропантов, которые основываются на сырьевой базе алюмосиликатных и магнезиальных пропантов это муллито-кордиеритовые пропанты.

1.6.3 Перспективные материалы для получения керамических пропантов

Выше перечислены основные виды керамических пропантов, уже выпускаемых в промышленном масштабе, но существуют работы и исследования для внедрения новых или перспективных керамических материалов в производство пропантов.

Одним из способов достижения необходимых свойств керамических пропантов является синтез керамики со сложным фазовым составом. Улучшенные ха-

рактические характеристики многокомпонентного керамического материала обеспечиваются комплексными индивидуальными свойствами отдельных фаз, которые присутствуют в этой керамике.

Кордиерит – керамический материал, образованный после обжига серпентинитовых пород и глин ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$). Ключевые свойства кордиеритовой керамики – это низкий температурный коэффициент линейного расширения, высокая химическая стойкость (особенно важно для ГРП) и приемлемая прочность. Кордиеритовые изделия используются в электротехнической сфере, в качестве жаростойких изоляторов. Сочетание кордиерита и муллита в различных соотношениях приводят к образованию огнеупорного, механически прочного и термостойкого керамического материала, определенной плотности [63]. Кроме того, введение кордиерита в муллитовую керамику, как более легкоплавкого вещества, позволит снизить температуру спекания муллита без введения стеклообразующих добавок [64].

Продолжаются дальнейшие исследования по улучшению свойств керамики на основе нетрадиционного алюмосиликатного сырья - топазовых и пирофиллитовых пород [65, 66], перспективных для производства алюмосиликатных пропантов. Кроме того, рассматривается возможность получения керамических пропантов из магнезиально-силикатной керамики на основе форстерита, энстатита и кордиерита [67, 68].

1.7 Классификация и требования к керамическим пропантам

Основные характеристики оцениваются показателями прочности на сжатие, истинной и насыпной плотностью, сферичностью и округлостью гранул, размером гранул и растворимостью в кислотах.

Современные керамические пропанты классифицируют по плотности и прочности на [69]:

- легкие (истинная плотность $\leq 2,7$ г/см³, насыпная плотность $\leq 1,58$ г/см³) с рабочей прочностью на сжатие 34-52 МПа;
- пропанты средней плотности (истинная плотность 2,7-3,3 г/см³ и насыпная плотность 1,58–1,78 г/см³) с рабочей прочностью на сжатие 52–70 МПа;

- тяжелые пропанты (истинная плотность $\geq 3,3$ г/см³ и насыпная плотность $\geq 1,78$ г/см³) с рабочей прочностью на сжатие 85–100 МПа.

Наиболее распространенными керамическими пропантами являются керамические материалы средней и высокой прочности (давление сжатия 52-70 МПа и более) преимущественно глиноземистого [70–73] или алюмосиликатного состава [69]. Ниже приведена сводная таблица 1.5 с основными видами пропантов и их свойствами.

Таблица 1.5 – Основные виды и свойства пропантов

Вид пропантов	Насыпная плотность, г/см ³	Истинная плотность, г/см ³	Давление на сжатие не более МПа	Сферичность	Растворимость в кислотах, %
кварцевый песок	~ 1,4	2,7	28	<0,7	-
алюмосиликатные пропанты на основе боксита	1,85–2,00	3,56	100	0,9	3,5
алюмосиликатные пропанты на основе смеси боксита и каолина	1,57–1,85	2,70–3,30	85	0,9	4,5
алюмосиликатные пропанты на основе каолина	1,57	2,70	52–70	0,9	1,7
магнезиально-силикатные пропанты	1,55	3,10	52–70	0,9	7,8
керамические пропанты с полимерным покрытием	1,63–1,68	2,89–2,94	100	0,9	0,9–2,5

Требования по свойствам керамических пропантов отражены в государственных стандартах. Для алюмосиликатных пропантов был утвержден и введен в действие в 2014 году ГОСТ Р 51761-2013 [74]. По физико-химическим показателям, гранулометрическому составу и форме пропанты должны соответствовать требованиям, указанным в приложении А таблицы–А.1.

Для магнезиально-силикатных пропантов (в нормативной литературе и каталогах выпускающих предприятий также встречается название магнезиально-кварцевые, что не совсем корректно, поскольку в области технической керамики

название должно отражать фазовый состав материала) был утвержден и введен в действие в 2024 году ГОСТ Р 54571-2023, взамен старого ГОСТ Р 54571-2011. По физико-химическим и физико-механическим показателям, гранулометрическому составу и форме пропанты должны соответствовать требованиям, в приложении А таблицы–А.2.

Разработанные ГОСТы отражают основные показатели пропантов и заточены строго на определенный вид, при разработки новых видов пропантов возникает потребность в введении соответствующих государственных стандартов, регулирующих продукцию.

1.8 Постановка цели и задач исследования

На основании анализа проведенного исследования теоретического материала были сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

Цель работы: Разработка составов и технологии керамических материалов на основе системы $\text{CaO}(\text{MgO})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с использованием композиций природного сырья (глинистого и серпентинитового сырья) и техногенных отходов (алюмосиликатной золы–уноса и металлургического шлака).

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

- исследование химико-минералогического состава, физико-химических и технологических свойств исходного сырья, включая его поведение при нагревании;
- исследование по изысканию путей и способов получения керамических структур на основе природного сырья и техногенных отходов;
- установление критериев оценки состава композиций природного и техногенного сырья для получения керамических материалов с комплексом заданных свойств;
- исследование физико-химических процессов формирования структуры и фазового состава строительной керамики на основе глинистого сырья с непластичными техногенными добавками;
- разработка составов и технологических режимов получения новых керамических материалов на основе композиций из техногенного сырья.

ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ

Для получения керамических пропантов различной степени плотности, улучшения их характеристик существует необходимость расширения исходной сырьевой базы необходимо. Использование в качестве сырья комбинации глинистых пород и магнезиально-силикатного сырья, а также техногенных отходов химико-металлургических производств в виде металлургического шлака позволяют получить керамические пропанты с новым фазовым составом и улучшенными физико-химическими свойствами.

Комплексное исследование упомянутого техногенного и природного сырья в виде огнеупорных глин, серпентинитовых и бокситовых пород позволит оценить возможность внедрения и использования его в технологии керамических пропантов, открывая новые и перспективные направления в этом производстве.

Для выполнения данной цели в работе использовались следующие виды сырья: серпентинитовые породы Орско-Халиловского месторождения, огнеупорные глины Латненского месторождения, зола-унос алюмосиликатного состава от сгорания экибастузских углей, металлургический шлак производства АКП «KSP Steel» г. Павлодар Республики Казахстан.

Выбор сырьевых компонентов был основан на доступности огнеупорных глин и серпентинитовых пород, а также потребности в утилизации большого количества скопившихся отходов металлургических теплоэнергетических производств путем получения конкурентоспособной продукции, соблюдая экологическую безопасность.

2.1 Характеристика химико-минералогического состава магнезиально-силикатного сырья - серпентинитовых пород Орско-Халиловского месторождения

Силикаты магния являются одним из важнейших видов керамического сырья. Их месторождения широко распространены, а запасы составляют миллиарды

тонн. Среди большого разнообразия силикатов магния (форстерит, оливин, серпентин, тальк, антофиллит, пироксены и др.) особый интерес представляют серпентиниты.

Породообразующим минералом серпентинитовых пород является минерал серпентин ($3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и его разновидности (офит, антигорит и волокнистый хризотил-асбест) либо без примесей, либо с примесью оливина (не более 20%). Оливин ($(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$) представляет собой твердый раствор ортосиликата закиси железа (фаялита Fe_2SiO_4) в форстерите Mg_2SiO_4 .

В качестве основного сырья для получения магнезиально-силикатных керамики в работе используется серпентинитовая порода Орско-Халиловского месторождения.

Орско-Халиловское месторождение серпентинито-магнезитов относится к группе ультраосновных горных пород (ультрабазитов), подгруппе дунита-перидотита-пироксена. Продуктом гидротермального изменения ультраосновных пород является серпентинито-магнезит, основным минералом которого является серпентин - $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с содержанием до 5% магнезита- MgCO_3 . Химический состав исследуемого магнезиального сырья представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав серпентинита Орско-Халиловского месторождения

Шифр пробы	Содержание оксидов, мас. %									
	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Δm _{прк}
Серпентинит	До прокаливания									
	40,65	35,06	0,65	7,24	0,03	0,07	0,09	0,01	0,03	16,17
	После прокаливания									
	48,49	41,82	0,78	8,64	0,04	0,08	0,11	0,01	0,04	-

По данным приведенным в таблице 2.1 видно, что порода орско-халиловского серпентинит-магнезита характеризуется значительным содержанием оксида магния (35,06 %) и относительно невысоким содержанием примеси CaO (0,09 %) и Al₂O₃ (0,69 %). Данное сырье пригодно для изготовления форстеритовых огнеупоров (MgO – от 40% до 65%, SiO₂ – от 20% до 45%) [75]. Силикаты магния, в том

числе и серпентинито-магнезит, в качестве флюса, улучшающего спекание керамических масс, используются в составе шихты при производстве керамической плитки и обмазки сварочных электродов.

2.2 Характеристика вещественного состава и поведения при нагревании алюмосиликатного сырья – огнеупорных глин Латненского месторождения

Латненское месторождение огнеупорных глин находится в 15 км к западу от Воронежа в междуречье Дон - Ведуга - Девица. Глины сложены господствующим каолинитом; в подчиненных количествах в них присутствуют монтмориллонит, гидрослюда, смешаннослойные образования типа гидрослюда–монтмориллонит, а также кварц, сульфиды, гиббсит, гидроксиды железа, углефицированные растительные и древесные остатки [76]. Отработка месторождения ведется открытым (карьерным) способом. Оставшиеся разведанные запасы каолиновых глин составляют более 50 млн. т, что позволяет Воронежскому рудоуправлению при ежегодной добыче порядка 400 тыс. т. устойчиво работать длительное время.

Химический состав глины *латненской* (ЛТ-1) указан в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Химический состав глины латненской ЛТ-1

Шифр пробы	Содержание оксидов, мас. %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Δm _{прк}
Глина латненская	До прокаливания									
	50,56	32,11	1,72	1,49	0,01	0,57	0,25	0,22	0,10	12,97
	После прокаливания									
	58,09	36,90	1,98	1,71	0,01	0,65	0,29	0,25	0,12	-

Глина относится к *основному* глинистому сырью с невысоким содержанием щелочных (менее 1 мас. %) и щелочноземельных (менее 1,5 мас. %) оксидов и со средним содержанием красящих оксидов (до 3,5%).

2.3 Характеристика техногенных отходов металлургического шлака и золы-уноса ТЭЦ

Вовлечение в качестве основного сырья или добавки сталеплавильных шлаков или зол для получения керамического материала, который может быть использован при производстве строительной продукции или керамического пропанта является комплексной и сложной задачей.

В настоящее время металлургический шлак не используется для производства строительной продукции из-за большого количества железа, а его использование ограничивается дорожным строительством и в большинстве случаев первичный шлак отправляется на свалки. В Павлодарской области Республики Казахстан при производстве стали на электросталеплавильных предприятиях АКП «KSP Steel» образующиеся электросталеплавильные шлаки и пыль складываются в шлаковых отвалах. Они практически не перерабатываются, несмотря на высокое содержание оксидов железа и частиц металлического железа (до 40% по массе в некоторых видах шлаков).

В состав шлака входят следующие минералы: вюстит, магнетит, геленит, мервинит [77]. Химический состав шлака приведен в таблице 2.3 [78].

Таблица 2.3 – Химический состав металлургического шлака с АКП «KSP Steel»

Вид сырья	Содержание оксидов, мас. %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	Δ _{тпрк}
металлургический шлак	До прокаливания									
	17,62	7,80	0,68	21,45	35,33	8,07	0,09	0,51	4,72	3,46
	После прокаливания									
	18,28	8,08	0,70	22,22	36,60	8,36	0,09	0,52	4,89	-

Сопоставительный анализ данных химического и рентгеновского методов анализа свидетельствует о том, что кальциевая составляющая в металлургическом шлаке представлена гидратированным оксидом кальция - *портландитом* Ca(OH)₂, а также гидратированными силикатами кальция – *тоберморитом*

$5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$ и двухкальциевым гидросиликатом $\gamma-2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$. Железистая составляющая представлена двухкальциевым ферритом $2CaO \cdot Fe_2O_3$.

Зола неактивно используется для производства керамических материалов, несмотря на, как правило, высокое содержание оксидов кремния и алюминия, которые положительно влияют на свойства керамического материала и синтез заданных фаз.

По внешнему виду используемая зола-унос - однородный мелкодисперсный порошкообразный материал темно-серого цвета.

По химическому составу (таблица 2.4) исследуемая зола представляет собой разновидность кислых зол с низким содержанием оксида кальция (2,26 %) и высоким содержанием оксида алюминия (29,19 %) и железа (III) (12,11 %).

Таблица 2.4 Химический состав золы-уноса Павлодарской ТЭЦ-1 [79].

Сырье	Содержание оксидов, мас. %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Δm _{прк}
Зола-унос	До прокаливания									
	47,37	28,49	0,96	11,82	2,65	2,19	3,35	0,42	0,35	2,39
	После прокаливания									
	48,53	29,19	0,99	12,11	2,71	2,26	3,43	0,43	0,35	-

Потери массы при нагревании золы до 1000°C составляют не более 2,4 мас. %, что обусловлено процессом окисления (горения) остаточного топлива.

2.4 Методы исследования основных характеристик сырьевых материалов и изделий на их основе

В работе использовались современные физико-химические методы исследования, способные получить объективные и достоверные результаты анализа для достижения поставленных задач и цели работы. Основные методы исследования: рентгенофазовый анализ, синхронный термический анализ, электронная и оптическая микроскопия и др.

2.4.1 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый метод применим для определения минерального состава сырьевых материалов и образцов, и основан на использовании электромагнитного

излучения с длиной волны 0,001–100 нм. Данный способ считается одним из основных для исследования кристаллических веществ и минерального сырья.

Дифракцию рассеянных рентгеновских лучей при их прохождении через кристалл упрощенно можно представить, как отражение лучей от кристаллографических полупрозрачных плоскостей и последующую интерференцию отраженных волн. Электромагнитное излучение проходит через кристалл, частично отражается от всех атомных плоскостей данного кристалла. Условие получения интерференционного максимума при наложении лучей, отраженных от соседних плоскостей, состоит в том, что разность хода должна быть равна целому числу длин волн. Полученное соотношение именуется формулой Вульфа-Брэгга (формула 2.1) и является основным для расшифровки результатов рентгеновского анализа кристаллических веществ [80]:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

где d – межплоскостное расстояние, нм;

θ – угол падения рентгеновского луча на плоскость образца, град;

n – порядок отражения (1, 2, 3...);

λ – длина рентгеновского луча, нм.

Это уравнение позволяет определить межплоскостные расстояния, которые являются индивидуальной характеристикой кристаллических решеток. Результаты анализа фиксируются на дифрактограммах, где показываются максимумы интенсивности. Интенсивность рефлекса зависит от заселенности атомной плоскости: чем больше атомов на плоскости, тем интенсивней будет отраженный луч и интенсивность рефлекса.

Фазовый состав исследуемых материалов в данной работе определялся методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3М (Научно-образовательный центр Н.М. Кижнера Инженерной школы новых производственных технологий Томского политехнического университета, г. Томск) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, чувствительность съемки от 2000 до 4000 имп/с, материал кювет для съемки – кварцевое стекло.

Качественный рентгенофазовый анализ проводился в программе Crystallographica Search-Match (Oxford Cryosystems, Великобритания) с использованием базы данных порошковых дифрактограмм ICDD PDF-2 версии 2004 года. Определение фазового состава изучаемого вещества проводилось путём сравнения экспериментального набора данных из полученных спектров с эталонными значениями, указанными в базах данных. Критерием присутствия минерала в изучаемой пробе считалось совпадение эталонных рефлексов с обнаруженными рефлексами пробы.

2.4.2 Комплексный термический анализ

Синхронный термический анализ образцов даёт возможность установить присутствие в образце минералов, путем анализа их поведения при нагревании и сопоставления их с другими результатами анализов (РФА, электронной микроскопии и химического анализа).

Дифференциальный термический анализ основан на регистрации разности температур исследуемого вещества и инертного образца сравнения при их одновременном нагревании или охлаждении [81]. При изменении температуры в образце могут протекать процессы с изменением энтальпии, как например, плавление, перестройка кристаллической структуры, испарение, реакции дегидратации, диссоциации или разложения, окисление или восстановление. Такие превращения сопровождаются поглощением или выделением тепла, благодаря чему температура образца и эталона начинают различаться. Этим методом удастся зафиксировать даже малые изменения температуры образца, благодаря конструкции прибора, а именно тому, что регистрирующие термопары от образца и эталона соединены навстречу друг другу.

Комплексный термический анализ – совместное использование термогравиметрии (сигналом является изменение массы при повышении температуры) и дифференциальной сканирующей калориметрии (сигналом является изменение тепловых потоков, что является модификацией метода ДТА) одного и того же образца. Метод фиксирует процессы, сопровождающиеся изменением массы и изменение

тепловых потоков (химические реакции, термическое разложение старение материалов, окисление, сублимация) и температурный интервал при котором они сопровождаются, и который является характеристическим.

2.4.3 Растровая электронная микроскопия

Метод растровой электронной микроскопии позволяет получать изображения поверхности объекта, а также информацию о составе и строении образца.

Основой РЭМ является сканирование необходимого участка образца зондом, испускающий узкий поток электронов. Принцип действия основан на использовании эффектов, возникающих при облучении поверхности объектов тонко сфокусированным пучком электронов – зондом [82]. В результате взаимодействия электронов с образцом генерируются сигналы, основные из которых являются отраженные электроны, вторичные и поглощенные электроны.

Исследование морфологии и размеров частиц порошков и зерен керамических материалов проводилось на электронном микроскопе JSM 6000 (Jeol, Япония) на базе оборудования Научно-образовательного центра Н.М. Кижнера Инженерной школы новых производственных технологий Томского политехнического университета (г. Томск).

Микроскоп электронный растровый настольный JSM-6000 предназначены для количественного морфологического анализа и измерений линейных размеров микрорельефа поверхности твердотельных структур.

Метод растровой (сканирующей) электронной микроскопии позволяет исследовать следующие особенности структуры материалов [83]:

- форму и размер зерен;
- строение границ зерен;
- поверхностную топографию, в том числе материалов с «грубым» поверхностным рельефом;
- структуру сколов образцов различных материалов и характер разрушения (хрупкое, вязкое);
- границы раздела фаз в слоистых материалах.

2.4.4 Методы определения основных технологических свойств исходного сырья

Спекание материала является основным физико-химическим процессом при обжиге, в результате которого происходит процесс уплотнения и упрочнение образца. Оценивается спекание по изменению плотности материала или по открытой пористости обожжённого материала. Открытую пористость и, следовательно, процесс спекаемости, материалов оценивали величиной водопоглощения.

Водопоглощение – характеристика пористого тела, равная отношению массы воды, поглощенной полно-насыщенным телом, к массе сухого образца.

В качестве насыщения пор образцов жидкостью используют кипячение или метод вакуумирования [10]. **Водопоглощение (В)** рассчитывается, согласно определению, по следующей формуле [80]:

$$B = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \cdot 100, \quad (2.2)$$

где m – масса сухого образца, г;

m_1 – масса образца, насыщенного жидкостью, г.

При определении воздушной усадки глинистых масс руководствуются ГОСТ 19609.20-89 [84].

Воздушная усадка $\alpha_{\text{лин}}^{\beta}$, %, рассчитывается по следующей формуле:

$$\alpha_{\text{лин}}^{\beta} = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \times 100, \quad (2.3)$$

где l_0 – расстояние между метками у сформованного образца, мм;

l_1 – расстояние между метками у высушенного образца, мм [123].

Огневая усадка ($\alpha_{\text{лин}}^{\text{ог}}$) – изменение линейных размеров образца при его обжиге, выражается в процентах:

$$\alpha_{\text{лин}}^{\text{ог}} = \frac{l_1 - l_2}{l_1} \times 100, \quad (2.4)$$

где l_1 – расстояние между метками у высушенного образца, мм;

l_1 – расстояние между метками у обожжённого образца, мм.

Максимальное сжимающее напряжение, которое способен выдержать образец до его разрушения называется *прочность при сжатии*. Методика заключается в фиксировании максимального напряжения.

Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$, МПа, рассчитывается исходя из снятых показателей по формуле, приведённой ниже [80]:

$$\sigma_{сж} = \frac{P \times S_1}{S_2}, \quad (2.5)$$

где P – показания манометра, кгс/см²;

S_1 – площадь поршня, см²;

S_2 – площадь образца, см².

2.4.5 Методы исследования свойств пропантов

Исследование основных свойств пропантов проводилось согласно ГОСТ Р 51761-2013 [74]: Определение гранулометрического состава пропантов, определение насыпной плотности и определения сопротивления при раздавливании.

Определение гранулометрического состава проводилось с использованием наборов сит установленные нормативными документами. Насыпную плотность пропантов определяли при помощи мерного сосуда объёмом 100 см³ с погрешностью не более 0,02 г.

Сопротивление при раздавливании определяли согласно установленной методике, определением массовой доли разрушенных гранул при заданной на гидравлическом прессе нагрузки при помощи приспособления для раздавливания. Заданные нагрузки для навесок соответствуют значениям: 51,7; 68,9; 86,2 и 103,4 МПа.

2.5 Методология диссертации и методологическая схема исследования

Методология работы построена на гипотезе о вероятности образования в композициях природного сырья (глинистых и серпентинитовых пород) с техногенными отходами, содержащими оксиды кальция и магния, кристаллических фаз муллита, кордиерита, анортита, синтез которых определяется отношением Al_2O_3/SiO_2 в границах 0,5-2,5. При доминировании оксида кальция CaO в смеси образуется анортит, при преобладании оксида магния MgO – кордиерит.

Работа включает в себя этапы комплексного исследования свойств сырьевых материалов; влияния механической и температурной подготовки сырьевых компонентов, физико-химических процессов, происходящих при нагревании композиций, отработки температурных условий получения керамического материала с заданными характеристиками.

На основании анализа научных исследований по использованию техногенного и не кондиционного сырья с целью получения керамических материалов и опираясь на выдвинутую гипотезу была разработана структурно методологическая схема исследования, которая приведена рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Методологическая схема исследования

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАЗО- И СТРУКТУРОБРАЗОВАНИЯ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ НАГРЕВАНИИ ИСХОДНЫХ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ СЫРЬЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ

Использование серпентинитовой породы, огнеупорной глины, золы–уноса и металлургического шлака в качестве сырья для производства керамики вызывает необходимость изучения их поведения при нагревании.

Исследования поведения анализируемого сырья при нагревании проводили методом комплексного термического анализа (в режиме непрерывного нагрева), а также путем последовательных обжигов на образцах пластичного формования (глины латненской), и образцах, сформованных из тонкодисперсного порошка (менее 0,063 мм) полусухим прессованием с использованием в качестве связующего 1%-го раствора карбоксиметилцеллюлозы (в случае техногенного сырья).

Удельное давление прессования варьировали от 10 до 30 МПа с интервалом 5 МПа, с выдержкой при максимальном давлении в течение 10 с. Оптимальное давление прессования составляло 20 МПа (исходя из максимальной плотности прессовок).

Образцы сушили до воздушно-сухого состояния, после чего подвергали обжигу в интервале температур 600-1500°C (в случае серпентинитовой породы), 1000–1300 °С (в случае золы –уноса), 600 -1300°C (металлургического шлака) с интервалом 50 °С и выдержкой при конечной температуре в течение 2 ч. Прокаленные образцы охлаждали вместе с печью в свободном режиме.

Процессы фазообразования при нагревании анализируемого сырья оценивались при помощи рентгеновского метода.

3.1 Исследование структурно-фазовых изменений при нагревании используемой серпентинитовой породы

Исследование процессов термического разложения серпентинитовой породы в режиме непрерывного нагрева свидетельствует о том, что его термодеструкция сопровождается потерей массы до 200 °С в количестве 1–1,6 мас. % и, как следствие, появлением низкотемпературного эндотермического эффекта на кривой ДТА с минимумом при 184 °С, обусловленного процессами удаления адсорбированной воды (рисунок 3.1).

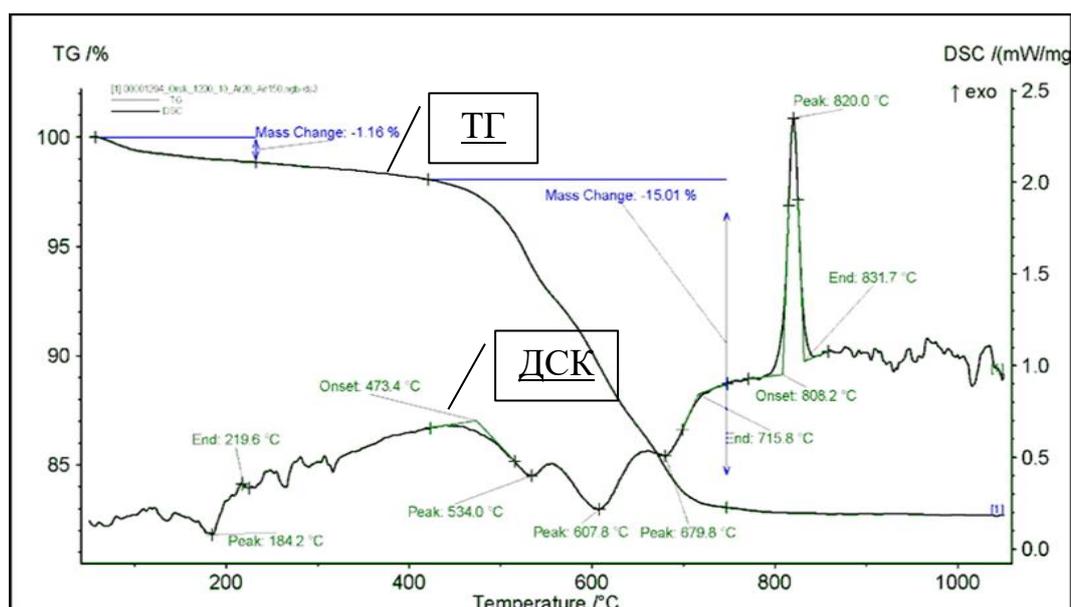


Рисунок 3.1 – Кривые термического анализа серпентинитовой породы: ТГ – кривая термогравиметрии, ДСК – кривая дифференциально-сканирующей калориметрии

При нагревании от 400 до 750 °С на кривой ДТА проявляется тройной эндотермический эффект с минимумом при 534, 607 и 680 °С. Поскольку данная серпентинитовая порода представляет собой смесь серпентина с магнезитом, появление эндотермического эффекта при 680 °С обусловлено разложением серпентина, что подтверждается рентгеновским методом: дифракционный пик серпентина ($d = 0,728$ нм) еще сохраняется на дифрактограмме серпентинита, прокаленного при 600 °С, а при 700 °С исчезает (рисунок 3.2).

Эндотермический эффект при 608 °С обусловлен разложением примеси магнезита. Это подтверждается появлением на рентгеновской дифрактограмме характерного дифракционного пика с $d = 0,210$ нм. Эндотермический эффект при 534 °С, скорее всего, обусловлен процессами выделения изоморфного железа из структуры серпентинита в виде гематита Fe_2O_3 .

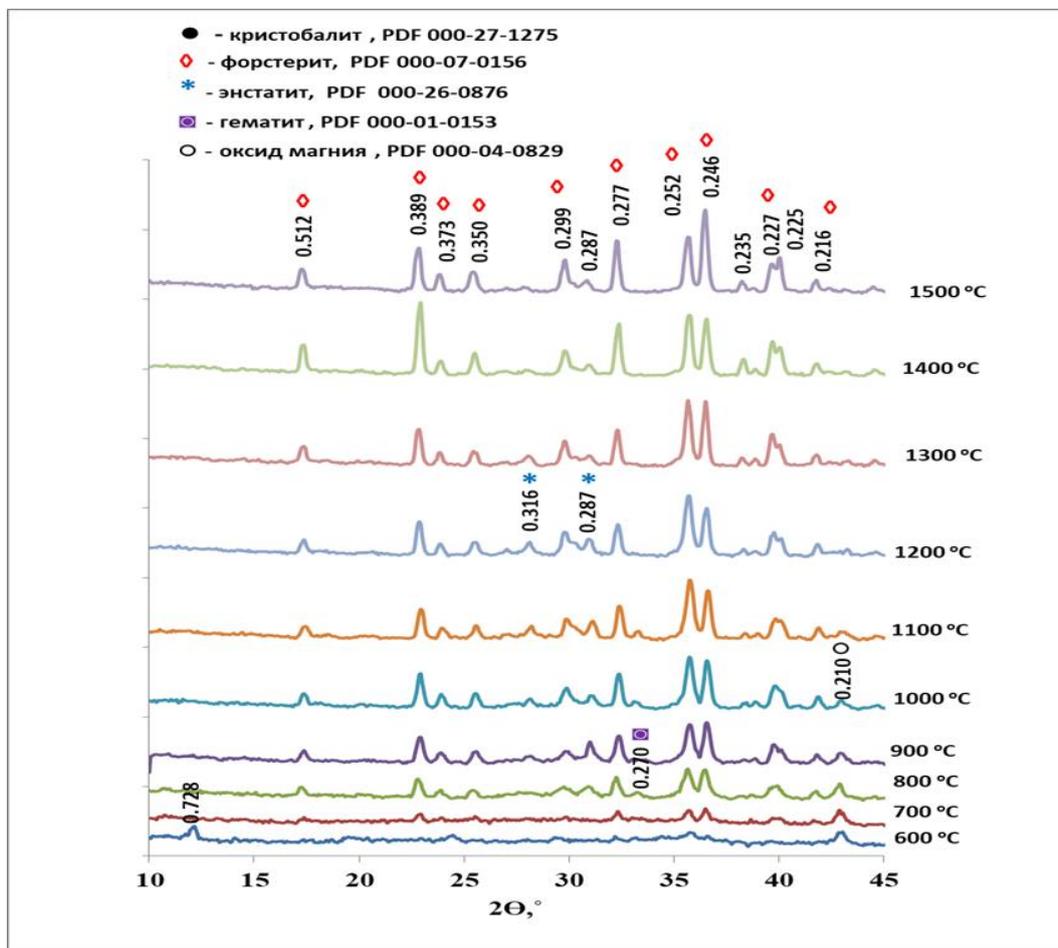


Рисунок 3.2 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов обжига серпентинита, в интервале температур 600–1500 °С

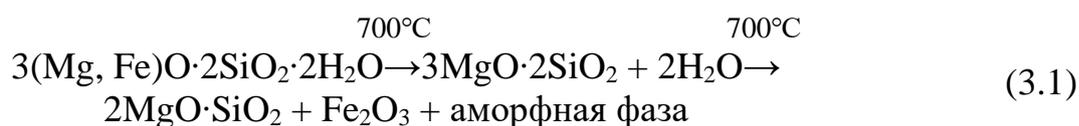
Это сопровождается изменением цвета исходного серпентинита от светло-серого до красного после прокаливания серпентинитовой породы в интервале температур от 600 до 1100 °С (Приложение Б).

Установлено, что физико-химические процессы при обжиге анализируемого серпентинита в диапазоне температур 600–1500 °С (рисунок 3.2) можно условно разделить на два типа: низкотемпературные процессы (до 1000 °С) и высокотемпературные процессы – выше 1000 °С.

К низкотемпературным процессам относится процесс термического разложения серпентина, который, по данным рентгенографии, заканчивается при температуре 700 °С [85, 86]. Одновременно с исчезновением серпентинитовых рефлексов при той же температуре (700 °С) начинают появляться первые характерные дифракционные рефлексы форстерита ($d = 0,51; 0,252; 0,246$ нм и др.).

Разложение структуры серпентинита сопровождается появлением на дифрактограммах рефлексов оксида железа в виде гематита с характерным пиком при 0,270 нм. При этой же температуре, по данным термического анализа, завершаются процессы разложения магнезита с выделением оксида магния (рефлекс с $d = 0,210$ нм).

Таким образом, процесс термического разложения изученного серпентинита при 700 °С можно представить в следующем виде:



Оксид магния, выделяющийся из магнезита при 700 °С, образуется в виде каустического магнезита (в реакционноспособной форме).

С повышением температуры обжига до 800–900 °С на дифрактограмме серпентинита на фоне усиливающихся рефлексов форстерита ($d = 0,317; 0,286; 0,247$ нм) начинают появляться первые дифракционные рефлексы энстатита. Процесс можно представить следующим образом:



Кристаллизация энстатита из аморфной фазы приводит к появлению на кривой ДТА экзотермического эффекта с максимумом при 820 °С (рисунок 3.1).

Следует отметить, что появление форстерита как первичной кристаллической фазы согласуется с известными научными данными [87], согласно которым более раннее появление форстерита связано с более простым строением его кристаллической решетки, что обуславливает его синтез при более низких тем-

пературах. Дальнейшее повышение температуры от 900 до 1000 °С сопровождается увеличением интенсивности дифракционных рефлексов форстерита и энстатита и сохранением рефлексов оксида железа.

Высокотемпературные физико-химические процессы при нагреве орско-халиловского серпентинита от 1000 до 1500 °С связаны в основном с процессом дальнейшей кристаллизации основных кристаллических фаз – форстерита и энстатита. Следует отметить, что рефлексы оксида железа в форме гематита ($d = 0,270$ нм) сохраняются в серпентините до 1100 °С, а полностью исчезают при температурах 1200–1500 °С, что, скорее всего, связано с растворением оксида железа в силикатном расплаве, образовавшемся при этих температурах [88]. Внешне это проявляется в изменении цвета образцов от красно-коричневого до серо-черного (Приложение Б). Уменьшение содержания энстатита в серпентините при нагреве от 1200 до 1500 °С может быть связано с его взаимодействием с оксидом магния, выделяющимся при разложении примесного магнезита с образованием форстерита:



Это приводит к увеличению общего содержания форстерита с 50 мас. % (при 1100 °С) до 60–65 мас. % и снижению содержания энстатита с 18 мас. % (при 1100 °С) до 9 мас. % при температурах 1400–1500 °С (рисунок 3.3).

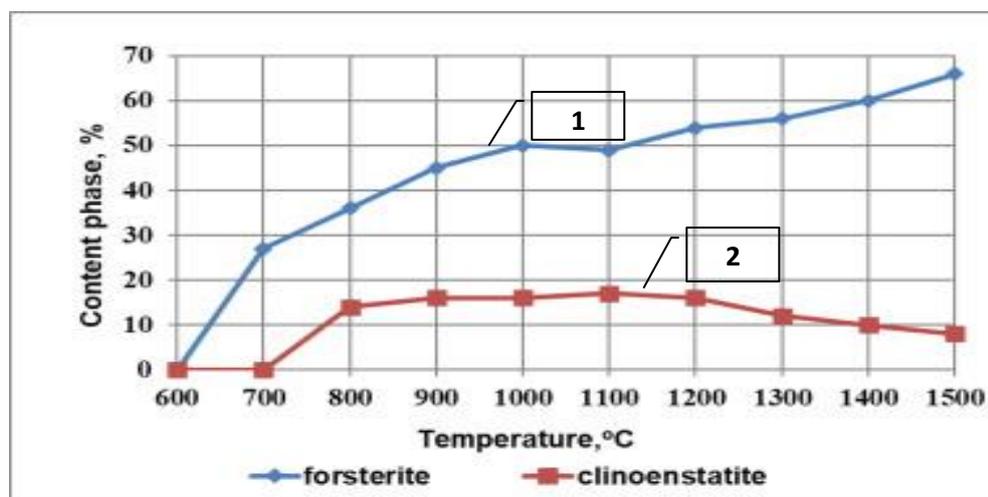


Рисунок 3.3 – Содержание форстерита и энстатита при обжиге серпентинита в температурном диапазоне 600–1500 °С: 1– форстерит, 2– клиноэнстатит

Исследование физико-механических свойств образцов обожженных (рисунок 3.4) показало, что спекание исследуемого серпентинита в состоянии неповрежденной структуры (в кусках) завершается к 1300 °С (до 2 % водопоглощения).

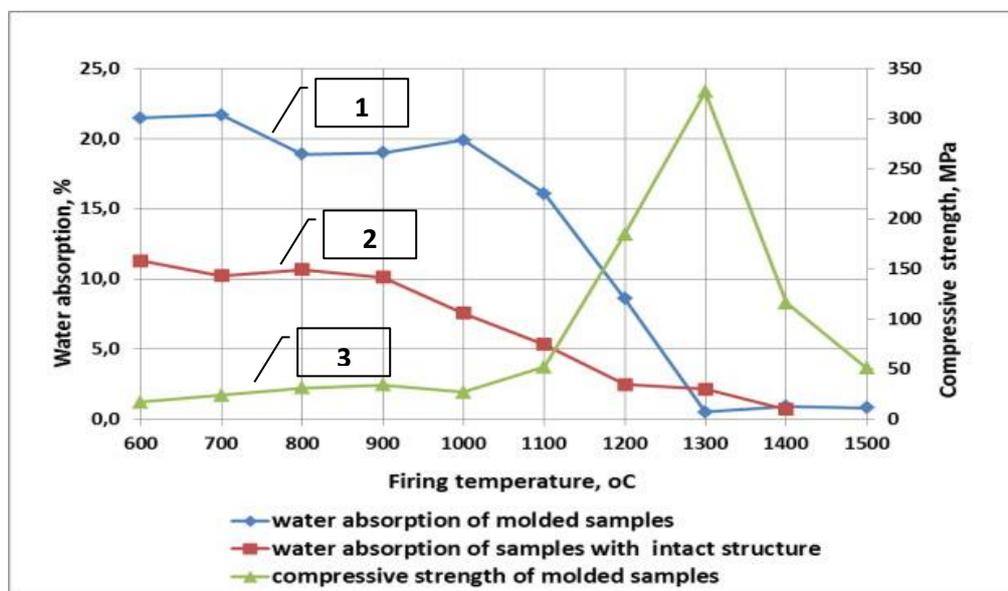


Рисунок 3.4– Значения водопоглощения и прочности образцов из серпентинита в температурном диапазоне 600–1500 °С: 1 – водопоглощение формованных образцов, 2 – водопоглощение образцов в исходном состоянии, 3 – прочность на сжатие формованных образцов

В случае серпентинита с разрушенной природной структурой (в виде формованных образцов из измельченного серпентинита) процесс спекания образцов начинается при 1000 °С и также, как и в случае неразрушенной структуры, завершается к 1300 °С. Наибольшая прочность на сжатие прессованных образцов (347 МПа) достигается при температуре 1300 °С. Повышение температуры прокаливании серпентинита выше 1300 °С нецелесообразно из-за пережога продуктов его разложения (клиноэнстатита и форстерита) и потери ими реакционной способности.

3.2 Исследование структурно-фазовых изменений при нагревании используемой огнеупорной глины Латненского месторождения

Анализ полученных кривых дифференциально-термического (ДТА), термогравиметрического (ТГ) и дифференциально-термогравиметрического (ДТГ) анализов *латненской глины* (рисунок 3.5) подтверждают вышеприведенные выводы о ее каолинитовом составе.

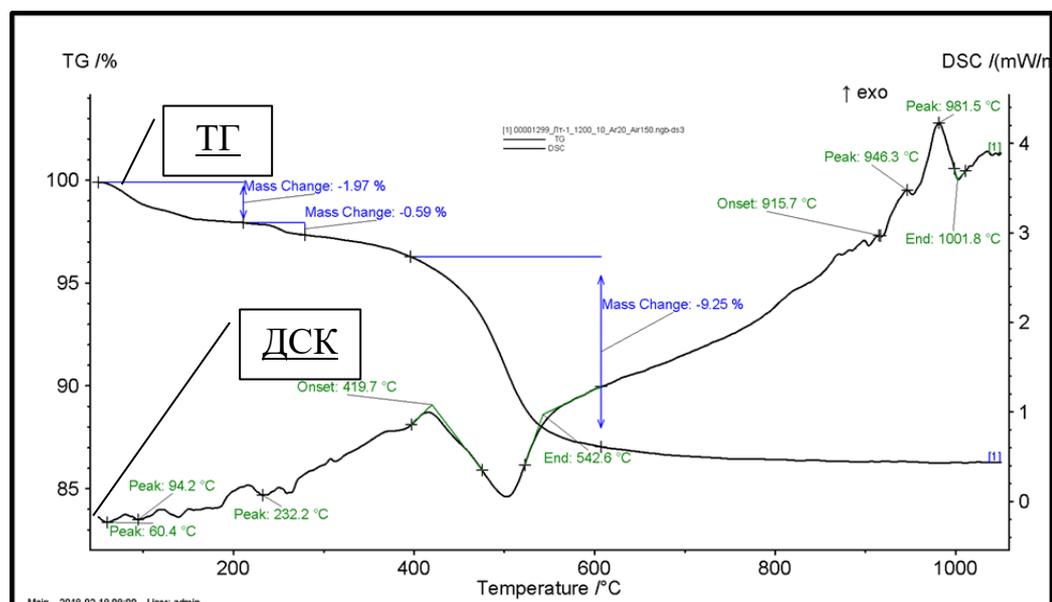


Рисунок 3.5 – Кривые термического анализа латненской глины: ТГ – кривая термогравиметрии, ДСК – кривая дифференциально-сканирующей калориметрии

В частности, кривая ДТА пробы латненской глины характеризуется наличием эндотермического эффекта с минимумом при 506°C и экзотермического эффекта с максимумом при 981°C . Эндотермическая реакция в интервале $400 - 600^{\circ}\text{C}$ связана с потерей гидроксильной воды и разрушением решетки каолинита. Появление экзотермического эффекта при 981°C обусловлено процессами синтеза муллитоподобной фазы (по теории Бриндли и Накахира) как продукта терморазложения структуры каолинита.

Основываясь на существующей зависимости интенсивности дифракционного отражения от содержания соответствующей фазы в исследуемом объекте, в работе проводилось определение количественного содержания основных ми-

нералов, слагающих латненскую глину, методом внешних стандартов (путем сопоставления интенсивности рефлексов определяемых минералов на рентгеновской дифрактограмме глины с интенсивностью соответствующих рефлексов на дифрактограммах эталонов (каолинит, гидрослюда и кварца).

В связи с этим количественная оценка минералогического состава глины проводилась расчетным методом с привлечением комплекса полученных данных химического и рентгеновского методов анализа (по интенсивностям дифракционных рефлексов соответствующих минералов с использованием в качестве эталонов дифрактограмм отмученного просяновского каолина как эталона каолинита, высокочистого жильного кварца Чупинского месторождения как эталона кварца). Полученные результаты количественного минералогического состава латненской глины приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Минералогический состав латненской глины

Минерал	Содержание, мас. %.
каолинит	66
иллит	4
кварц	23,5
Примесные минералы *:	
всего,	6,5
в том числе:	
- железистые минералы и рутил	3,7
- карбонаты	1,8
- полевые шпаты	1,0
*содержание плавней (железистые минералы, рутил, карбонаты полевые шпаты ввиду их относительно невысокого содержания рентгеновским методом практически не диагностируются, а определяются расчетом по данным химического состава).	

Таким образом, высокое содержание в латненской глине примеси кварца в перспективе будет ухудшать процесс спекания образцов на ее основе вследствие полиморфизма кварца.

Оценка спекаемости латненской глины в виде образцов пластичного формования (рисунок 3.6) показала, что она относится глинистому сырью среднего температурного спекания с температурой полного спекания 1250°C , с прочностью на сжатие образцов пластичного формования свыше 100 МПа при температурах $1200 - 1350^{\circ}\text{C}$.

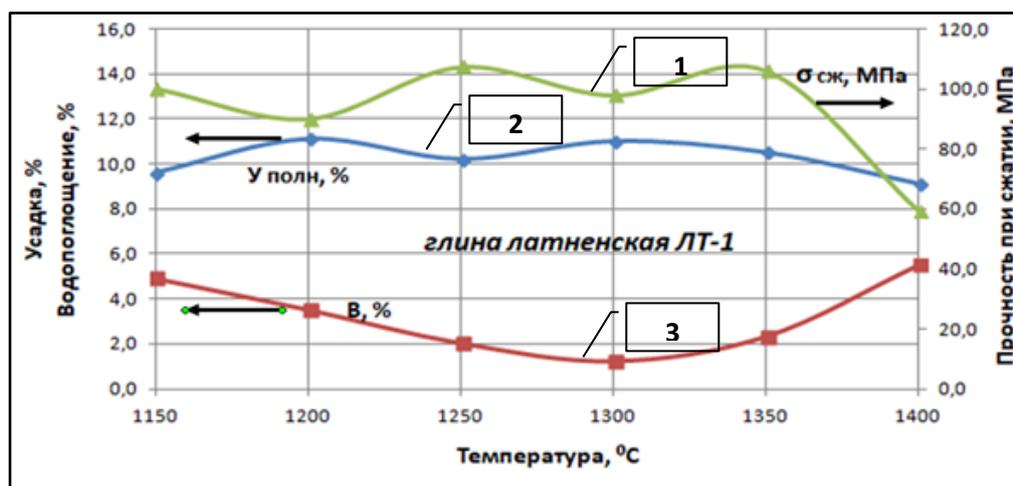


Рисунок 3.6 – Кривые спекания исследуемой латненской глины: 1 – прочность на сжатие образцов, 2 – полная огневая усадка, 3 – водопоглощение образцов

Оценка фазового состава продуктов обжига латненской глины рентгеновским методом на качественном уровне показала, что основными высокотемпературными кристаллическими фазами, фиксируемыми на дифрактограммах, являются муллит (d -0,54, 0,340, 0,289 нм и др.), как продукт термораспада каолинита, кристобалит (d - 0,407, 0,246 нм и др.), образующийся, главным образом, за счет кристаллизации аморфного кремнезема, выделяющийся одновременно с синтезом муллита при распаде структуры каолинита, и остаточный кварц, рефлексы которого сохраняются вплоть до 1400°C (рисунок 3.7).

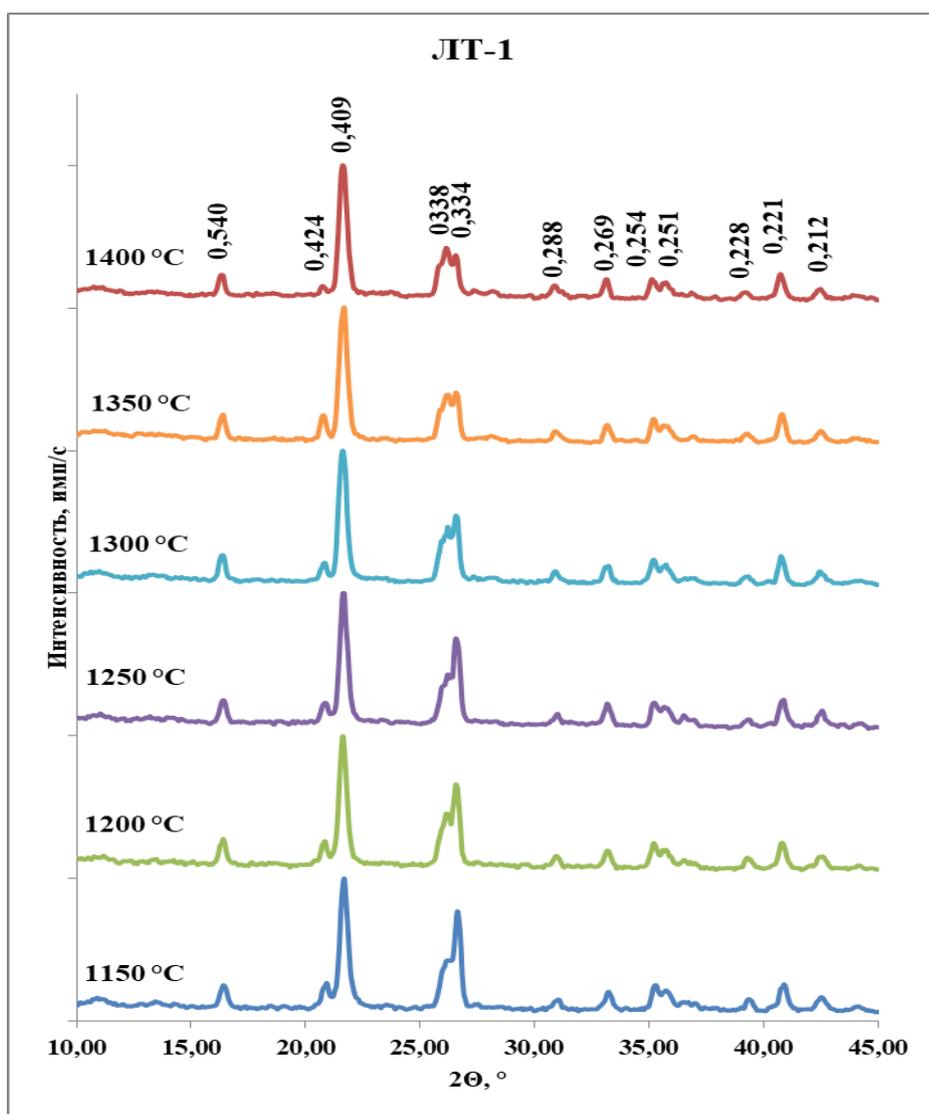


Рисунок 3.7 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов обжига латенской глины ЛТ-1 в интервале температур 1150 – 1400 °С

Количественная оценка фазового состава продуктов обжига глины проводилась сочетанием расчетного способа по данным химического анализа и количественного рентгеновского метода с использованием в качестве эталонов муллита, синтезируемого из чистых оксидов при температуре 1650 °С; высокочистого жильного кварца исходного и прокаленного при температуре 1600 °С как эталона кварца и кристобалита (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Свойства и фазовый состав продуктов обжига латненской глины при оптимальной температуре обжига

Свойства и фазовый состав	Глина латненская
оптимальная температура обжига, °С	1250
водопоглощение, %	2,3
прочность при сжатии, МПа	106
фазовый состав, %:	
муллит,	36
кristобалит	32
кварц	12
стеклофаза	20

Результаты определения физико-механических свойств образцов полусухого прессования из латненской глины (рисунок 3.8) свидетельствуют о том, что температура их спекания, по сравнению с образцами пластичного формования, значительно выше 1200°С.

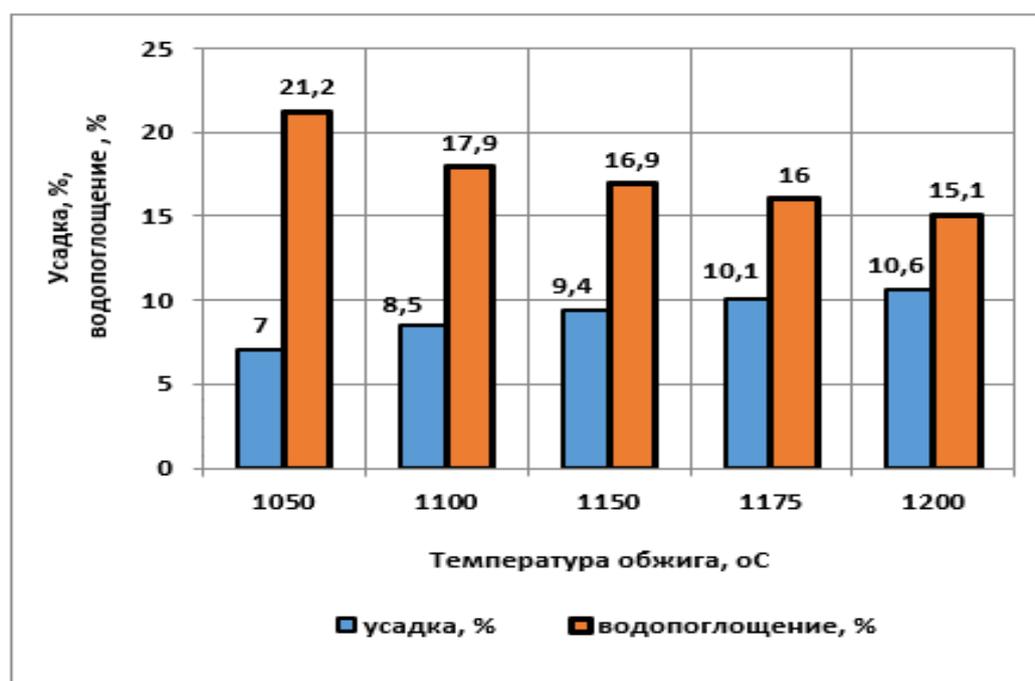


Рисунок 3.8 – Гистограмма изменения физико-механических свойств образцов полусухого прессования из латненской глины, обожженных при 1050 – 1200 °С

Таким образом, по совокупности физико-химических и технологических свойств огнеупорная каолинистая латненская глина как алюмосиликатный сырьевой компонент перспективна для получения керамических пропантов различной природы – алюмосиликатных, кордиеритовых, анортитовых и их комбинаций.

3.3 Исследование особенностей строения и структурно-фазовых изменений при нагревании используемой золы-уноса

Согласно данным электронной микроскопии зола-унос в исходном состоянии состоит из спеченных конгломератов изометрической и вытянутой формы и частиц округлой формы, близкой к форме сферы. Микросферы имеют оплавленную поверхность и полую структуру (рисунок 3.9, а, б).

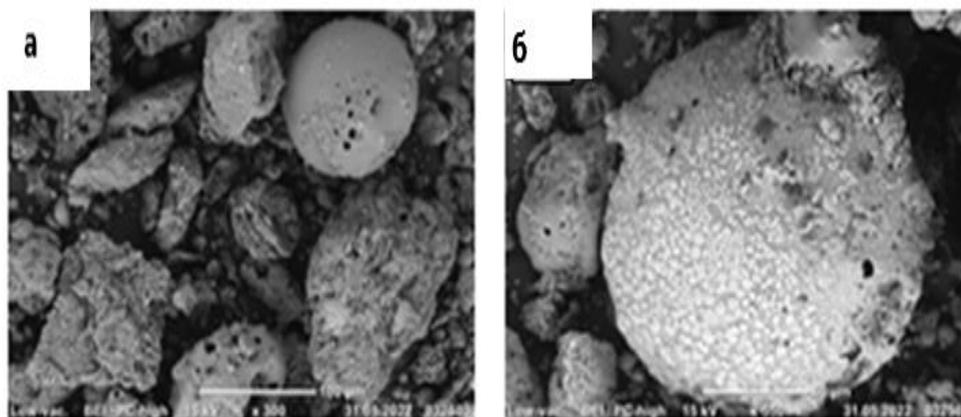


Рисунок 3.9 – Электронные микрофотографии золы: а – с увеличением $\times 300$, б – с увеличением $\times 1500$

На сферах присутствуют припеченные частицы. Агломераты имеют плотноспеченную структуру с небольшим количеством пор на поверхности частиц.

Оценка по данным электронной микроскопии размеров частиц, составляющих исходную золу (рисунок 3.10), показала, что размер зольных (стеклянных) микросфер варьирует от 25 до 95-100 мкм, размер спеченных агрегатов изометрической формы - в среднем изменяется от 150 до 250 мкм, а неизометрические (вытянутые) спеченные агрегаты в среднем характеризуются длиной от 70 до 100 мкм и шириной от 20 до 30 мкм.

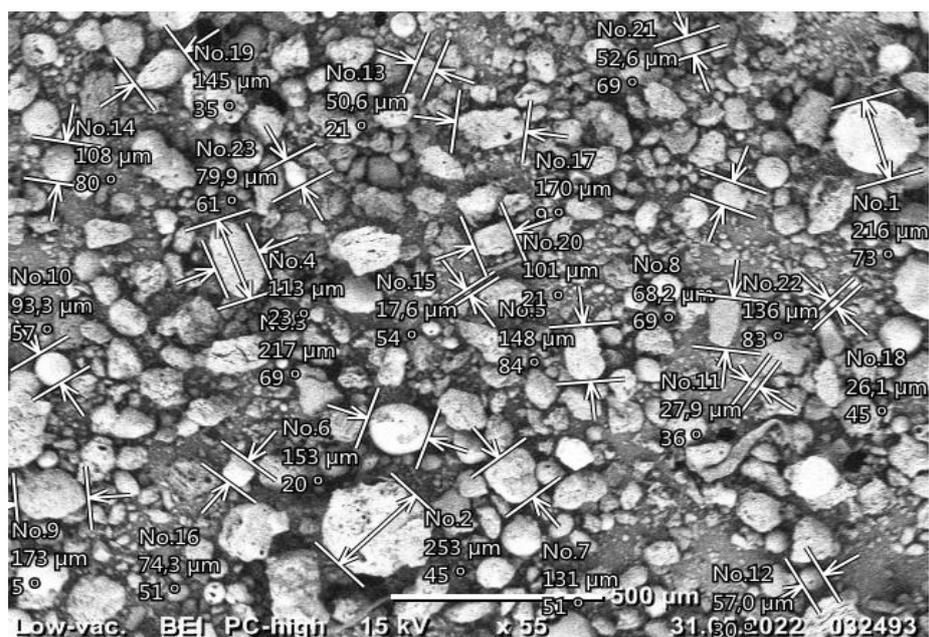


Рисунок 3.10 – Размеры частиц по данным электронно-микроскопических снимков

Оценка фазовых изменений, протекающих при нагревании золы-уноса, при 1000-1300°C показала, что при сопоставлении рентгеновских дифрактограмм золы исходной и обожженной *при 1000 °C* (рисунок 3.11) отмечается уменьшение интенсивности и площади аморфного гало, что указывает на снижение доли стеклофазы в золе при ее нагреве. Это может быть связано с появлением на дифрактограмме обожженной золы малоинтенсивного характеристического рефлекса *кристобалита* SiO_2 с межплоскостным расстоянием 0,411 нм при неизменности интенсивности характеристического рефлекса кварца (0,427 нм).

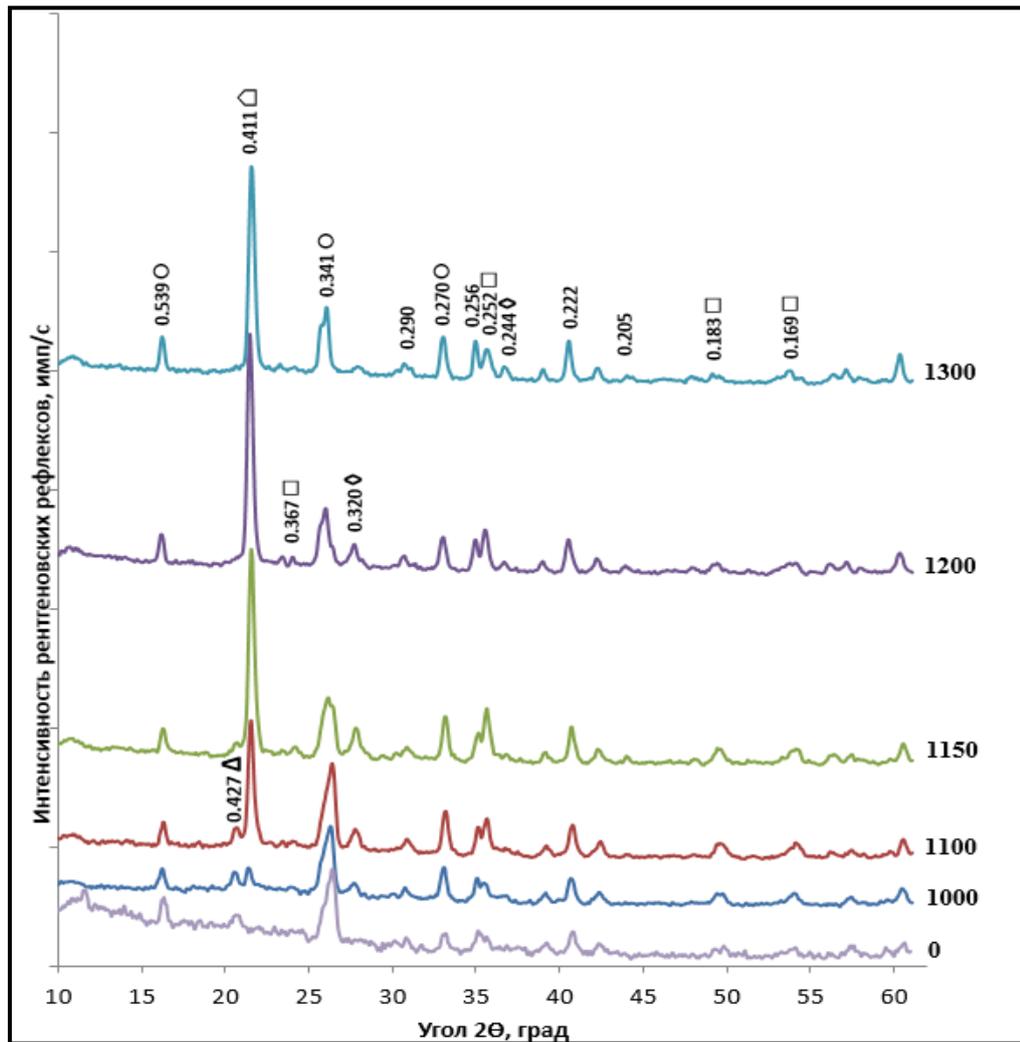


Рисунок 3.11 – Рентгеновские дифрактограммы золы-уноса, обожженной при 1000 – 1300 °С: ○ - муллит; Δ – кварц; □ – гематит; ◻ – кристобалит; ◊ – анортит

Образование зачаточного кристобалита в золе при 1000 °С, по всей вероятности, вызвано процессом кристаллизации стеклофазы, приводящим к снижению площади аморфного гало.

Помимо появления кристобалита при 1000 °С зафиксировано образование еще одной новой кристаллической фазы – *анортита* $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, о чем свидетельствует появившийся малоинтенсивный рефлекс с $d/n - 0,320$ нм.

Повышение температуры обжига образцов из золы с 1000 до 1300 °С практически не сказывается на изменении дифракционной картины продуктов обжига в отношении образования новых фаз. Различие состоит лишь в изменении интенсивностей присутствующих рефлексов.

В частности, увеличивается высота рефлексов муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (0,344, 0,341, 0,270 нм, что может быть связано как с увеличением выхода муллита, так и с процессами совершенствования его кристаллической структуры, или с обеими причинами одновременно. Резко растут рефлексы кристобалита (особенно его характеристического рефлекса с $d=0,411$ нм), указывающие на увеличение его содержания. Увеличивается интенсивность рефлексов анортита (0,320, 0,249 нм), хотя и в меньшей степени, чем у муллита и кристобалита. Что касается гематита Fe_2O_3 , минерального компонента исходной золы, то с повышением температуры вплоть до 1300 °С наблюдается сохранение его рефлексов с некоторым снижением их интенсивности (0,251, 0,183, 0,169 нм). Это может быть связано с участием гематита в образовании железосиликатного расплава в процессе обжига исходной золы при температурах 1000-1300 °С.

Таким образом, минералогический состав кристаллической части золы-уноса, обожженной при 1000-1300 °С представлен исходными минералами - муллитом $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, и гематитом Fe_2O_3 , а также образовавшимися в процессе обжига новыми фазами - кристобалитом SiO_2 и анортитом $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Изменения фазового состава золы при ее нагревании сведены в таблицу 3.3.

Таблица 3.3 Фазовый состав золы до обжига и обожженной при 1000 – 1300 °С

Фаза	Формула	Присутствие		Процессы при нагревании золы
		в исходном сырье	после обжига при 1000-1300°С	
муллит	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	+	++	-
кварц	SiO_2	+	-	кварц → кристобалит
гематит	Fe_2O_3	++	+	гематит (частично) → расплав
стеклофаза		+++	+	стеклофаза (частично) → кристобалит
кристобалит	SiO_2	-	+	
анортит	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	-	+	

* + присутствует, - отсутствует

Оценка физико-механических свойств образцов полусухого прессования из тонкомолотой золы-уноса, обожженных в интервале температур 1000 – 1300 °С (рисунок 3.12), свидетельствует о том, что данная зола представляет собой алюмосиликатное сырье высокотемпературного спекания с температурой полного спекания (до водопоглощения не более 5 %) выше 1300 °С.

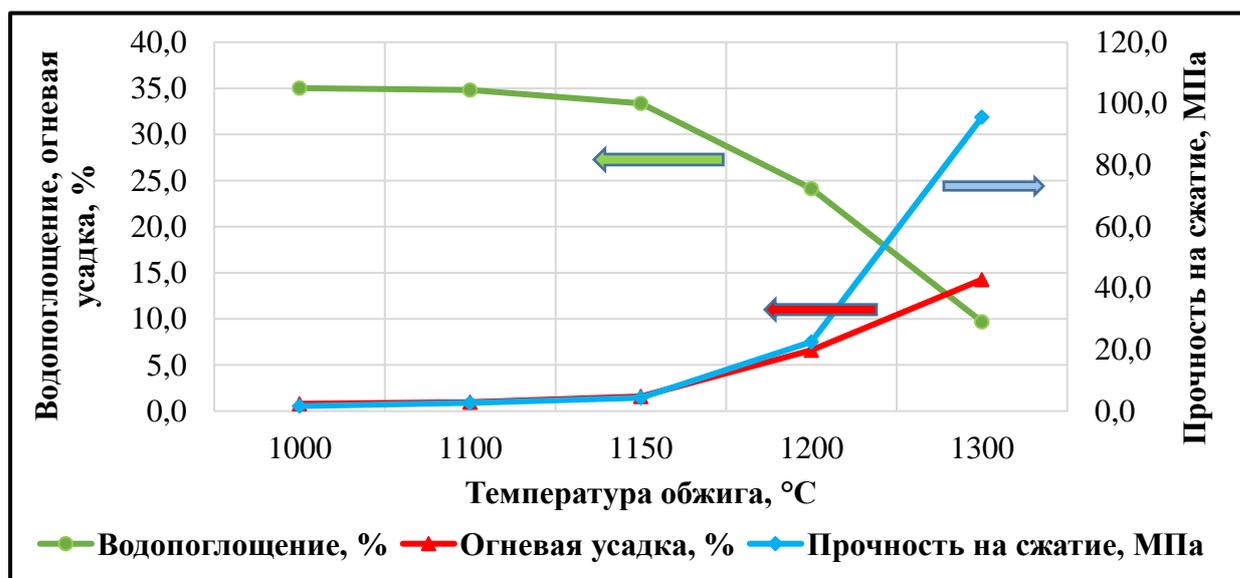


Рисунок 3.12 – Кривые спекания образцов полусухого прессования из золы-уноса при температуре 1000-1300°С

При этом наивысшая прочность на сжатие обожженных образцов (94 МПа при водопоглощении 10,2%) достигается при температуре 1300 °С. Поэтому для повышения механической прочности на сжатие более 95 МПа образцов полусухого прессования из золы необходимо активировать процесс спекания.

Это можно сделать разными способами: предварительной термообработкой алюмосиликатной золы, повышением температуры обжига выше 1300 °С, подбором спекающих добавок.

3.4 Исследование структурно-фазовых изменений при нагревании металлургического шлака

Особенностью кривой ДТА исследуемого шлака является присутствие четырех эндотермических эффекта и одного экзотермического эффекта (рисунок 3.13).

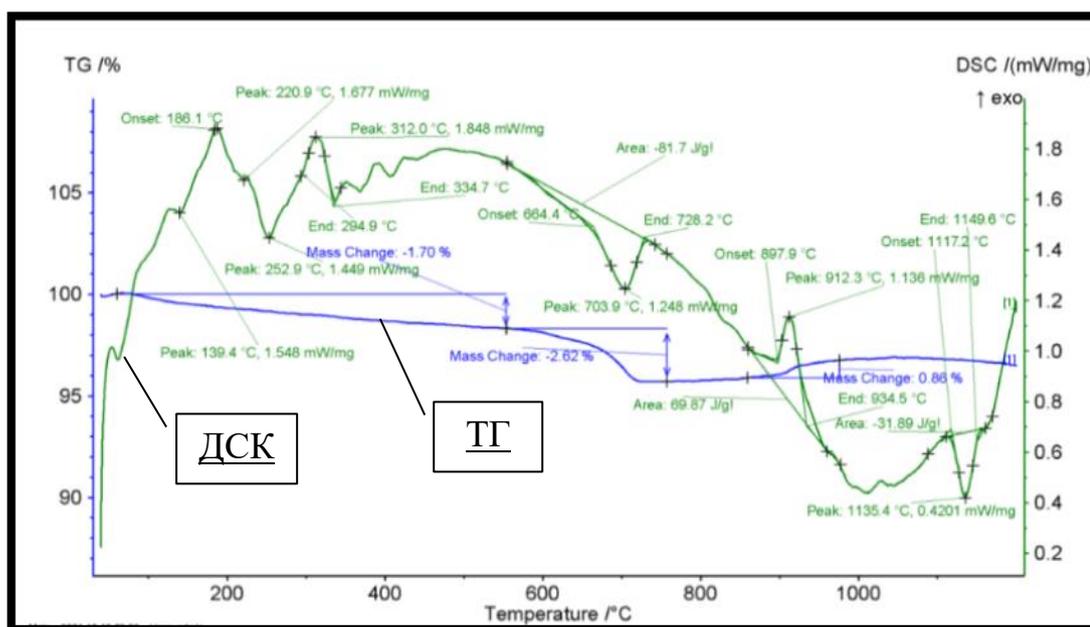


Рисунок 3.13 – Кривые комплексного термического анализа металлургического шлака: ТГ – кривая термогравиметрии, ДСК – кривая дифференциально-сканирующей калориметрии

Присутствие первого низкотемпературного двойного эндотермического эффекта с минимумами при 220 и 253°C обусловлено дегидратацией тоберморита $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, что сопровождается потерей массы на кривых ТГ до 1,0% при нагреве до 300°C. Согласно теоретическим данным дальнейший нагрев тоберморита до 900°C приводит к его полному разложению с образованием волластонита, что в данном случае может быть причиной появления экзотермического эффекта в интервале температур 850-950°C.

Присутствие в фазовом составе исследуемого шлака гидрата двухкальциевого силиката $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ эндотермического эффекта при 704°C , соответствующего его дегидратации. Для объяснения причин появления четвертого эндотермического эффекта при 1145°C необходимо привлечение дополнительных методов исследования.

Более детальные исследования структурно-фазовых изменений металлургического шлака при нагревании методом последовательных обжигов образцов при температурах $600\text{-}1300^\circ\text{C}$ исследования показали, что образцы полусухого прессования, обожженные до 1000°C , отличаются высокой пористостью, незначительной прочностью, но все же сохраняют свою целостность (таблица 3.4). При нагревании до 1100°C образцы покрываются сетью трещин, а, начиная с 1150°C , полностью рассыпаются в тонкодисперсный порошок (рисунок 3.14).

Таблица 3.4 – Физико-механические свойства образцов полусухого прессования из металлургического шлака, обожженных при $600\text{-}1300^\circ\text{C}$

Температура обжига, $^\circ\text{C}$	Свойства	
	Усадка, %	Водопоглощение, %
600	0,88	25,3
700	1,01	27,7
800	0,96	27,8
900	1,20	27,4
1000	1,04	28,3
1100	0,72	29,1
1150	образцы рассыпались	
1200	образцы рассыпались	

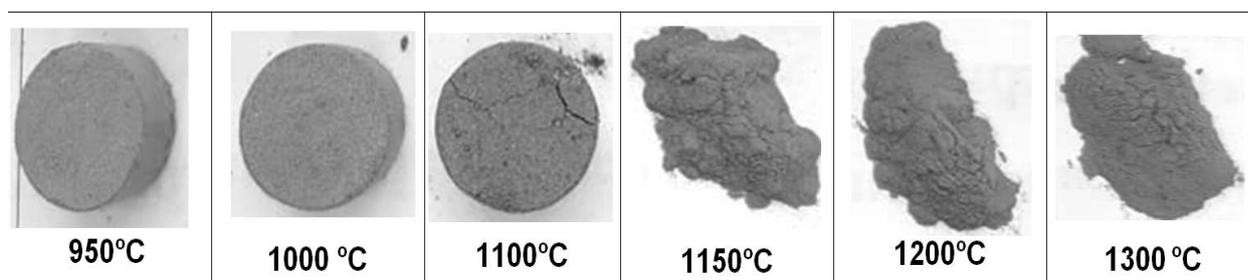


Рисунок 3.14 – Внешний вид образцов из металлургического шлака, обожженных при температурах $950\text{-}1300^\circ\text{C}$

Для объяснения подобного поведения шлака при нагревании было проведено исследование фазовых изменений, протекающих при нагревании шлака, рентгеновским методом.

Характер протекающих физико-химических процессов рассматривался в двух температурных интервалах – а) при низкотемпературном нагреве (до 1000°С), при котором сохранялась целостность обожженных образцов, и б) высокотемпературном нагреве (более 1100°С), при котором образцы рассыпались (рисунок 3.15).

Сравнительный анализ дифрактограм, соответствующих низкотемпературному нагреву металлургического шлака (рисунок 3.15, А), показывает, что термообработка металлургического шлака до 1000°С сопровождается следующими физико-химическими изменениями:

1. Полная дегидратация портландита, проявляющаяся в исчезновении на дифрактограмме основных рефлексов портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с межплоскостными расстояниями d/n – 0,492, 0,316, 0,193, 0,179 нм.

2. Исчезновение рефлексов 0,559, 0,297, 0,280 нм при температуре 900°С и появление рефлексов 0,255, 0,247, 0,218 нм связано с процессом разложения тоберморита $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с образованием волластонита $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и кремнезема:

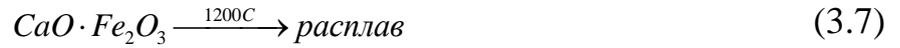


3. Появление рентгеновских рефлексов двухкальциевого силиката в форме $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (0,289, 0,279, 0,261, 0,244 нм и др.) происходит вследствие частичной дегидратации двухкальциевого гидросиликата:

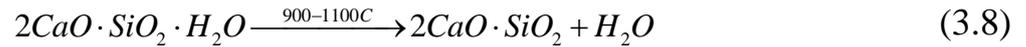


При повышении температуры обжига образцов из металлургического шлака выше 1000°С (рис. 3.15, Б) дифрактограмма характеризуется:

1. Исчезновение рефлексов однокальциевого феррита $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (0,282, 0,267, 0,254 нм и др.) при температуре 1200°C , связанного с процессом его плавления:



2. Резкое увеличение интенсивности рефлексов двухкальциевого обусловлено завершением процесса дегидратации:



3. Исчезновение рефлексов волластонита $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ при температуре 1200°C и резкое увеличение рефлексов двухкальциевого силиката $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ обусловлено синтезом двухкальциевого силиката за счет реакции:



Изменения фазового состава шлака при низкотемпературном (до 1000°C) и высокотемпературном нагреве (от 1000 до 1300°C) приведены в табл. 3.5.

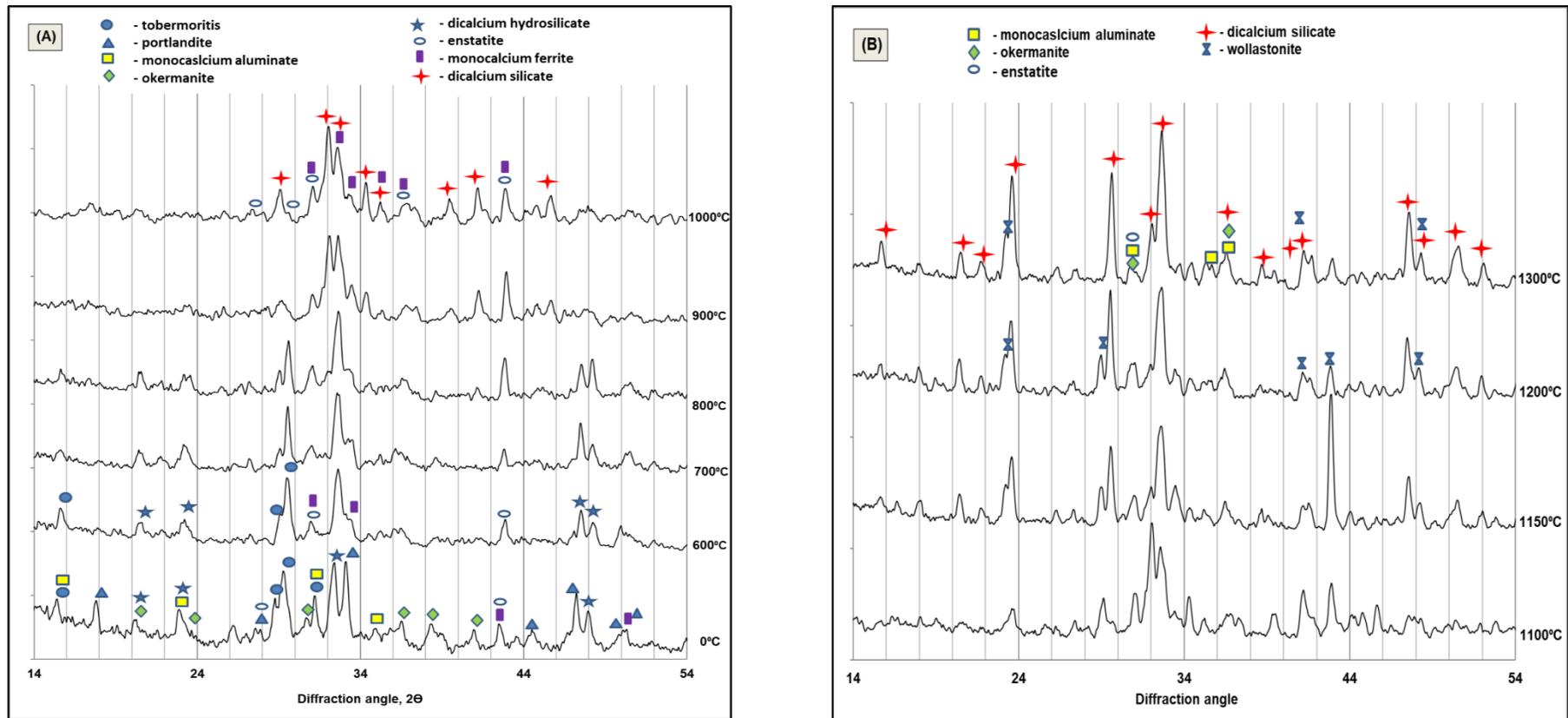


Рисунок 3.15 – Рентгеновские дифрактограммы металлургического шлака, обожжённого в температурных интервалах 600-1000°C (A) и 1100-1300°C (B)

Таблица 3.5 – Фазовый состав шлака в исходном состоянии, при обжиге до 1000°C и выше 1000°C

Фаза	Формула	Фазовый состав и процессы его формирования		
		исходное сырье	после обжига до 1000 °С	после обжига свыше 1000 °С
Портландит	Ca(OH)_2	+	– $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	–
Тоберморит	$5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	+	– $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{SiO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$	–
Двухкальциевый гидросиликат	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	+	– $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	–
Окерманит	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	+	+	+
Однокальциевый феррит	$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	+	+	– $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow$ расплав
Однокальциевый алюминат	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	+	+	+
Энстатит	$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	+	+	+
Волластонит	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	–	+	+
Двухкальциевый силикат	$\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	–	+	+
			$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \rightarrow \gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

Таким образом, после обжига при 1300°C кристаллическая фаза металлургического шлака представлена смесью окерманита $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, монокальциевого алюмината $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, энстатита $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, волластонита $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и двухкальциевого силиката $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, полиморфизм которого при охлаждении отформованных образцов вызывает их полный распад. Поэтому использование металлургического шлака для производства керамических материалов возможно только при условии нейтрализации разрушающего действия дикальцийсиликата, образующегося в стальном шлаке при температуре обжига выше 1000°C. Это возможно за счет химического превращения двухкальциевого силиката в другие кальцийсодержащие минералы, безопасные с точки зрения разрушения формованных образцов, такие как анортит, волластонит, геленит и другие, не обладающие полиморфизмом.

Выводы по главе 3

1. По химическому составу в прокаленном состоянии орско-халиловская серпентинитовая порода характеризуется высоким содержанием оксида магния (41,8 мас.%). По минералогическому составу сложена хризотилом с примесью магнезита. Спекание серпентинита в исходном состоянии (с неразрушенной структурой), а также в виде прессованных образцов завершается при 1300°C с формированием форстерита $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ (до 55%), и *энстатита* $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ (до 10%), обеспечивая образование высокопрочных структур с прочностью на сжатие не менее 320 МПа. Повышение температуры обжига серпентинита выше 1300 °C нецелесообразно из-за пережога продуктов его разложения (энстатита и форстерита) и потери ими реакционной способности, необходимой для синтеза соединений.

2. По химическому составу исследуемая зола-уноса представляет собой разновидность кислых зол с низким содержанием оксида кальция (2,26 %) и высоким содержанием оксида алюминия (29,19 %) и железа (III) (12,11 %). По фазовому составу в исходном состоянии представляет собой стеклокристаллический материал с кристаллической фазой, сложенной муллитом, кварцем и гематитом. По поведению при нагревании это алюмосиликатное сырье высокотемпературного спекания с температурой полного спекания (до водопоглощения не более 5 %) выше 1300 °C с образованием керамических структур муллито-кристобалито-анортитового состава при 1200°C с прочностью на сжатие до 80 МПа, и муллито-кристобалитового состава – при 1300°C с прочностью на сжатие до 95МПа.

3. По химическому составу глина Латненского месторождения является основным (Al_2O_3 – 36,9 % в прокаленном состоянии) глинистым сырьем со средним содержанием красящих оксидов (до 3,5%). По минералогическому составу представляет каолинитовую глину (с содержанием каолинита до 66 %) с небольшой примесью в глинистой части гидрослюды в виде иллита (4%), с вы-

соким содержанием свободного кварца (23,5%). Это глина среднетемпературного спекания с температурой полного спекания 1250°C, с содержанием в спекленном состоянии муллита (до 36%), кристобалита (до 32%), остаточного кварца (до 12%) и стеклофазы (до 20%), образующая после обжига структуры с прочностью на сжатие более 100 МПа, что определяет ее перспективность в технологии алюмосиликатных пропантов в качестве основного сырья, а также в качестве алюмосиликатного компонента в композициях с кальций-магнийсиликатным природным и техногенным сырьем для получения керамики муллито-кордиеритового состава (в смеси с серпентинитом), а также анортитосодержащего керамического материала (в смеси с металлургическим шлаком).

4. По химическому составу металлургический шлак представлен преимущественно оксидами кальция (35,33 %), железа (21,45 %), кремния (17,62 %) и алюминия (7,80 %). По минералогическому составу сложен порландитом, окерманитом, тоберморитом и двухкальциевым гидросиликатом. Алюминатная, магнезиальная и железистая составляющие представлены однокальциевым алюминатом, энстатитом и однокальциевым ферритом. Термообработка металлургического шлака свыше 1000°C сопровождается глубокими структурно-фазовыми изменениями, сопровождающимися синтезом двухкальциевого силиката, полиморфизм которого обуславливает полное разрушение отформованных образцов при охлаждении. Использование стальных шлаков для производства керамических материалов возможно только путем нейтрализации разрушающего действия двухкальциевого силиката путем перевода его в другие кальцийсодержащие минералы, безопасные с точки зрения сохранения целостности формованных образцов.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ СИСТЕМЫ «МУЛЛИТ-КОРДИЕРИТ»

4.1 Получение керамического материала муллито-кордиеритового состава

Как уже отмечалось, одним из методов достижения необходимых свойств керамических материалов является создание композиций сложного фазового состава. Улучшенные характеристики многокомпонентного керамического материала обеспечиваются комплексом индивидуальных свойств отдельных соединений, входящих в состав композиции.

Среди многочисленных современных керамических материалов важное место занимают материалы на основе кордиерита $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ и муллита $Al_6Si_2O_{13}$. Низкий коэффициент термического расширения кордиерита обуславливает исключительно высокую термостойкость кордиеритовой керамики и возможность использования ее в самых различных областях техники в качестве термостабильного носителя катализаторов, футеровочных материалов в тепловых агрегатах, эксплуатируемых до 1400°C , капсулей, поддонов, подставок для обжига фарфоро-фаянсовых изделий и т.д. В то же время получение плотной мелкокристаллической керамики на основе кордиерита представляет собой сложную проблему, сдерживающую более широкое применение такой керамики.

Важность керамических материалов с муллитовой кристаллической фазой для современного развития науки и техники определяется их повышенными механическими свойствами, огнеупорностью, температурой деформации под нагрузкой, химической устойчивостью и др. Это позволяет использовать такие высокотемпературные и химически стойкие материалы в качестве защитных покрытий, футеровки различных промышленных печей, составной части композиционных материалов [89].

Состав, структура и свойства кордиерита и муллита во многом зависят от вида исходных материалов, их соотношения и условий получения. В настоящее время существует большое количество способов получения этих минералов:

твёрдофазный синтез из смесей оксидов, синтез из смесей природных компонентов [68, 90, 91], соосаждение из растворов [92–94], золь-гель метод [95–99], кристаллизация из расплавов [100–102], плазменное распыление [103].

Для подготовки смесей при синтезе кордиерита посредством твёрдофазных реакций могут быть использованы самые разные исходные вещества (смесь на основе талька, каолина и глинозема, смесь безводных оксидов магния, алюминия и кремния, смесь гидроксидов $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$ и $SiO_2 \cdot H_2O$, смеси основных солей, а также гидратированных силикатов магния и алюминия). Термодинамические расчеты для реакции синтеза кордиерита из разных исходных компонентов показали, что использование талька, каолина, гидроксида алюминия наиболее энергетически выгодно. Однако при получении кордиеритовой керамики из таких масс выход кордиерита никогда не достигает теоретического, поскольку наряду с кордиеритом образуются продукты промежуточных и сопутствующих реакций.

Таким образом, перспективность композиционных материалов на основе системы «муллит – кордиерит» обусловлена их уникальными физико-техническими свойствами, поскольку сочетание в одном составе кордиерита и муллита в различном соотношении позволяет получить огнеупорный, механически прочный и термостойкий материал [9, 104–108]. Кроме того, введение кордиерита в муллитовую керамику как более легкоплавкого вещества позволит снизить температуру спекания муллита без введения стеклообразующих добавок [109–111].

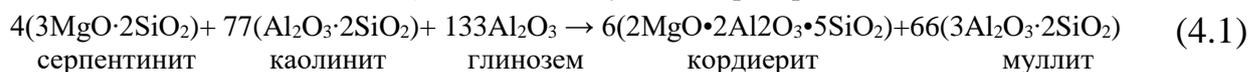
В данной работе рассматривалась возможность получения кордиерита и муллита из глино-серпентинитовых сырьевых смесей, в которых серпентинитовой породе отводилась роль магнийсодержащего компонента.

4.1.1 Проектирование компонентного состава шихт

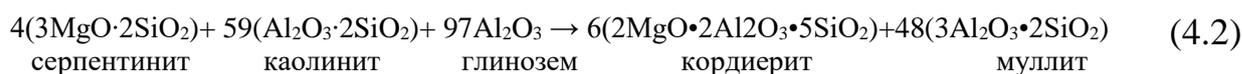
Проектирование составов керамических масс системы «муллит-кордиерит» основывалось на расчетном методе, согласно которому содержания исходных компонентов в сырьевых смесях проводилось на основании задаваемого мольного соотношения между муллитом и кордиеритом. Например, задается варьирование молярного соотношения муллит:кордиерит от 11:1 до 1:1, что соответствует содержанию муллита в проектируемой двухфазной керамике от 89%мас. до 42% мас.

Расчет компонентных составов производился по реакциям синтеза кордиерита и муллита:

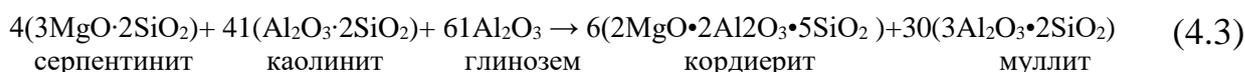
Состав M11K1 (соотношение муллит : кордиерит = 11:1)



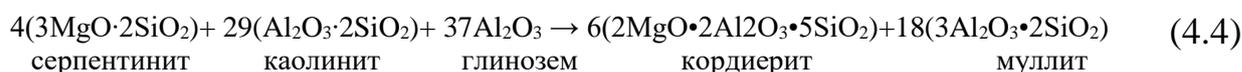
Состав M8K1 (соотношение муллит : кордиерит = 8:1)



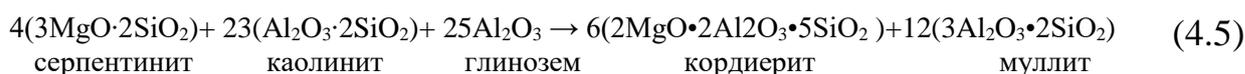
Состав M5K1 (соотношение муллит : кордиерит = 5:1)



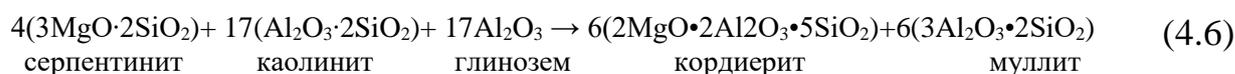
Состав M3K1 (соотношение муллит : кордиерит = 3:1)



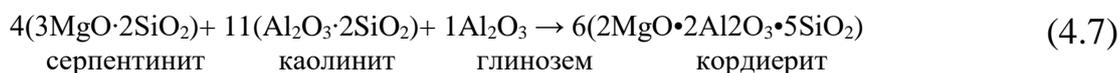
Состав M2K1 (соотношение муллит : кордиерит = 2:1)



Состав M1K1 (соотношение муллит : кордиерит = 1:1)



Состав M0K1 (соотношение муллит : кордиерит = 0:1)



Состав M1K0 (соотношение муллит : кордиерит = 1:0)



Рассчитанные составы проектируемых муллито-кордиеритовых композиций приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Компонентные составы проектируемых композиций мул-
лито-кордиеритового состава

№п/п	Шифр со- става	Фазовый состав про- ектируемой керамики, мас%		Содержание сырьевых компонентов в шихте, мас%		
		муллит	кордиерит	глина	серпентинит прокаленный при 1300 °С	глинозем технический
композиция кордиеритового состава						
1	M0K1	-	100,0	69,7	27,4	2,9
композиция муллитового состава						
2	M1K0	100,0	-	52,1	0,0	47,9
композиции муллито-кордиеритового состава						
3	M11K1	89	11	54,1	3,0	42,9
4	M8K1	85	15	54,7	4,0	41,3
5	M5K1	79	21	55,9	5,9	38,2
6	M3K1	69	31	57,6	8,6	33,8
7	M2K1	59	41	59,3	11,1	29,6
8	M1K1	42	58	62,3	15,8	21,9

Для прогнозирования процессов, протекающих при нагревании исследуемых композиций первоначально проводился расчет химических составов керамических масс (таблица 4.2), затем теоретический анализ их поведения в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, суть которого состояла в нанесении на диаграмму состояния изображающих точек приведенных химических составов исследуемых композиций (рисунок 4.1), анализе путей кристаллизации их расплавов, построении кривых плавкости (рисунок 4.2), на основании которых были определены основные характеристики расплавов, образующихся в исследуемых составах при нагревании (таблица 4.3).

Таблица 4.2 – Химический состав исследуемых керамических масс системы «муллит-кордиерит»

Шифр состава	Содержание оксидов, %									Модули	
	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO/Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /SiO ₂
муллит	28.00	–	72.00	–	–	–	–	–	–	–	2,57
кордиерит	51,37	13,70	34,93	–	–	–	–	–	–	0,39	0,70
композиция кордиеритового состава											
M0K1	53.60	11.30	29.42	3.49	1.39	0.03	0.49	0.18	0.09	0,38	0,55
композиция муллитового состава											
M1K0	28.25	0.14	69.31	0.83	0.96	0.01	0.32	0.12	0.06	-	2,45
композиции муллито-кордиеритового состава											
M11K1	30.89	1.28	65.18	1.11	1.01	0.01	0.34	0.13	0.06	0,02	2,11
M8K1	31.74	1.67	63.83	1.20	1.02	0.01	0.34	0.13	0.06	0,03	2,01
M5K1	33.40	2.41	61.21	1.37	1.05	0.01	0.35	0.13	0.06	0,04	1,83
M3K1	35.79	3.47	57.44	1.62	1.09	0.01	0.37	0.14	0.07	0,06	1,60
M2K1	38.11	4.46	53.82	1.86	1.13	0.02	0.38	0.15	0.07	0,08	1,41
M1K1	42.43	6.37	47.01	2.32	1.20	0.02	0.41	0.16	0.08	0,14	1,11

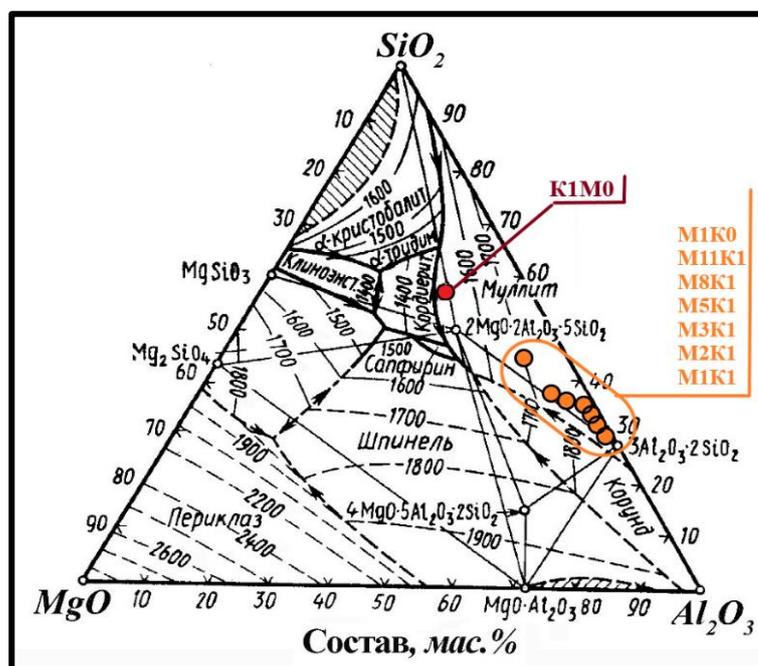


Рисунок 4.1 – Области расположения исследуемых составов на диаграмме состояния системы MgO–Al₂O₃–SiO₂: K1M0 – кордиеритового состава, M1K0 – муллитового состава, M(11-1)K1–муллито-кордиеритового состава

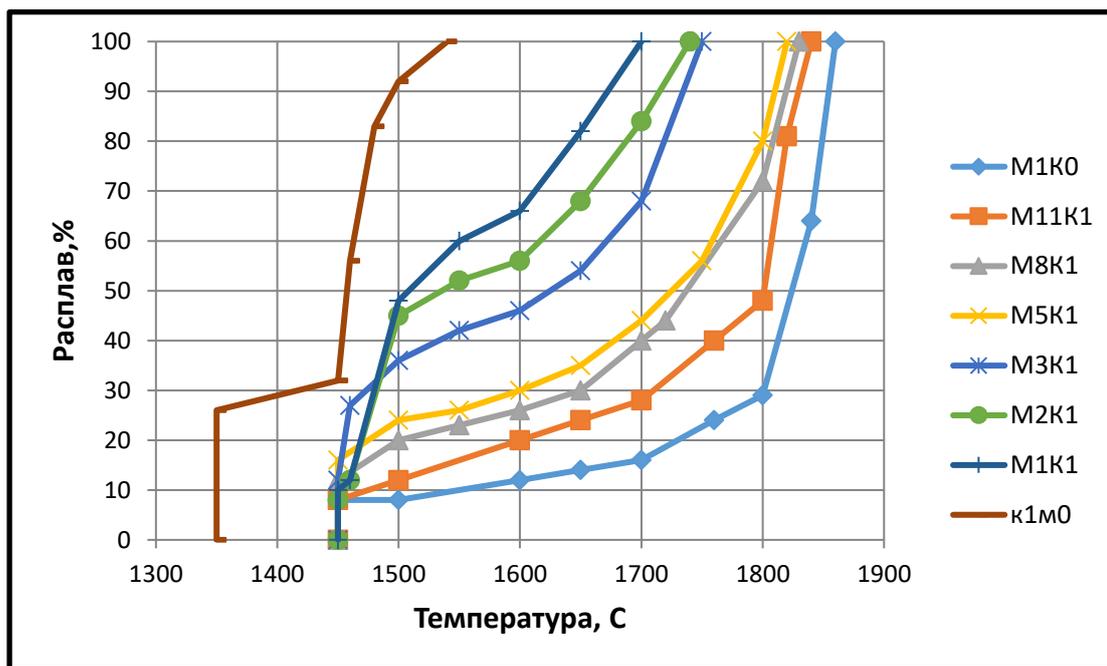


Рисунок 4.2 – Кривые плавкости исследуемых смесей в системе $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: $\kappa 1\text{M}0$ – кордиеритового состава, $\text{M}1\text{K}0$ – муллитового состава, $\text{M}(11-1)\text{K}1$ – муллито-кордиеритового состава

Таблица 4.3 – Характеристика исследуемых композиций в системе $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Шифр состава	Содержание оксидов, %			Характеристика эвтектики		Температура полного плавления (°C)
	SiO_2	Al_2O_3	MgO	температура (°C)	содержание эвтектического расплава (%)	
композиция кордиеритового состава						
M0K1	55.04	32.05	12.91	1355	26	1540
композиция муллитового состава						
M1K0	28.40	70.94	0.67	1450	8	1860
композиции муллито-кордиеритового состава						
M11K1	31.12	66.98	1.90	1450	8	1840
M8K1	32.00	65.69	2.31	1450	12	1830
M5K1	33.72	63.17	3.11	1450	16	1820
M3K1	36.20	59.54	4.26	1450	12	1750
M2K1	38.62	56.03	5.35	1450	8	1740
M1K1	43.16	49.40	7.44	1450	10	1700

Характеристики образующихся расплавов указывают на то, что сырьевая смесь состава кордиерита (K1M0) характеризуется самой низкой эвтектической температурой (1355°C), что свидетельствует о том, что в составах исследуемых керамических масс он будет первым плавиться и образовывать расплав, тем самым способствовать спеканию образцов из исследуемых муллито-кордиеритовых композиций. Появление эвтектических расплавов при температуре 1450°C во всех смесях системы «муллит-кордиерит», независимо от запланированного соотношения в них кордиерита и муллита, несомненно окажет влияние как процесс синтеза вторичного муллита, так и на спекание образцов из этих смесей.

Кроме того, сопоставительный анализ полученных кривых плавкости свидетельствует о том, что, для обеспечения жидкофазного спекания образцов из рассматриваемых композиций необходимо использовать диапазон температур обжига не менее $1450\text{-}1500^{\circ}\text{C}$ (при которых образуется 20-40% расплава).

4.1.2. Исследование процесса получения керамики муллито-кордиеритового состава

Подготовка керамических масс заключалась в тонком измельчении предварительно термообработанного (прокаленного) сырья в шаровой мельнице до полного прохода через сито 0063. Орско-халиловский серпентинит прокаливался в заводских условиях во вращающейся печи при температуре 1300°C , глина латненская прокаливалась в лабораторных условиях при температуре 1000°C , глинозем технический использовался в исходном виде.

Тонкомолотые прокаленные серпентинит, глина и технический глинозем дозировались в соответствии с рецептом композиций и тщательно гомогенизировались.

Образцы в виде таблеток и цилиндров формовались методом полусухого прессования под давлением 10 МПа. Для улучшения прессовочных свойств керамической массы, шихта увлажнялась раствором органической связки. В качестве связующего использовался 1%-ный раствор КМЦ (карбоксиметилцеллюлоза).



Рисунок 4.3 – Внешний вид обожженных образцов муллит-кордиеритового состава

Исследование процесса спекания образцов из исследуемых смесей проводилось в температурном интервале 1400-1500°C с шагом 50°C. Внешний вид обожженных образцов приведены на рисунке 4.3.

Фазовый состав продуктов термообработки исследуемых смесей оцени-

вался рентгеновским методом. Полученные дифрактограммы свидетельствуют о том, что в зависимости от состава и температурного режима обжига основными кристаллическими фазами, фиксируемыми в продуктах обжига образцов из муллит-кордиеритовых композиций, являются муллит, кордиерит и непрореагировавшие кристобалит и корунд.

Степень развития процессов синтеза муллита, кордиерита и трансформация кремнеземистой и глиноземистой составляющих оценивались по изменению интенсивности характеристического рентгеновского рефлекса муллита с межплоскостным расстоянием 0,54 нм, кордиерита (0,856 нм), остаточного кристобалита (0,410 нм) и корунда (0,350 нм).

Сравнительный анализ фазового состава образцов из смеси муллитового состава M1K0 из исследуемой смеси огнеупорной (латненской) глины с подшихтовкой техническим глиноземом в стехиометрии по муллиту, обожженных в интервале 1400-1500°C (рисунок 4.4) свидетельствует о том, что при минимальной (из применяемых) температуре нагрева 1400°C на рентгеновской дифрактограмме фиксируются рефлексы муллита, как планируемой единственной кристаллической фазы.

Однако, кроме рефлексов муллита, на дифрактограмме образца, обожженного при 1400°C, наблюдается присутствие рефлексов непрореагировавших

кристобалита (как продукта термодеструкции кристаллической решетки каолинита, а также как продукта перерождения примесного кварца в глине) и корунда (как компонента в виде технического глинозема в составе керамической шихты).

Наличие этих фаз указывает на незавершенность процесса синтеза муллита при температуре 1400°C. Повышение температуры обжига до 1450°C сопровождается увеличением интенсивностей рефлексов муллита и уменьшением интенсивностей рефлексов кристобалита и корунда, что указывает на продолжение процесса синтеза вторичного муллита (за счет реакции между этими остаточными компонентами). К температуре 1500°C рефлексы муллита достигают максимальной интенсивности, а рефлексы кристобалита и корунда практически исчезают.

В случае исследуемых муллито-кордиеритовых композиций, помимо муллита, появление рефлексов кордиерита зафиксировано на дифрактограммах образцов, обожженных при температуре нагрева 1400°C, только начиная с композиции М8К1 с запланированным образованием кордиерита в количестве 15% (рисунок 4.4).

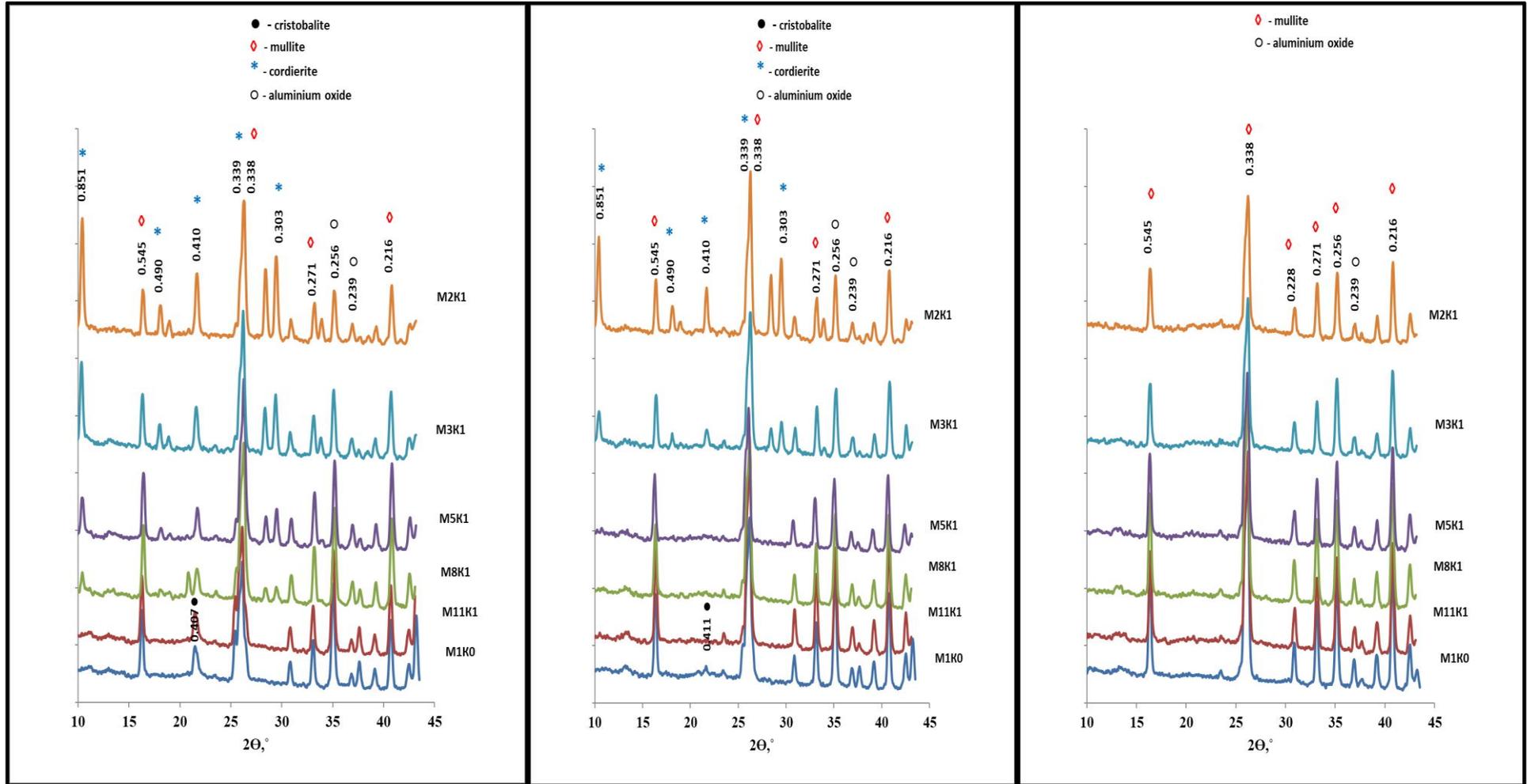


Рисунок 4.4 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов обжига исследуемых муллит-кордиеритовых композиций при температуре 1400 (А), 1450 (Б), 1500°С (В)

Визуально, синтез кордиерита при температуре 1400°C по мере увеличения заданного содержания кордиерита в компонентном составе композиций от М5К1 до М1К1 (от 21 до 58% кордиерита) обусловил изменение окраски обожженных образцов от белых (М1К0 –М8К1) до желтоватых и желто-коричневых оттенков (рисунок 4.3).

При температуре обжига 1450°C дифракционная картина продуктов обжига композиций меняется (рисунок 4.4). Главным образом это связано с синтезом кордиерита. В композициях с относительно невысоким запланированным содержанием кордиерита от 7 до 21% (композиции М11К1 – М5К1) рефлекс кордиерита отсутствуют. Это связано с инконгруэнтным плавлением при этой температуре ранее образовавшегося кордиерита. Однако, в композициях с запланированным повышенным содержанием кордиерита в составах М3К1-М2К1 (31 и 48% кордиерита соответственно) обнаружено наличие на дифрактограммах ре-

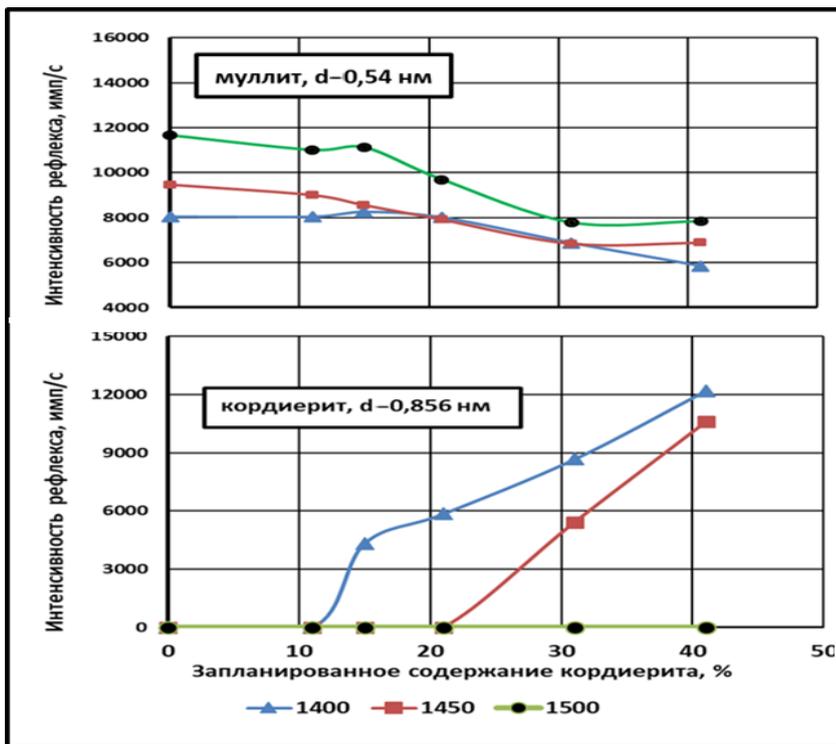


Рисунок 4.5 – Влияние температуры обжига на интенсивность рефлекса муллита и кордиерита в исследуемых муллито-кордиеритовых композициях

флексов кордиерита, который, по-видимому, не успел расплавиться при применяемых температурно-временных условиях обжига (1450°C с выдержкой при конечной температуре 2 часа). Визуально присутствие остаточного (не расплавившегося) кордиерита проявляется на обожженных образцах из композиции М2К1 в виде отдельных пятен коричневого цвета (рисунок 4.4).

При температуре обжига 1500°C на дифрактограммах всех исследуемых композиций диагностируются только рефлексы муллита, процесс синтеза которого полностью завершается и все обожженные материалы из проектируемых композиций муллито-кордиеритового состава представляют собой керамические материалы муллитового типа (рисунок 4.5).

Особенности процессов фазообразования в смесях для получения керамических материалов ожидаемой муллито-кордиеритовой природы определяют и специфику процесса спекания образцов из данных смесей. Полученные результаты приведены в таблице 4.4 и на рисунке 4.6, 4.7.

Таблица 4.4 – Физико-механические свойства обожженных образцов

Шифр состава	Планируемый фазовый состав, %		Температура обжига, °С	Свойства		
	муллит	кордиерит		усадка, %	водопоглощение, %	прочность на сжатие, МПа
M1K0	100	0	1400	5,1	30,3	10
			1450	6,0	29,3	16,6
			1500	6,0	26,2	29,1
M11K1	89	11	1400	6,1	26,9	10,3
			1450	7,8	23,5	26,1
			1500	7,8	17,9	53,2
M8K1	85	15	1400	6,1	26,7	15,2
			1450	8,0	22,1	46,7
			1500	8,0	16,6	62
M5K1	79	21	1400	6,3	24,6	23,7
			1450	8,7	19,4	57,3
			1500	8,7	12,7	82,3
M3K1	69	31	1400	5,9	22,2	31,5
			1450	10,3	14,8	82,4
			1500	10,3	4,9	168,5
M2K1	59	41	1400	7,6	18,9	41,5
			1450	14,7	6,2	169,7
			1500	14,7	0,3	192,8
M1K1	42	48	1400	7,9	13,4	Дефект
			1450	15,6	0,7	пережог
			1500	-	-	

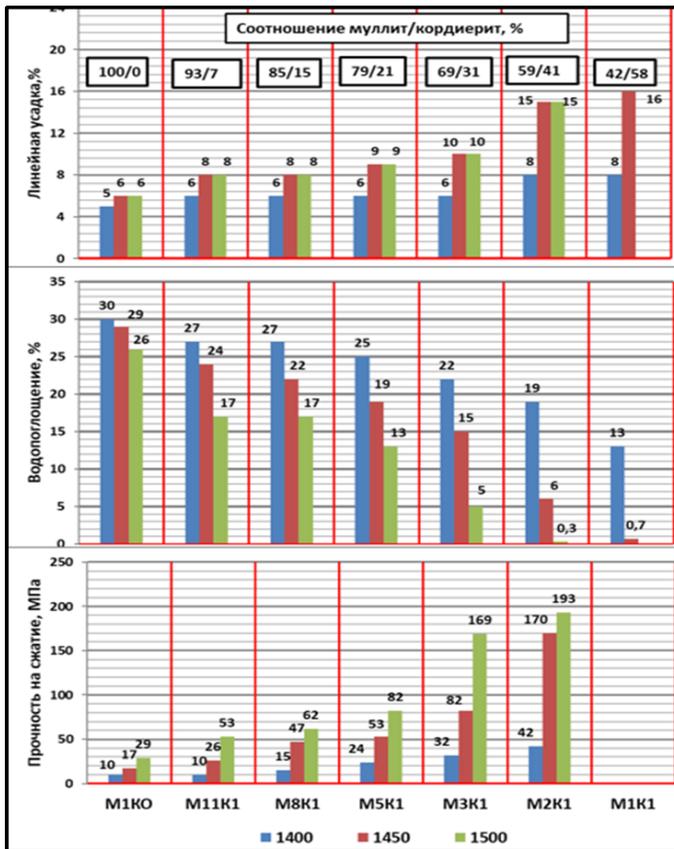


Рисунок 4.6 – Изменение физико-механических свойств образцов полусухого прессования муллито-кордиеритового состава, обожженных в интервале температур 1400-1500°C

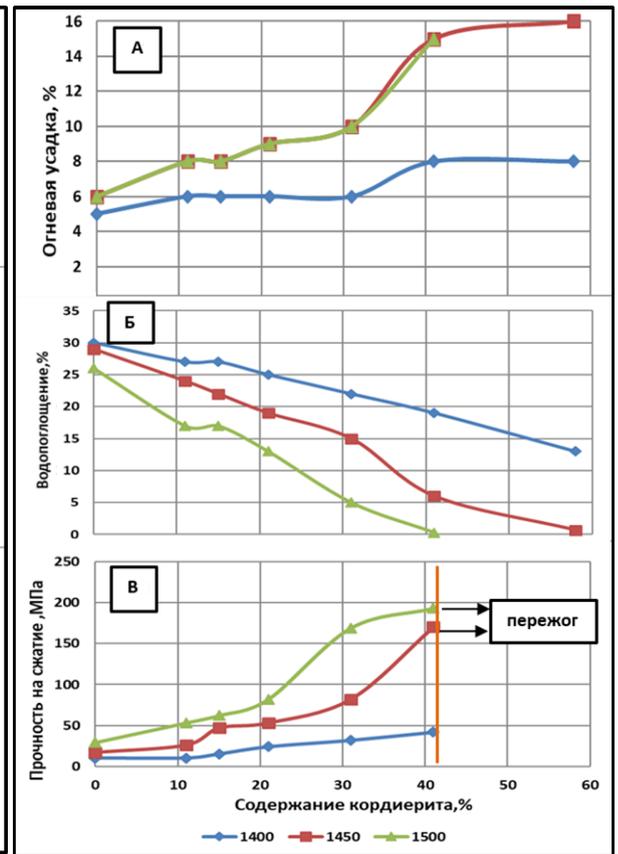


Рисунок 4.7 – Влияние расчетного содержания кордиерита на изменение физико-механических свойств образцов полусухого прессования муллито-кордиеритового состава, обожженных в интервале температур 1400-1500°C

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что при принятых температурах обжига 1400-1500°C прессованные образцы из смеси муллито-вого состава М1К0 (смесь глины и технического глинозема в стехиометрии по муллиту) характеризуются высокой пористостью (с водопоглощением 26-30%) и невысокой прочностью на сжатие (от 10 до 29 МПа в зависимости от температуры обжига). Такой результат закономерен, поскольку известно, что синтез вторичного муллита за счет реакции взаимодействия технического глинозема с кремнеземом, выделяющимся при термообработке из структуры каолинита, а также с примесным свободным кварцем, всегда присутствующим в глинистом

сырье, начинается при 1400°C, и завершается к 1550-1550°C. Кроме того, жидкофазное спекание муллитовой керамики с применением глинистого сырья также требует повышения температуры.

Переход от муллитового состава М1К0 к мулрито-кордиеритсодержащим композициям с теоретически запланированным содержанием кордиерита 11% (состав М11К1) и 15% (состав М8К1) начинает активировать процесс их спекания при 1400-1450°C: водопоглощение снижается с 26% образцов из М1К0 до 22% образцов из М8К1, прочность на сжатие повышается с 10 до 47 МПа. Более высокотемпературный нагрев до 1500 °С обеспечивает сохранение общей указанной тенденции, что обусловлено плавлением с разложением ранее образовавшегося кордиерита. Выделившийся при разложении кордиерита муллит выполняет функции затравки в синтезе вторичного муллита, чему также способствует и второй продукт разложения кордиерита – реакционноспособный расплав, который, облегчая перемещения частиц, создает условия для их более тесного контакта, тем самым благоприятствует протеканию диффузионных процессов.

Дальнейшее повышение запланированного содержания кордиерита в составе композиций с 15 до 21% (композиция М5К1) еще более активизирует процесс спекания и упрочнения прессованных образцов, обеспечивая понижение величины водопоглощения образцов с 17 до 13% и повышение прочности на сжатие с 62 до 82 МПа при температуре 1500°C.

Однако наибольшее проявление уплотняюще-упрочняющих процессов имеет место в процессе обжига образцов из исследуемых композиций с заложенным в их составе содержанием кордиеритовой фазы от 31 % (композиция М3К1) до 41 % (композиция М2К1). В частности, образцы из композиции М3К1 при температуре обжига 1500°C характеризуются значениями водопоглощения 4,9 % и прочностью на сжатие 168,5 МПа, в то время как образцы из композиции М2К1 аналогичные значения свойств достигают уже при температуре 1450°C (6,2% и 169,7 МПа соответственно).

Проведенные исследования позволяют определиться с оптимальными составами и технологическими режимами получения муллито-кордиеритовой керамики на основе исследуемого сырья *по полусухой технологии* (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Рекомендуемые составы композиций, технологические параметры и свойства керамики

Шифр состава	Запланированный фазовый состав, %		Температура °С			Свойства обожженного керамического материала		
			прокаливания сырья		обжига образцов			
	муллит	кордиерит	серпентинит	глина		усадка, %	водопоглощение, %	прочность на сжатие, МПа
МЗК1	69	31	1300	1000	1450	10,3	14.8	82.4
					1500	10,3	4.9	168.5
М2К1	59	41	1300	1000	1450	14,7	6.2	169.7
					1500	14,7	0.3	192.8

Таким образом, композиции с запланированным в их составе содержанием кордиеритовой фазы от 31 до 41 % достигают высоких показателей прочности (до 170 МПа) при температуре обжига 1450 -1500°С, при уменьшении заданного компонентным составом содержания кордиеритовой фазы, для получения соизмеримых показателей прочности требуется повышение температуры обжига керамики выше 1500°С.

4.2 Исследование процессов получения керамических материалов кордиерито-муллитового состав с использованием серпентинитовых пород

В данной работе, помимо разработки составов и технологических режимов получения керамических материалов *муллито-кордиеритового состава*, рассматривались вопросы получения в однократном обжиге композиционных материалов *кордиерито-муллитового* состава с использованием серпентинитового сырья, в которых синтезируемый кордиерит будет выступать основной фазой, а муллит находиться в подчиненном содержании.

Расчитанные компонентные составы кордиерито–муллитовых композиций и их химические составы приведены в таблице 4.6-4.7.

Таблица 4.6 – Фазовый состав проектируемой кордиерито-муллитовой керамики и компонентный состав серпентинито-глино-глиноземистой шихты

№п/п	Шифр состава	Проектируемый фазовый состав керамики, мас%		Содержание сырьевых компонентов в шихте, мас%		
		кордиерит	муллит	латненская глина, прокаленная при 1000°С	серпентинит, прокаленный при 1300 °С	глинозем технический
1	K1M0	100,0	0,0	69,7	27,4	2,9
2	K10M1	93,2	6,8	68,5	25,5	6,0
3	K5M1	87,2	12,8	67,5	23,9	8,6
4	K3M1	80,4	19,6	66,3	22,0	11,7
5	K2M1	73,3	26,7	65,0	20,1	14,9
6	K1M1	57,8	42,2	62,3	15,8	21,9

Как и в случае муллито-кордиеритовых композиций, для прогнозирования процессов, протекающих при нагревании кордиерито-муллитовых смесей, на основании рассчитанных химических составов смесей (таблица 4.7) проводился теоретический анализ их поведения в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ по схеме, описанной ранее.

Таблица 4.7 – Химический состав керамических масс на основе серпентинита

Шифр состава	Содержание оксидов, %								Модули	
	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO/Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /SiO ₂
композиция кордиеритового состава										
K1M0	56,53	11,85	25,65	3,59	1,11	0,04	0,53	0,56	0,46	0,45
композиции кордиерито-муллитового состава										
K10M1	54,87	11,05	28,34	3,41	1,09	0,03	0,52	0,57	0,40	0,52
K5M1	53,47	10,37	30,61	3,25	1,07	0,03	0,51	0,56	0,34	0,57
K3M1	51,80	9,57	32,90	3,07	1,05	0,03	0,50	0,55	0,29	0,63
K2M1	50,07	8,77	36,07	2,88	1,03	0,03	0,49	0,53	0,08	1,41
K1M1	44,75	6,78	43,75	2,39	0,95	0,02	0,45	0,49	0,14	1,11

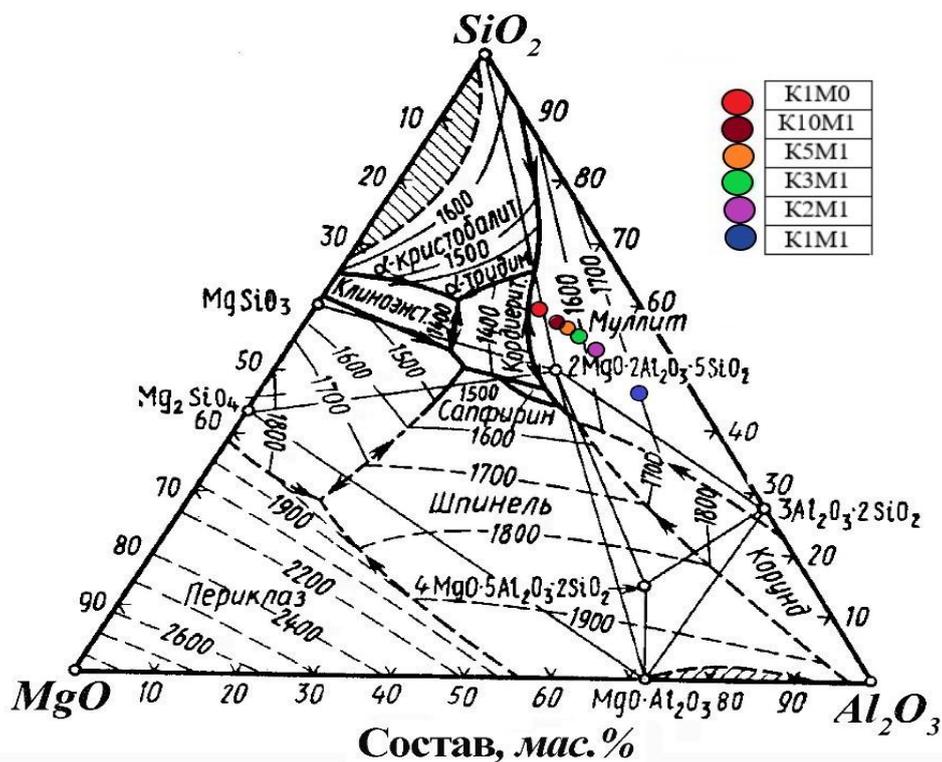


Рисунок 4.8 - Области расположения исследуемых составов на диаграмме состояния системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: K1M0 – кордиеритового состава, K(10-1)M1 – кордиерит-муллитового состава

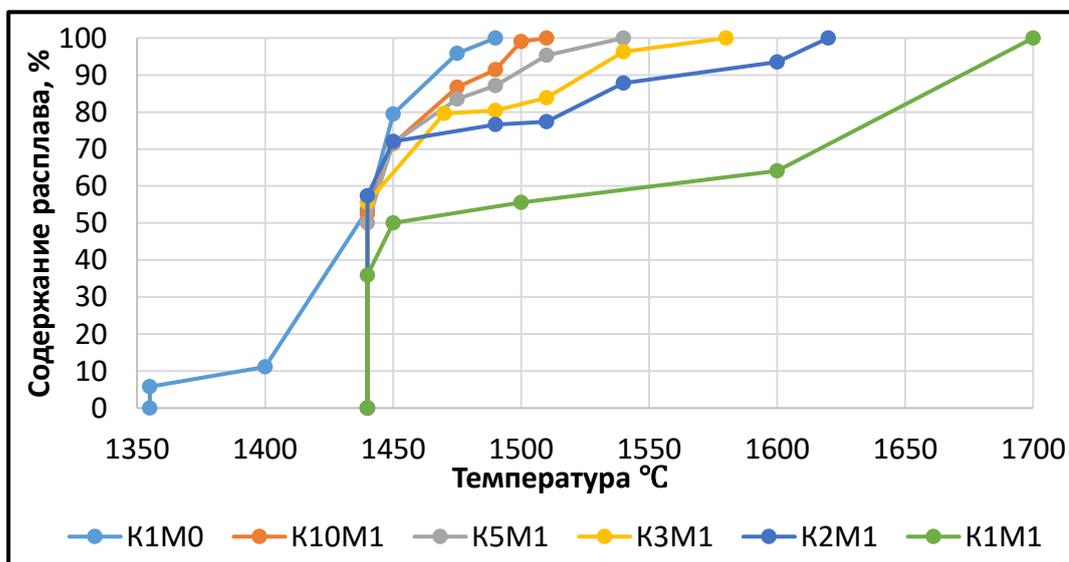


Рисунок 4.9 – Кривые плавкости исследуемых смесей в системе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: K1M0 – кордиеритового состава, K(10-1)M1 – кордиерит-муллитового состава

Теоретическое рассмотрение поведения исследуемых смесей в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (рисунок 4.8) с построением кривых плавкости (рисунок 4.9) показало, что присутствие муллита расширяет интервал спекания композиций для получения кордиерито-муллитовой керамики, повышая температуру появления эвтектического расплава с $1355^{\circ}C$ (кордиеритовый состав K1M0) до $1450^{\circ}C$ (составы K10M1 –K1M1) и снижая содержание эвтектических расплавов при $1450^{\circ}C$.

Таблица 4.8 – Характеристика исследуемых композиций в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$

Шифр состава	Содержание оксидов, %			Характеристика эвтектики		Температура полного плавления ($^{\circ}C$)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	температура ($^{\circ}C$)	содержание эвтектического расплава (%)	
композиция кордиеритового состава						
M0K1	55.04	32.05	12.91	1355	26	1540
композиция муллитового состава						
M1K0	28.40	70.94	0.67	1440	8	1860
композиции муллито-кордиеритового состава						
K10M1	56,9	31,2	11,9	1440	52,5	1510
K5M1	55,4	33,4	11,2	1440	50	1540
K3M1	53,9	35,7	10,4	1440	55,6	1580
K2M1	51,8	38,6	9,5	1440	57,4	1620
K1M1	46,4	46,2	7,5	1440	35,9	1700

Характеристики образующихся расплавов указывают на то, что сырьевая смесь состава кордиерита (K1M0) имеет самую низкую эвтектическую температуру ($1355^{\circ}C$). Повышение температуры эвтектики с 1355 до $1450^{\circ}C$ композиций кордиерит-муллитового состава указывает на то, что синтез муллита в смеси с кордиеритом будет способствовать расширению интервала спекания образцов преимущественно кордиеритового состава.

4.2.2 Исследование процесса получения керамики кордиерито-муллитового состава с использованием серпентинитовой породы

Для осуществления процессов синтеза кордиерита и муллита с последующим спеканием кордиерито-муллитовых композиций в однократном обжиге из

составленных и тщательно усредненных смесей исходных компонентов формовались полусухим прессованием под давлением 30 МПа образцы в виде таблеток диаметром 20 мм и высотой 5 мм.

Подготовленные образцы обжигались в температурном интервале от 1250 до 1400°C с интервалом в 50°C с выдержкой 0,5 часа при максимальной температуре.

Степень развития процессов синтеза муллита, кордиерита и трансформация кремнеземистой и глиноземистой составляющих оценивались рентгеновским методом по изменению интенсивности характеристического рентгеновского рефлекса муллита с межплоскостным расстоянием 0,54 нм, кордиерита (0,856 нм), остаточного кристобалита (0,410 нм) и корунда (0,350 нм) (рисунок 4.11).

Сравнительный анализ фазового состава образцов из смеси кордиеритового состава К1М0, обожженных в интервале 1250-1400°C (рисунок 4.5) свидетельствует о том, что при минимальной (из применяемых) температуре нагрева 1400°C на рентгеновской дифрактограмме фиксируются рефлексы кордиерита, как планируемой единственной кристаллической фазы.

Однако, кроме рефлексов кордиерита, на дифрактограмме образца, обожженного при 1400°C, наблюдается присутствие рефлексов непрореагировавших кристобалита (как продукта термодеструкции кристаллической решетки каолинита, а также как продукта перерождения примесного кварца в глине) и корунда (как компонента в виде технического глинозема в составе керамической шихты).

Наличие этих фаз указывает на незавершенность процесса синтеза кордиерита при температуре 1400°C. Повышение температуры обжига до 1450°C сопровождается увеличением интенсивностей рефлексов муллита и уменьшение интенсивностей рефлексов кристобалита и корунда, что указывает на продолжение процесса синтеза вторичного муллита (за счет реакции между этими остаточными компонентами). К температуре 1500°C рефлексы муллита достигают максимальной интенсивности, а рефлексы кристобалита и корунда практически исчезают.

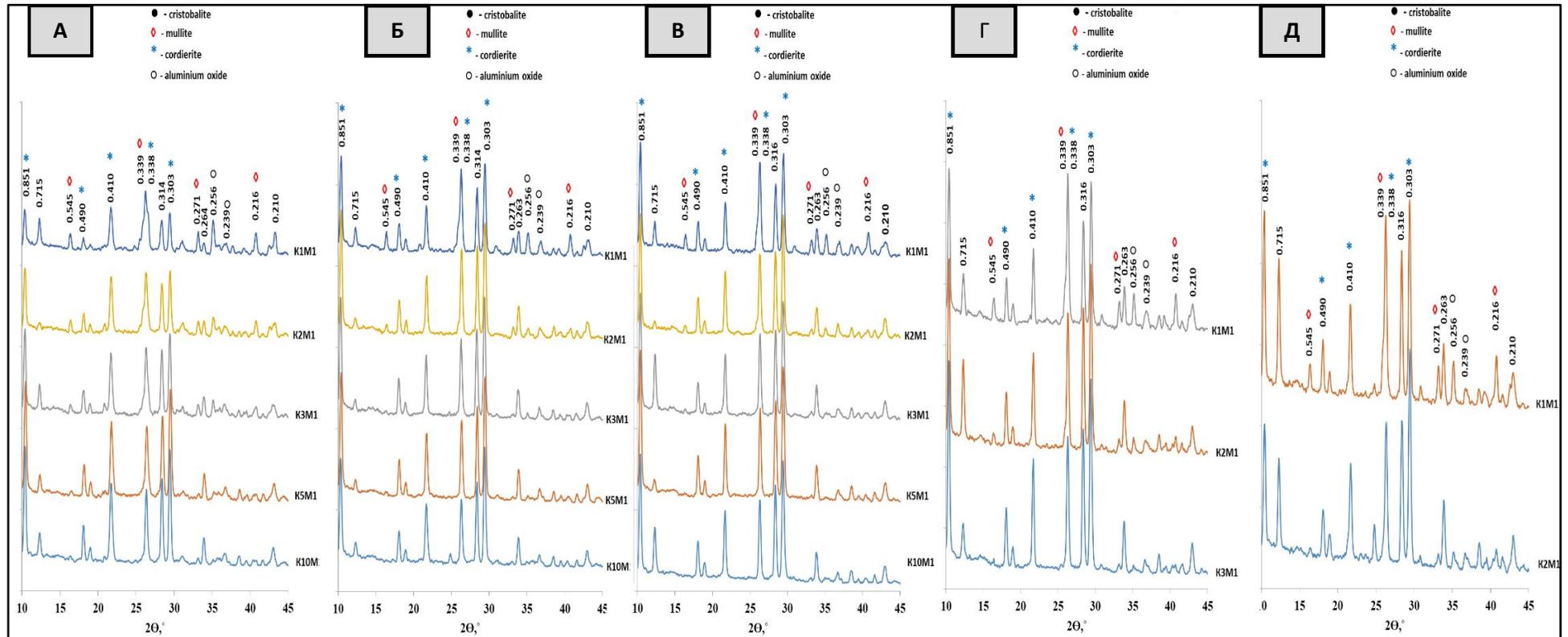


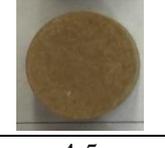
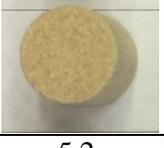
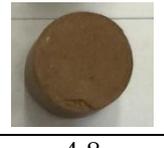
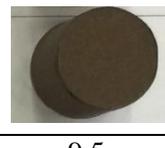
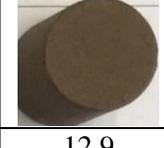
Рисунок 4.10 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов обжига, исследуемых кордиерито-муллитовых композиций при температурах 1250 (А), 1300 (Б), 1350°С (В), 1375 (Г), 1400°С (Д)

Внешний вид обожженных образцов кордиерито-муллитового состава и результаты проводимых на образцах испытаний представлены в таблице 4.9, 4.10.

Таблица 4.9 – Керамические свойства кордиерито-муллитовых композиций

Температура обжига, °С	Свойства			
	Усадка линейная огневая, %	Водопоглощение, %	Объемная масса, г/см ³	Прочность при сжатии, МПа
Состав К10М1				
1250	3,9	16,3	1,761	59
1300	3,8	19,3	1,705	72
1350	11,7	1,1	2,340	191
Состав К5М1				
1250	4,5	31,6	1,740	48
1300	3,9	18,6	1,716	63
1350	5,5	13,6	1,883	105
1375	9,8	0,6	2,262	50
Состав К3М1				
1250	4,4	18,8	1,747	35
1300	4,5	20,2	1,687	76
1350	4,0	15,5	1,785	58
1375	9,8	0,2	2,265	144
1400	Пережог с деформацией			
Состав К2М1				
1250	5,2	17,1	1,784	32
1300	4,2	13,1	1,805	83
1350	4,8	16,7	1,759	80
1375	9,5	2,8	2,225	125
1400	13,8	0,6	2,261	172
Состав К1М1				
1250	4,9	25,0	1,686	33
1300	4,9	21,2	1,705	71
1350	4,9	18,5	1,761	86
1375	8,3	11,6	1,976	119
1400	12,9	3,7	2,292	239

Таблица 4.10 – Изменение внешнего вида и свойств, прессованных образцов кордиерито-муллитового состава с техническим глинозёмом при температуре обжига 1250 – 1400 °С.

Свойства	Температура обжига, °С				
	1250	1300	1350	1375	1400
К10М1 (кордиерит –93,2%, муллит – 6,8%)					
Огневая усадка, %	3,9	3,8	11,7	-	-
Водопоглощение, %	16,3	19,3	1,1		
Объемная масса, г/см ³	1,76	1,705	2,340		
Прочность при сжатии, МПа	59	72	191		
К5М1 (кордиерит –87,3%, муллит – 12,7%)					
Огневая усадка, %	4,5	3,9	5,5	9,8	-
Водопоглощение, %	31,6	18,6	13,6	0,6	
Объемная масса, г/см ³	1,740	1,716	1,883	2,262	
Прочность при сжатии, МПа	48	63	105	50	
К3М1 (кордиерит –80,5%, муллит – 19,5%)					
Огневая усадка, %	4,4	4,5	4,0	9,8	пережѐг
Водопоглощение, %	18,8	20,2	15,5	0,2	
Объемная масса, г/см ³	1,747	1,687	1,785	2,265	
Прочность при сжатии, МПа	35	76	58	144	
К2М1 (кордиерит –73,3%, муллит – 26,7%)					
Огневая усадка, %	5,2	4,2	4,8	9,5	13,8
Водопоглощение, %	17,1	13,9	16,7	2,8	0,6
Объемная масса, г/см ³	1,784	1,805	1,759	2,225	2,261
Прочность при сжатии, МПа	32	83	80	125	172
К1М1 (кордиерит –57,8%, муллит – 42,2%)					
Огневая усадка, %	4,9	4,9	4,9	8,3	12,9
Водопоглощение, %	25,0	21,2	18,5	11,6	3,7
Объемная масса, г/см ³	1,686	1,705	1,761	1,976	2,292
Прочность при сжатии, МПа	33	71	86	119	239

На примере поведения керамики чистого кордиеритового состава (состав К1М0) в обжиге подтверждены сведения о коротком интервале спекания кордиерита, поскольку при температуре обжига 1250°C водопоглощение образцов полусухого прессования составляет 17%, а при 1300°C уже наблюдается явление пережога.

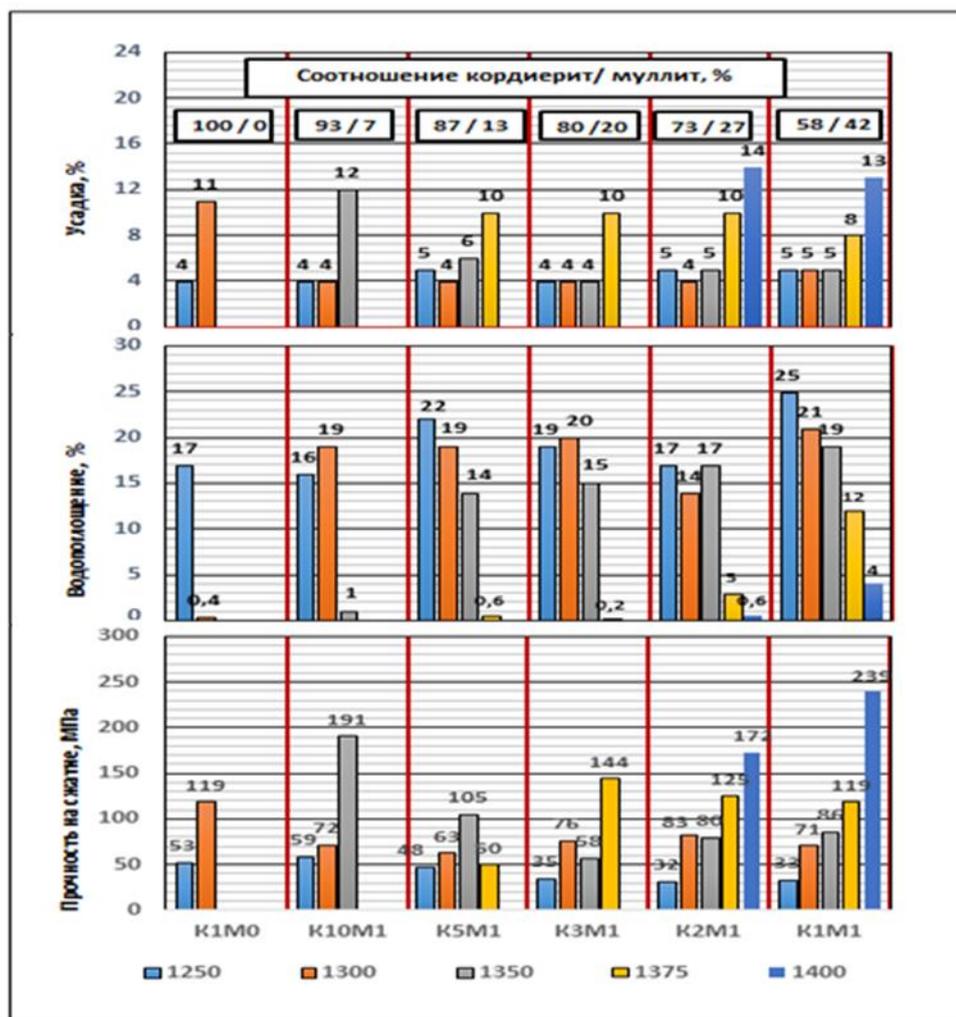


Рисунок 4.11 – Гистограммы зависимостей свойств образцов кордиерито-муллитового состава от температур обжига

Переход от кордиеритового состава К1М0 к кордиерито-муллитовым композициям с запланированным содержанием муллита 7% (состав К10М1) и 15% (состав К5М1) сопровождается расширением интервала спекания образцов полусухого прессования из этих композиций. В частности, в случае смеси со-

става К10М1 - с 1300 до 1350°C, обеспечивая получение образцов с водопоглощением 1% и прочностью на сжатие 192 МПа, а образцы из смеси состава К5М1-К2М1 можно безопасно обжигать, не боясь пережога, вплоть до 1375°C.

Проведенные исследования позволяют определиться с оптимальными составами и технологическими режимами получения кордиерито-муллитовой керамики на основе исследуемого сырья (таблица 4.11).

Таблица 4.11 – Оптимальные составы и свойства изделий из кордиерито-муллитовых композиций

Шифр состав	Проектируемы фазовый состав керамики, мас. %		Температура, °С			Свойства		
	кордиерит	муллит	прокаливания		обжига образцов	усадка, %	водопоглощение, %	прочность на сжатие, МПа
			серпентинита	глины				
К10М1	93,2	6,8	1300	1000	1350	11,7	1,1	191
К5М1	87,2	12,8			1350	6,0	14	105
К2М1	73,3	26,7			1375	10,0	5,0	125
					1400	13,8	0,6	172
К1М1	57,8	42,2			1375	8,0	12,0	119
					1400	12,9	3,7	239

Установленная высокая прочность на сжатие (от 144 до 239 МПа) при температуре обжига 1350 -1400°C образцов полусухого прессования кордиерито-муллитового состава с заданным содержанием муллита от 7 до 40 % свидетельствует о целесообразности и перспективности их использования для получения высокопрочного керамического материала.

4.3. Области практического применения композиций системы «муллит-кордиерит», рекомендуемых для использования в технологии керамических материалов

Сопоставительный анализ полученных данных по исследованию процессов получения керамических материалов в системе «муллит-кордиерит» показывает, что физико-механические свойства керамики из композиций муллито-кордиеритового состава с использованием серпентинитового сырья определяются

компонентным составом керамической массы (задаваемым соотношением между муллитом и кордиеритом), способом подготовки сырья и его температурой прокаливания, температурным режимом обжига образцов. Однако, кроме того, формирование эксплуатационных свойств керамических изделий зависит также от способа формования полуфабриката.

4.3.1. Применение разработанных керамических материалов в технологии получения изделий методом полусухого прессования

Все исследования процессов получения керамических материалов проводились на образцах, полученным полусухим способом. Поэтому полученные результаты полностью отвечают требованиям, заложенным в полусухой технологии керамических материалов.

Оптимальные составы, технологические параметры получения по полусухой технологии и свойства изделий проектируемого муллито-кордиеритового состава с использованием исследуемого сырья сведены в таблице 4.12, кордиерито-муллитового состава – в таблице 4.13, области применения разработанных керамических материалов системы «муллит - кордиерит» с использованием серпентинитового сырья – в таблице 4.14.

Таблица 4.12 – Оптимальные составы, технологические параметры получения и свойства муллито-кордиеритовой керамики полусухого прессования

Показатели	Проектируемые <i>муллито-кордиеритовые</i> композиции (муллит/кордиерит, %)								
	М5К1 (79/21)			М3К1 (69/31)			М2К1 (59/41)		
Температура термообработки сырья, °С									
серпентинит	1300			1300			1300		
глина	1000			1000			1000		
Состав сырьевых смесей, %									
серпентинит	6			8,6			11,1		
глина огнеупорная	56			57,6			59,3		
технический глинозем	38			33,8			29,6		
Давление прессования, МПа									
	30-35			30-35			33-35		
Температура обжига изделий, °С									
	1400	1450	1500	1400	1450	1500	1400	1450	1500
Свойства изделий									
общая усадка, %	6	9	9	6	10	10	8	15	15
водопоглощение, %	25	19	13	22	15	5	19	6	0
механическая прочность, $\sigma_{сж}$, МПа	24	57	82	32	82	169	42	170	193
Химический состав, мас. %									
Al ₂ O ₃	61			57			54		
MgO	2,5			3,5			4,5		
SiO ₂	33			36			38		
Фазовый состав, мас. %									
муллит	67	67	78	58	58	74	47	55	63
кордиерит	16	-	-	25	22	-			
стеклофаза	17	33	22	17	21	26			

Таблица 4.13 – Оптимальные составы, технологические параметры получения по полусухой технологии и свойства кордиерито-муллитовой керамики с использованием исследуемого сырья

Показатели	Проектируемые <i>кордиерито-муллитовых</i> композиции (кордиерит/муллит)														
	K10M1 (93/7)			K5M1 (87/13)			K3M1 (80/20)			K2M1 (73/27)			K1M1 (58/42)		
Температура термообработки сырья, °С															
серпентинит	1300			1300			1300			1300			1300		
глина	1000			1000			1000			1000			1000		
Состав сырьевых смесей, %															
серпентинит	25,5			23,9			22,0			20,1			15,8		
глина огнеупорная	68,5			67,5			66,3			65			62,3		
технический глинозем	6,0			8,6			11,7			14,9			21,9		
Давление прессования, МПа															
	30-35			30-35			30-35			30-35			30-35		
Температура обжига изделий, °С															
	1250	1300	1350	1300	1350	1375	1300	1350	1375	1350	1375	1400	1350	1375	1400
Свойства изделий															
общая усадка, %	4	4	12	4	6	10	4	4	10	5	10	14	5	8	13
водопоглощение, %	16	19	1	19	14	0,6	20	15	0,2	17	3	0,6	19	12	4
механическая прочность, $\sigma_{сж}$, МПа	59	72	191	63	105	50	76	58	144	80	125	172	86	119	235
Химический состав, мас. %															
Al ₂ O ₃	28,3			30,6			32,9			36,1			43,8		
MgO	11,0			10,4			9,6			8,8			6,8		
SiO ₂	54,9			53,5			51,8			50,1			44,4		
Фазовый состав, мас. %															
кордиерит	50	51	54	51	60	60	49	51	57	50	52	31	46	44	40
муллит	-	-	-	16	17	18	17	19	20	20	21	22	30	30	30
аморфная фаза, в т.ч. стеклофаза	50	49	46	33	23	22	34	30	23	30	27	47	24	26	30

Таблица 4.14 – Области применения разработанных керамических материалов системы «муллит - кордиерит» с использованием серпентинитового сырья по полусухой технологии

Сырьевые композиции	Химический состав, %	Температура обжига, °С	Свойства керамики		Фазы, %	Применение
			водопоглощение, %	прочность на сжатие, МПа		
муллито-кордиеритовые	MgO - 3,5 -4,5 Al ₂ O ₃ - 54-57 SiO ₂ – 36 -38	1400-1450	0 – 6 (плотная)	170 -193	муллит - 65-75 кордиерит - 0	1. Огнеупорная керамики 2. Огневого припаса с температурой службы до 1450°С
	MgO - 2,5 -4,5 Al ₂ O ₃ - 54-61 SiO ₂ – 33 -38	1400-1450	13 – 25 (пористая)	25 - 80	муллит – 47 -80 кордиерит–16-25	Пористая керамика для очистки горячих газов
кордиерито-муллитовые	MgO – 28,3 - 43,8 Al ₂ O ₃ – 54 - 57 SiO ₂ – 44,4 -54,9	1350-1400	0 -4 (плотная)	125 -235	кордиерит 30-60 муллит – 0-30	Огневого припаса с температурой службы до 1300°С (плиты, полки (лещадки), стойки и др.). Пористая керамика для очистки горячих газов
		1250-1350	12 -20 (пористая)	60 - 120	кордиерит 30-60 муллит – 0-30	

Таким образом, в ходе исследований из проектируемых кордиерито-муллитовых композиций разработаны два типа поликристаллической кордиерито-муллитовой керамики с содержанием кордиерита 30 – 60 %, муллита 0 – 30 % : а) *плотноспеченной* с водопоглощением 0 – 4 % и прочностью на сжатие 125 – 235 МПа при температуре обжига 1350-1400°C и б) *пористой* с водопоглощением 12 – 20% и прочностью на сжатие 60 – 120 МПа при температуре 1250 – 1350 °С.

Что касается муллито-кордиеритовых композиций, то при температурах 1400-1450 °С формируется *пористая* муллито-кордиеритовая керамика с содержанием муллита 47-80 %, кордиерита 16-25% с водопоглощением 13 – 25 % и прочностью на сжатие 25 – 80 МПа, а при температуре 1400-1450°C *плотноспеченная* муллитовая керамика с содержанием муллита 65-75 % с водопоглощением 0 – 6% и прочностью при сжатии 170 -193 МПа.

Плотная керамика кордиерито-муллитового состава перспективна для использования в качестве огневого припаса с температурой службы до 1300°C (плиты, полки (лещадки), стойки и др.), а муллитового состава –как огнеупорный материал с температурой службы 1400 -1450°C.

Пористая керамика обоих типов разработанных керамических материалов перспективна для использования в качестве керамических материалов для очистки горячих газов.

Потребность на пористые керамические материалы растет во всем мире из-за растущих экологических проблем. Правительства по всему миру вводят более строгие стандарты выбросов, подталкивая отрасли к внедрению более чистых технологий. Например, автомобильный сектор является одним из крупнейших потребителей керамических носителей катализатора, что обусловлено переходом к автомобилям с низким уровнем выбросов и электромобилям. Кроме того, такие промышленные отрасли, как энергетика, нефтепереработка и химическое производство, также используют керамические носители для сокращения выбросов углекислого газа.

Носитель (подложка) катализатора представляет собой малоактивный или инертный материал, выполняющий функцию стабилизации на своей поверхности частиц каталитической активной фазы.

К основным требованиям, предъявляемым к носителям катализаторов, относят большую площадь поверхности, термическую стабильность, пористость, химическую инертность, повышенную механическую прочность.

По показателю пористости в качестве носителя каталитического нейтрализатора более-менее пригодна керамика, обладающая 15-18% пор размером 3-5 мкм. Этим требованиям полностью отвечают разработанные материалы системы «муллит-кордиерит».

4.3.2. Опробование полученных результатов в технологии гранулированного материала (керамических пропантов)

Результаты, полученные в ходе разработки керамических материалов кордиерито-муллитовых составов, использовались для получения керамического пропанта на базе действующего завода ООО «Ника-Петротэк» в городе Семилуки, Воронежской области.

В соответствии с отобранными оптимальными составами кордиерито-муллитовой керамики, наибольший интерес представил состав – К10М1 (с соотношением проектируемого фазового состава 93,2 мас.% кордиерита и 6,8 мас.% муллита) в связи с низкой температурой обжига образцов (1350°C) и высокими показателями прочности прессованных изделий (прочностью на сжатие 192 МПа).

Керамический пропант получали по классической схеме (рисунок 4.12), включающей в себя операции измельчения и гомогенизации, грануляции в турболопастном грануляторе с последующим рассевом на фракции 16/20 и 20/40, сушкой гранул и обжигом при температуре 1375 °С и измерением необходимых свойств на всех этапах производства.

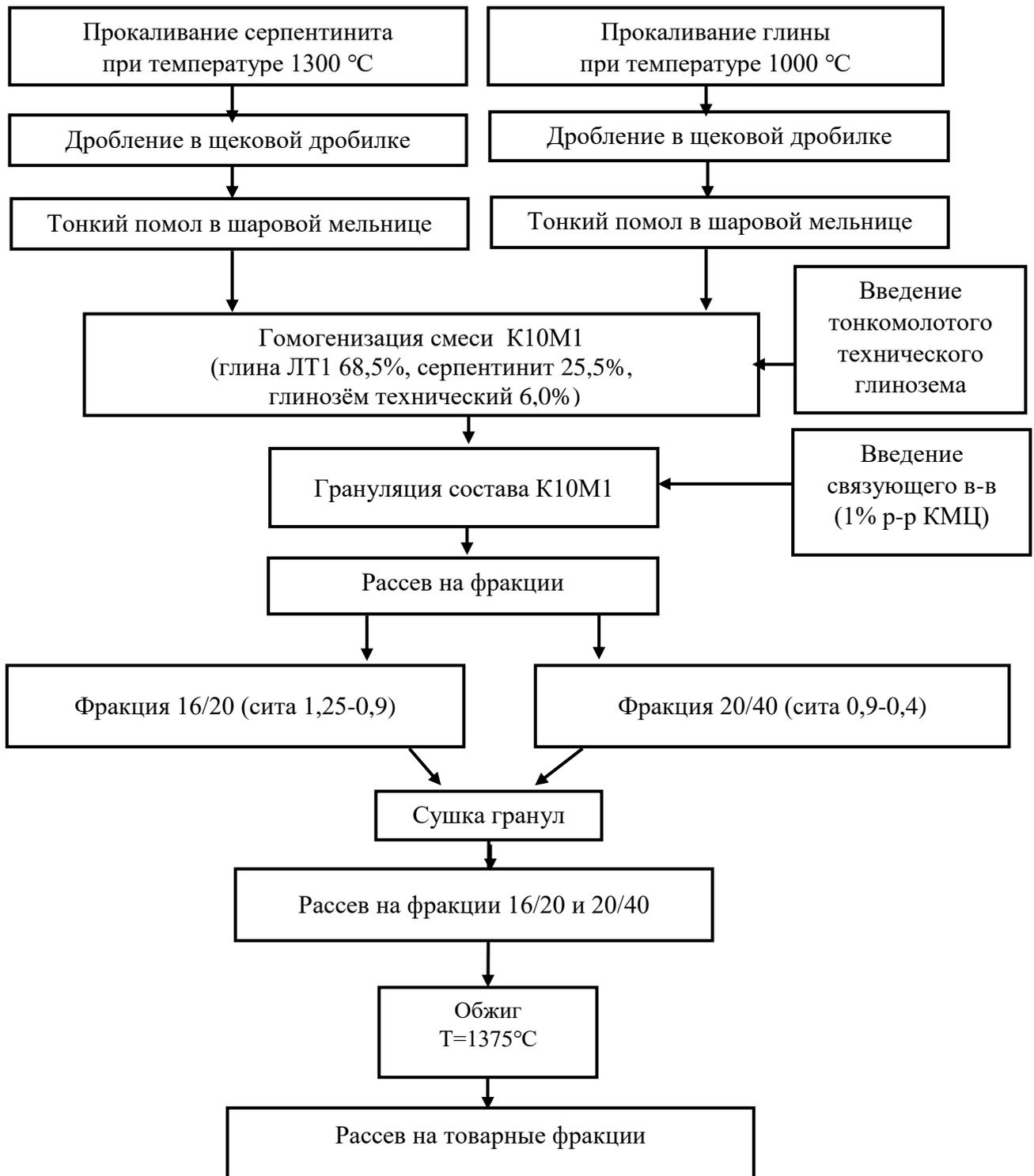


Рисунок 4.12 – Технологическая схема производства кордиеритового керамического пропанта состава К10М1

Полученные обожжённые гранулы фракций 16/20 и 20/40 подвергались испытаниям в испытательных лабораториях при действующем заводе согласно методикам, указанным в ГОСТ Р 54571-2023. Определялась насыпная масса,

прочность на сжатие при разрушающем давлении 34,5 МПа, сферичность и округлость гранул, а также растворимость в смеси кислот (таблица 4.15).

Таблица 4.15 – Характеристика физико-химических и физико-механические свойства кордиеритового керамического пропанта из композиции К10М1

Параметры получения и свойства пропанта	Результаты испытаний		ГОСТ Р54571-2023	
	Состав К10М1			
Состав шихты (%)				
Глина огнеупорная	68,5		-	
Сerpентинит	25,5			
Технический глинозем	6,0			
Свойства высушенного полуфабриката				
Фракция	16/20	20/40	-	
Прочность, г	140	90		
Насыпная плотность, г/см ³	1,01	0,91	-	
Свойства обожженного пропанта				
Содержание, %			не менее 8 не менее 50	
MgO	11,1			
SiO ₂	54,9			
Фракция	16/20	20/40	16/20	20/40
Температура обжига, °С	1375		-	
Насыпная плотность, г/см ³	1,23	1,20	не более 1,75	
Тип пропанта по насыпной плотности	легкий		средней плотности	
Сопротивление раздавливанию, %, при давлении 34,7 МПа (5000 psi)*	17,6	11,9	15	5
Растворимость в смеси кислот, не более	9,8	9,8	10	
Сферичность, у.е	0,8	0,7	0,7	
Округлость, у.е	0,7	0,7	0,7	

*требования API (American Petroleum Institute)- доля разрушенных гранул фракции 16/20 не более 25%, фракции 20/40 – не более 25 %.

При характеристике свойств полученного пропанта ориентировались на требования отечественного стандарта ГОСТ Р54571-2023 «Пропанты магнетитово- кварцевые», который разработан для пропантов средней плотности с насыпной массой до 1,75 г/см³. Сопоставительный анализ свидетельствует о том, что полученный пропант несколько уступает по краш-тесту требованиям указанного стандарта. Однако, необходимо отметить, что в данных исследованиях получен легкий пропант с насыпной плотностью до 1,20 - 1,25 г/см³, для которого

требования по прочностным свойствам пока не разработаны, но которого очень актуальна для современной добычи нефти методом ГРП.

Проведенные рентгеновские исследования (рисунок 4.15) свидетельствуют о кордиеритовом фазовом составе полученного керамического пропанта.

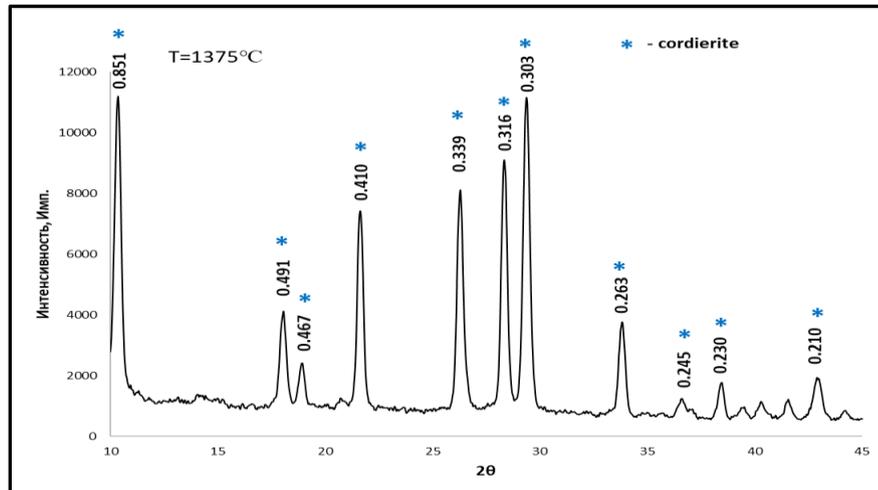


Рисунок 4.15 – Рентгенофазовая дифрактограмма кордиеритового пропанта (на основе состава K10M1) полученного при температуре обжига 1375°C

На микрофотографиях скола гранул пропанта состава K10M1, обожжённых при температуре 1375°C, при небольших увеличениях прослеживается формирование пористой структуры с округлыми порами, размером от 20 до 40 мкм.

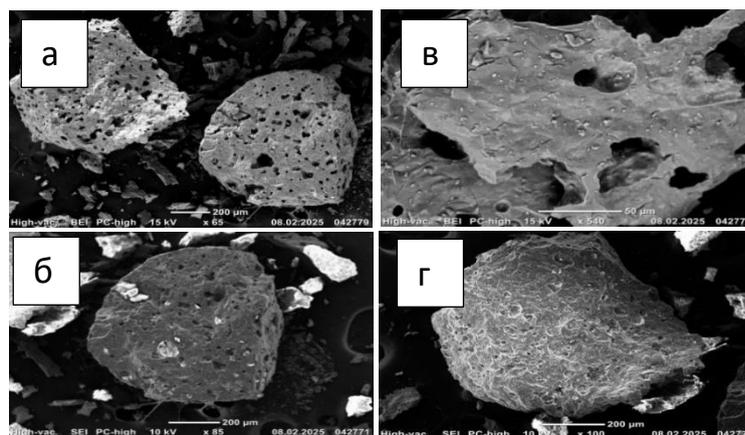


Рисунок 4.16 – Электронные микрофотографии скола гранул кордиеритового пропанта состава K10M1, полученных при температуре обжига 1375°C:

а – с увеличением $\times 65$, б – с увеличением $\times 85$, в – с увеличением $\times 540$,

г – с увеличением $\times 100$

Выводы по главе 4

1. Физико-механические свойства керамики из композиций муллитокордиеритового состава с использованием серпентинитового сырья определяются компонентным составом керамической массы (задаваемым соотношением между муллитом и кордиеритом), способом подготовки сырья и его температурой прокаливания, температурным режимом обжига образцов.

2. Функции кордиерита в составе композиций с муллитом при температуре обжига выше 1450°C осуществляют спекающее действие за счет собственного инконгруэнтного плавления. Выделившийся при разложении кордиерита муллит выполняет функции затравки в синтезе вторичного муллита, чему также способствует и второй продукт разложения кордиерита – реакционно-активный расплав, который, облегчая перемещения частиц, создает условия для их более тесного контакта, тем самым благоприятствует протеканию диффузионных процессов.

3. Формирование стекловидной фазы кордиеритового состава в образцах на основе композиций муллитокордиеритовой природы, обожженных при температуре 1450-1500°C, обеспечивает получение плотноспеченного керамического материала муллитового состава (с содержанием муллита 65-75 %) с водопоглощением 0 – 6% и прочностью при сжатии 170 -193 МПа. При температуре 1400-1450 °C формируется *пористая* муллитокордиеритовая керамика (с содержанием муллита 47-80 %, кордиерита 16-25%) с водопоглощением 13 – 25 % и прочностью на сжатие 25 – 80 МПа.

4. Композиции, проектируемые с преобладанием кордиерита над муллитом, перспективны для получения поликристаллической кордиерито-муллитовой керамики (с содержанием кордиерита 30 – 60 %, муллита 0 – 30 %) плотноспеченной с водопоглощением 0 – 4 % и прочностью на сжатие 125 -235 МПа при температуре обжига 1350-1400°C и пористой с водопоглощением 12 - 20% и прочностью на сжатие 60 – 120 МПа при температуре 1250 – 1350 °C.

5. Плотная керамика кордиерито-муллитового состава перспективна для использования в качестве огневого припаса с температурой службы до

1300°C (плиты, полки (лещадки), стойки и др.), а муллитового состава – как огнеупорный материал с температурой службы 1400 -1450°C. Пористая керамика обоих типов разработанных керамических материалов перспективна для использования в качестве пористой керамики для очистки горячих газов, а также как носителей катализаторов.

б. Использование кордиерито-муллитовой смеси на основе огнеупорной глины и серпентинита с подшихтовкой глинозема технического (с MgO/Al_2O_3 равным 0,40, и Al_2O_3/SiO_2 равным 0,52) обеспечивает получение при температуре обжига 1375°C легковесного пропанта кордиеритового состава с насыпной плотностью до 1,23 г/см³ и прочностью на сжатие до 34,5 МПа.

ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С АНОРТИТОВОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Интенсивное развитие производства современных керамических материалов, расширение их номенклатуры и ужесточение требований к их эксплуатационным свойствам сопровождается активным потреблением высококачественного природного сырья, приводя к постепенному истощению его месторождений. Возникает необходимость расширения сырьевой базы, поиска замены традиционного сырья на новое природное и техногенное сырье.

Среди техногенных отходов особое место занимают шлаки различных металлургических производств. Металлургический шлак является побочным продуктом переработки железа в сталь в конвертерной печи или плавки лома для получения стали в электродуговой печи. Отвалы металлошлаков занимают большие площади и приводят к множеству серьезных экологических проблем. В связи с этим серьезную озабоченность вызывает поиск эффективного способа переработки стальных шлаков.

Как было выявлено ранее, использование металлургического шлака для получения керамических материалов возможно только при условии нейтрализации разрушающего действия двухкальциевого силиката, образующегося в стальном шлаке при температуре обжига выше 1000°C . Это возможно за счет химического связывания двухкальциевого силиката в другие кальцийсодержащие минералы, безопасные с точки зрения целостности формованных образцов, такие как анортит, волластонит, геленит и другие минералы, не обладающие полиморфизмом.

Из минералов кальций-алюмо-силикатного состава (геленита, анортита и др.) особое значение для получения керамики различного назначения имеет анортит.

Анортитовая керамика характеризуется относительно низкими температурами синтеза основных кристаллических фаз из природного и синтетического сырья (в интервале 900 – 1350°C) по сравнению с муллитовой керамикой.

В большинстве исследований, касающихся производства анортитовой керамики, до сих пор в качестве сырья выбирались каолин, кальцит и кварц. Минеральное сырье уже довольно давно широко используется для более или менее сложных исходных составов керамики в широком диапазоне возможных применений.

Невысокие температуры синтеза фаз и их перспективные физико-механические свойства обосновывают актуальность исследования закономерностей процессов синтеза анортитовых керамических материалов с использованием техногенного сырья для производства высокоплотной керамики.

Исследование возможности применения металлургического шлака в керамических технологиях проводилось в двух направлениях:

- в композициях шлака с природным алюмосиликатным сырьем - огнеупорной глиной каолинитового состава,
- в композициях шлака с техногенным алюмосиликатным сырьем - золо-содержащим сырьем.

5.1 Получение керамического материала на основе композиций

«металлургический шлак – огнеупорная глина»

В качестве алюмосиликатного сырья для синтеза анортита использовалось глинистое сырье Латненского месторождения Воронежской области, характеристика которого приведена в главе 2, а его поведение при нагревании – в главе 3.

5.1.1 Обоснование состава композиций «огнеупорная глина – металлургический шлак»

Для прогнозирования процессов, происходящих при нагревании композиций металлургический шлак: огнеупорная глина в соотношении (%): 100:0; 90:10, 80:20 ...10:90 соответственно, на первом этапе проводился теоретический анализ поведения исследуемых композиций в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Выбор

данной системы определялся химическим составом исходных сырьевых компонентов.

С этой целью первоначально проводился расчет химических составов керамических масс (таблица 5.1), затем многокомпонентные химические составы исследуемых композиций пересчитывались на выбранный 3^x компонентный состав, точки составов наносились на выбранную тройную диаграмму состояния (рисунок 5.1), после чего анализировалось их поведение при нагревании (охлаждении) в системе CaO-Al₂O₃-SiO₂ с построением кривых плавкостей (рисунок 5.2) и определения оптимальных температурных параметров обжига образцов из этих композиций.

Рассчитанные химические составы изученных составов свидетельствуют о том, что в составах на глинистой основе с добавкой металлургического шлака увеличение содержания шлака от 10 до 50 % вызывает почти в 3-4 раза увеличение содержания алюминия CaO (с 5 до 19%) и Fe₂O₃ (с 3,7 до 12%) при одновременном снижении содержания оксида алюминия и кремнезема. Поэтому для оценки влияния этих оксидов на процессы формирования кальцийсодержащих кристаллических фаз и образования расплава при обжиге смесей огнеупорной глины со металлургическим шлаком было предложено использовать модули – кальций-силикатный (CaO/SiO₂), алюмосиликатный (Al₂O₃/SiO₂) и железо–глиноземистый (Fe₂O₃/Al₂O₃).

Таблица 5.1 – Химический состав керамических масс на основе огнеупорной глины и металлургического шлака

Шифр состава	Содержание оксидов, %									Модули		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO/SiO ₂	Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /SiO ₂
анортит	43,6	36,7	-	-	-	20,14	-	-	-	0,46	-	0,84
геленит	43,6	37,2	-	-	-	40,9	-	-	-	0,94	-	1,7
<i>Огнеупорная глина – основа, шлак – добавка</i>												
Г ₁₀₀ Ш ₀	57,95	35,50	1,68	1,98	-	1,48	0,77	0,44	0,20	-	0,05	0,61
Г ₉₀ Ш ₁₀	53,99	32,76	3,74	1,85	0,49	5,00	1,53	0,41	0,23	0,09	0,11	0,60
Г ₈₀ Ш ₂₀	50,03	30,02	5,80	1,72	0,98	8,52	2,29	0,37	0,26	0,17	0,19	0,59
Г ₇₀ Ш ₃₀	46,06	27,28	7,86	1,60	1,47	12,05	3,05	0,34	0,30	0,26	0,29	0,58
Г ₆₀ Ш ₄₀	42,10	24,54	9,92	1,47	1,96	15,57	3,81	0,30	0,33	0,37	0,40	0,57
Г ₅₀ Ш ₅₀	38,14	21,80	11,98	1,34	2,45	19,09	4,58	0,27	0,36	0,50	0,55	0,61
<i>Металлургический шлак – основа, глина – добавка</i>												
Ш ₁₀₀ Г ₀	18,33	8,10	22,28	0,70	4,90	36,70	8,38	0,09	0,52	2,0	2,75	0,44
Ш ₉₀ Г ₁₀	22,29	10,84	20,22	0,83	4,41	33,18	7,62	0,13	0,49	1,49	1,87	0,49
Ш ₈₀ Г ₂₀	26,25	13,58	18,16	0,96	3,92	29,66	6,86	0,16	0,46	1,13	1,34	0,52
Ш ₇₀ Г ₃₀	30,22	16,32	16,10	1,08	3,43	26,13	6,10	0,20	0,42	0,86	0,97	0,54
Ш ₆₀ Г ₄₀	34,18	19,06	14,04	1,21	2,94	22,61	5,34	0,23	0,39	0,66	0,74	0,56

В случае составов, в которых основой служит металлургический шлак, а добавкой — глина, при увеличении содержания глины с 10 до 40 % почти вдвое увеличивается содержание алюминия Al_2O_3 (с 10,8 до 21,8 %), а содержание оксида кальция и оксида железа уменьшаются в 2 раза (CaO с 33 до 22,6% и Fe_2O_3 с 20 до 14%).

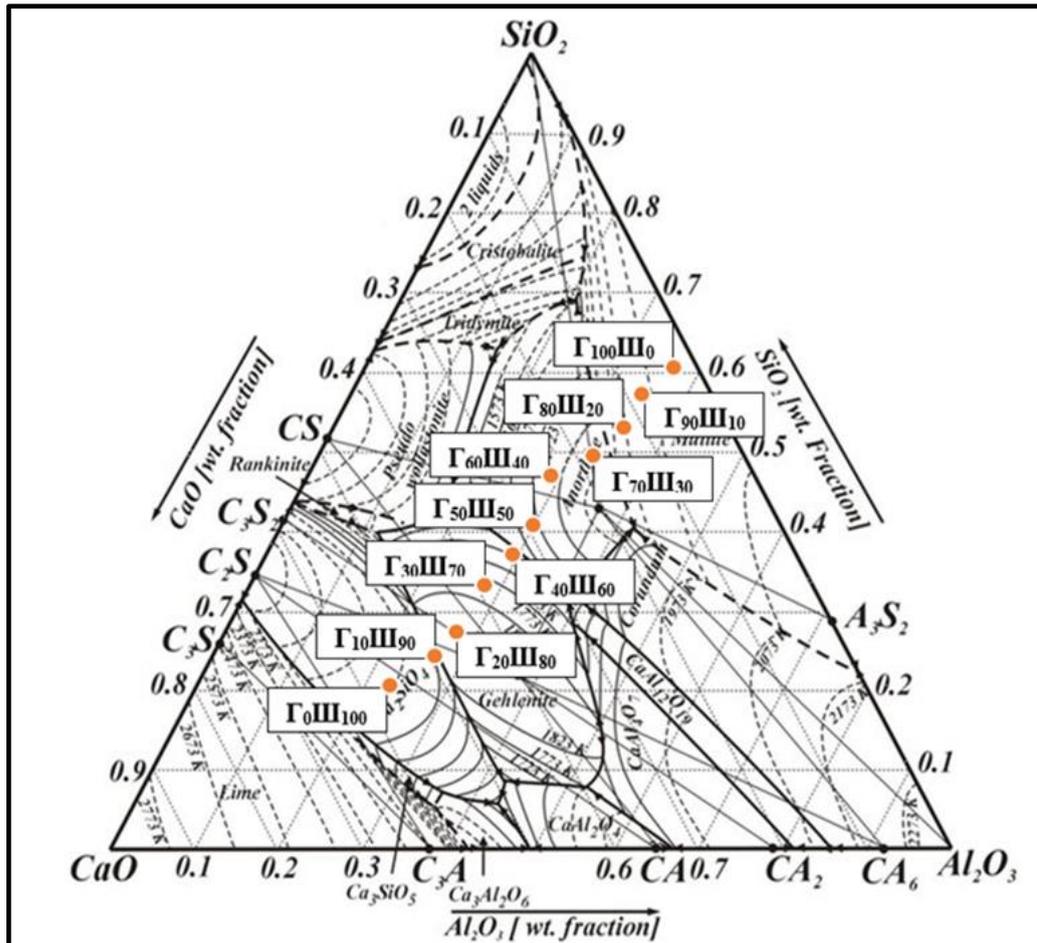


Рисунок 5.1 – Области расположения исследуемых составов глины со металлургическим шлаком на диаграмме состояния системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2$

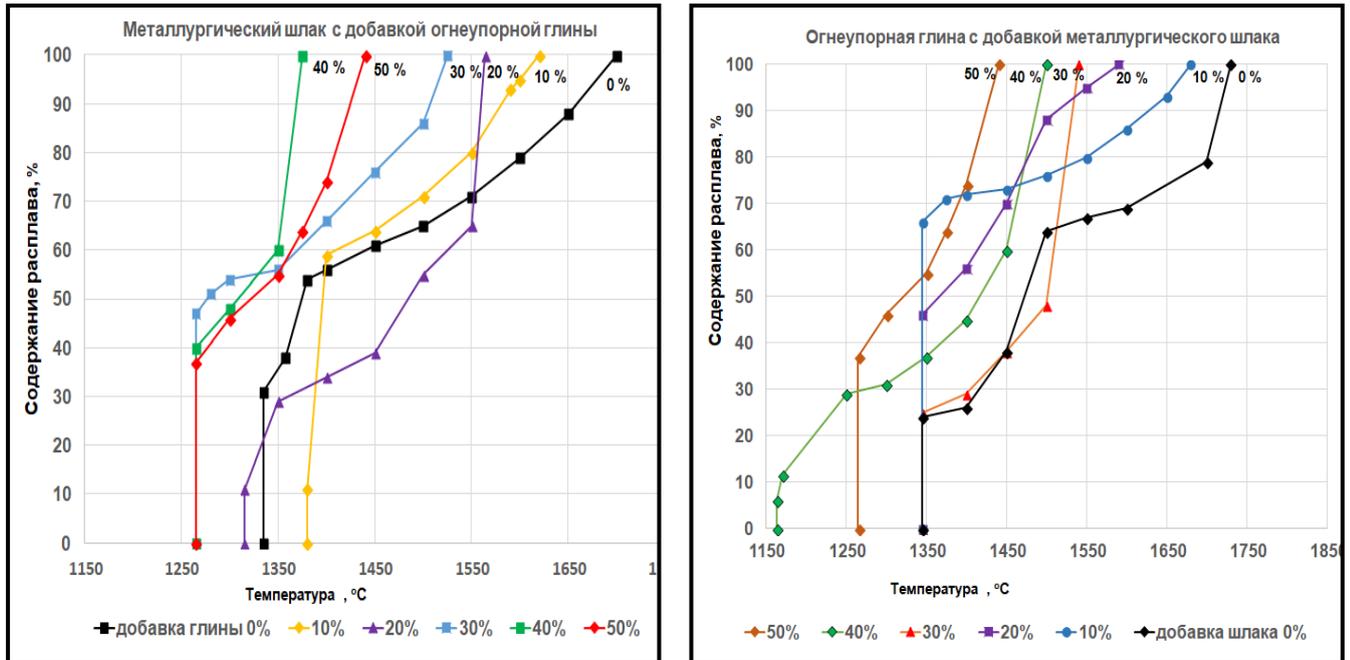


Рисунок 5.2 – Кривые плавкости композиций системы «металлургический шлак – огнеупорная глина»

Таблица 5.2 – Характеристика исследуемых композиций в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Шифр состава	Добавка, %	Содержание оксидов, %			Характеристика эвтектики (содержание, %)				Температура полного плавления (°C)
		CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	температура (°C)	расплав	кристаллическая фаза		
							содержание	доминирующая фаза	
Огнеупорная глина – основа, шлак – добавка									
Г ₁₀₀ Ш ₀	0	3,03	36,94	60,03	1345	24	76	муллит	1730
Г ₉₀ Ш ₁₀	10	8,10	35,68	56,22	1345	66	34		1680
Г ₈₀ Ш ₂₀	20	13,22	34,22	52,37	1345	46	54		1590
Г ₇₀ Ш ₃₀	30	18,41	33,12	48,47	1345	25	75	анортит	1540
Г ₆₀ Ш ₄₀	40	23,63	31,82	44,55	1163	6	94		1500
Г ₅₀ Ш ₅₀	50	29,14	30,42	40,44	1265	37	63		1440
Металлургический шлак – основа, глина – добавка									
Ш ₁₀₀ Г ₀	0	56,22	23,70	20,08	1335	31	69	двухкальциевый силикат	1700
Ш ₉₀ Г ₁₀	10	50,64	25,11	24,25	1380	11	89	геленит	1620
Ш ₈₀ Г ₂₀	20	45,13	26,48	28,39	1315	11	89		1564
Ш ₇₀ Г ₃₀	30	39,66	27,84	32,50	1265	47	53		1525
Ш ₆₀ Г ₄₀	40	34,27	29,18	36,55	1265	40	60	анортит	1375

Характеристики образующихся расплавов (таблица 5.2) указывают на то, что теоретически поведение при нагревании как металлургического шлака, так и огнеупорной латненской глины в исходном состоянии очень похоже. В частности, температура появления эвтектического расплава в шлаке при нагревании составляет 1335°C в количестве 31%, а глины – при 1345°C в количестве 24%. Шлак полностью расплавится при 1700°C , а огнеупорная глина – при 1730°C .

Таким образом, теоретически выявлено, что во всех смесях «огнеупорная глина – металлургический шлак», в которых основным компонентом является глина, добавки металлургического шлака в количестве 10 – 50 % (смеси $\Gamma_{90}\text{Ш}_{10}$ – $\Gamma_{50}\text{Ш}_{50}$) активируют процесс спекания огнеупорной глины за счет флюсующего действия оксида железа, введенного со металлургическим шлаком (табл. 5), с образованием керамических материалов преимущественно муллитового (с 10 - 20 % шлака) и анортитового (30 - 50 % шлака) составов.

В композициях «металлургический шлак – огнеупорная глина», основой которых является металлургический шлак, применение добавок огнеупорной глины в количестве 10 – 40 % (смеси $\text{Ш}_{90}\Gamma_{10}$ – $\text{Ш}_{60}\Gamma_{40}$) позволит снизить не только температуру появления эвтектических расплавов от 1335°C (без добавок) до 1265°C (с добавкой глины 30-50%), а также температуру полного плавления этих смесей от 1700 до 1375°C , переводя их в категорию тугоплавких (с 10- 30% огнеупорной глины) и легкоплавких (с 40% огнеупорной глины) керамических материалов геленит-анортитового состава.

5.1.2 Исследование процесса получения керамики из композиций системы «огнеупорная глина - металлургический шлак»

Известно, что получение анортита возможно, как кристаллизацией из расплавов, так и твердофазным синтезом в смесях кальцийсодержащего сырья с алюмосиликатным сырьем.

В данной работе ориентировались на синтез анортита в смесях металлургического шлака (кальцийсодержащий компонент), в процессе термообработки которого синтезируется вредный для керамики двухкальциевый силикат

$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, и огнеупорной глины (алюмосиликатный компонент) по реакции (5.1):



Подготовка керамических масс заключалась в тонком измельчении металлургического шлака в шаровой мельнице до полного прохода через сито 0063. Глина латненская предварительно прокаливалась при температуре полной дегидратации каолинита (650°C), после чего, как и шлак, тонко измельчалась в шаровой мельнице до размеров менее 0,063 мм.

Тонкомолотые шлак и глина дозировались в соотношении от 90:10 до 10:90 и тщательно гомогенизировались.

Образцы в виде таблеток и цилиндров формовались методом полусухого прессования под давлением 20 МПа. Для улучшения прессовочных свойств керамической массы, шихта увлажнялась раствором органической связки. В качестве связующего использовался 1%-ный раствор карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ).

Исследования процесса спекания образцов из исследуемых композиций проводилось в температурном интервале $1050\text{--}1200^\circ\text{C}$ с шагом 50°C .

Характер спекания изучался по степени уплотнения обожженных образцов, характеризующейся такими физическими свойствами, как водопоглощение, огневая усадка и прочность на сжатие.

Внешний вид обожженных образцов приведен на рисунке 5.3, а результаты определения физико-механических свойств в таблице 5.3 и на рисунке 5.4.



Рисунок 5.3 – Внешний вид обожженных образцов полусухого прессования из смесей металлургического шлака с огнеупорной глиной

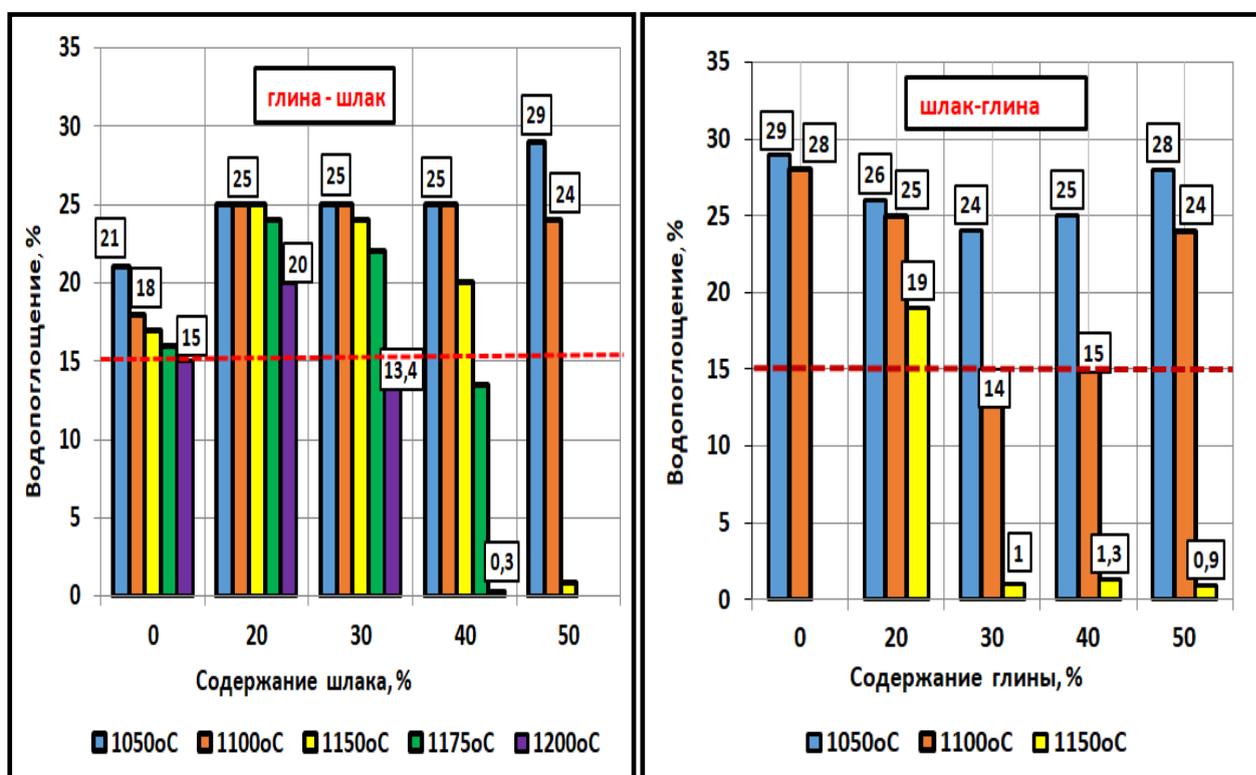


Рисунок 5.4 – Гистограммы изменения водопоглощения образцов полусухого прессования из композиций «металлургический шлак – огнеупорная глина», обожженных при 1050 – 1150 °С

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что повышение температуры обжига с 1050 до 1200 °С образцов полусухого прессования из *огнеупорной глины* без добавок исследуемого шлака сопровождается их спеканием со снижением величины водопоглощения с 21 до 15% и обеспечением прочности на сжатие до 55 МПа при 1200°С.

Увеличение содержания добавки металлургического шлака до 30 % обеспечивает спекание образцов при температуре 1200°С с плотностью (по водопоглощению), сравнимой с плотностью глинистых образцов без добавки (13,4 и 15 % соответственно), но с почти в 2 раза большей прочностью на сжатие (97 МПа и 55 МПа соответственно). Дальнейшее увеличение количества добавки металлургического шлака с 30 до 40–50 % приводит к резкой активизации процесса спекания образцов, обеспечивающего плотноспеченное состояние (с водопоглощением менее 1 %) при 1150 °С (с добавкой 50 % металлургического шлака) и при температуре 1200°С (с добавкой 40 % металлургического шлака).

В случае композиций металлургического шлака с добавками тугоплавкой глины, как и прогнозировалось теоретически, добавки глины во всем диапазоне применяемых содержаний (от 20 до 40 %) и применяемых температур обжига (1050–1150°С) не только устраняют явление самопроизвольного разрушения образцов из исходного металлургического шлака (за счет синтеза при обжиге двухкальциевого силиката), но и оказывают спекающе-упрочняющее действие, обеспечивающее образование плотно спеченных структур с водопоглощением менее 1 % (рисунок 5.4) и прочностью на сжатие от 26 до 56 МПа уже при 1150°С. Однако при относительно хорошей прочности все эти образцы из сталешлаковых композиций с добавками глины деформируются при 1150 °С в виде проседания центра образца со стороны основания, контактирующей с подложкой при обжиге.

Объяснение этим изменениям следует искать в изучении физико-химических процессов, происходящих при обжиге этих составов.

Рентгеновский метод позволил оценить изменения основных минералов огнеупорной глины с добавкой металлургического шлака (рисунок 5.5) и сталеплавильного шлака с добавкой огнеупорной глины (рис. 5.6) в интервале температур нагрева 1050–1150°С.

В случае составов, в которых основой является огнеупорная глина, а в качестве добавки используется металлургический шлак, установлено, что даже при минимальном содержании металлургического шлака (20 мас. %), начиная с 1050°С, помимо рефлексов кварца (примеси в глине), кристобалита и муллита (образующихся при термической диссоциации каолинита) фиксируется также наличие рефлексов анортита.

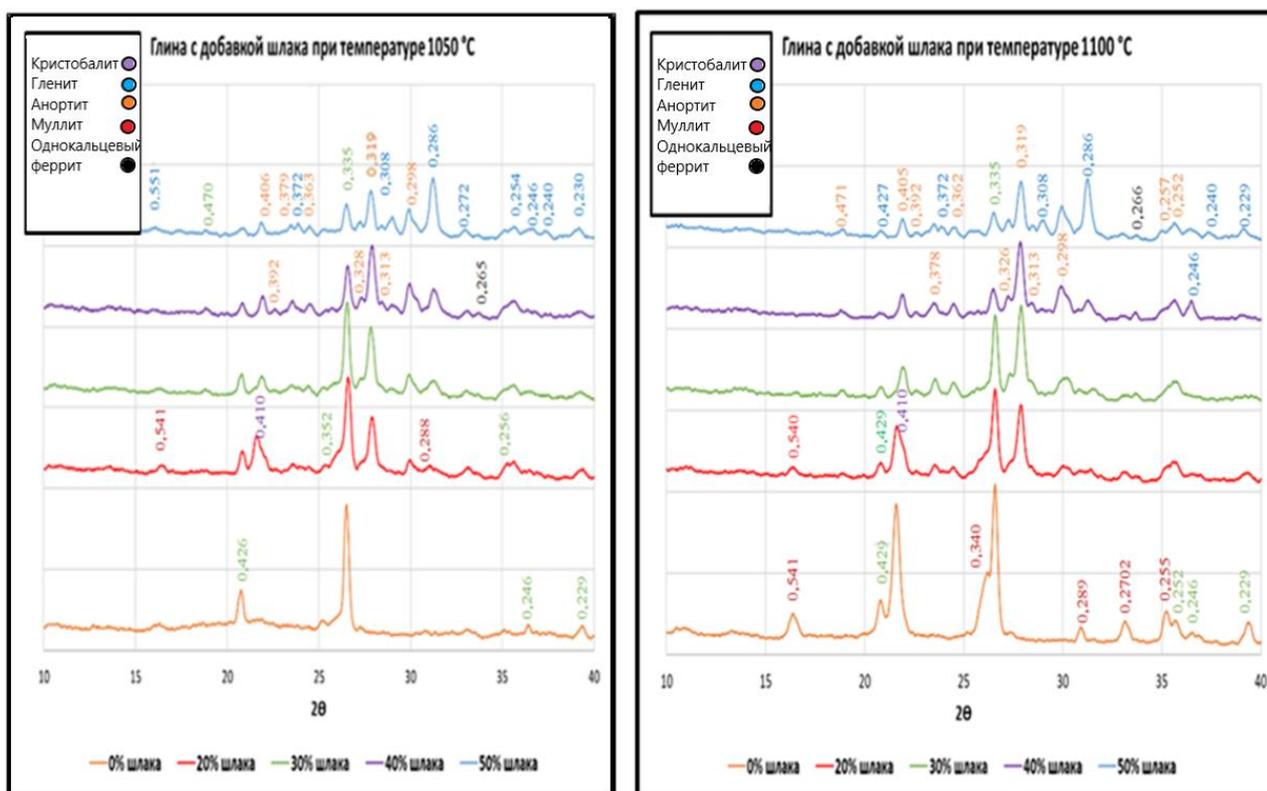


Рисунок 5.5 – Рентгеновские дифрактограммы композиций глины с добавками металлургического шлака, обожженных при температурах 1050 - 1100°С

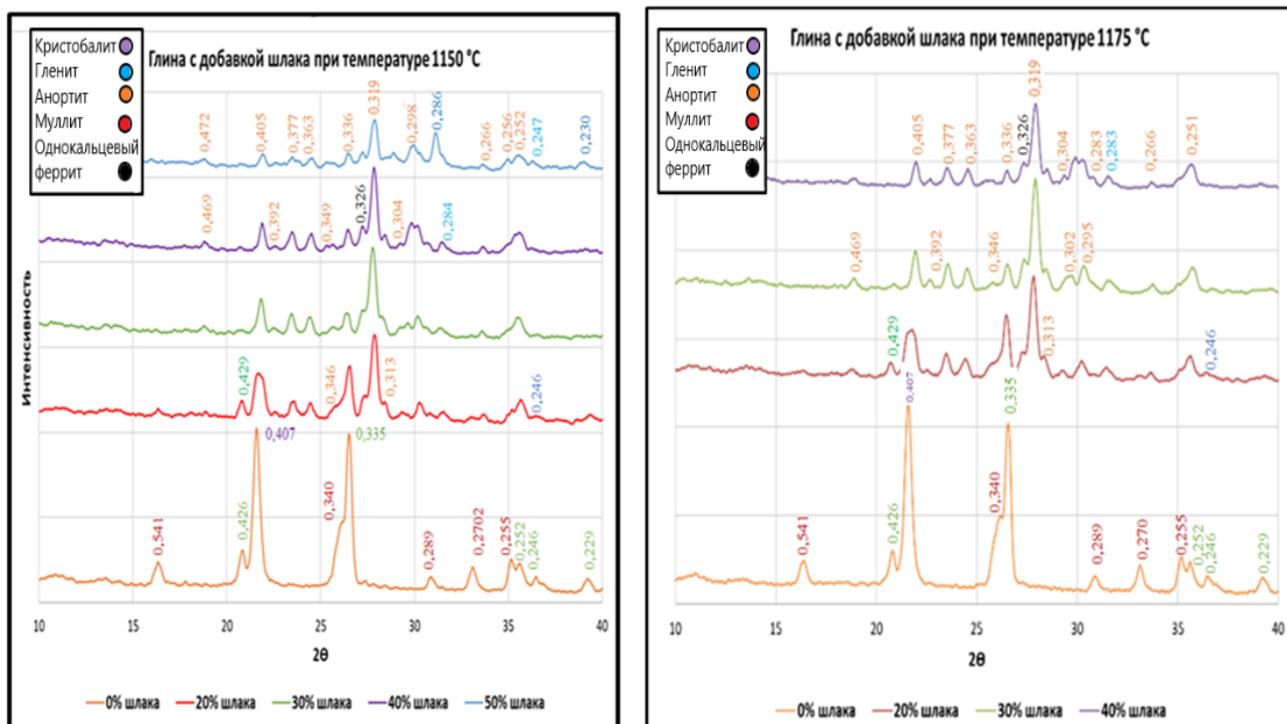
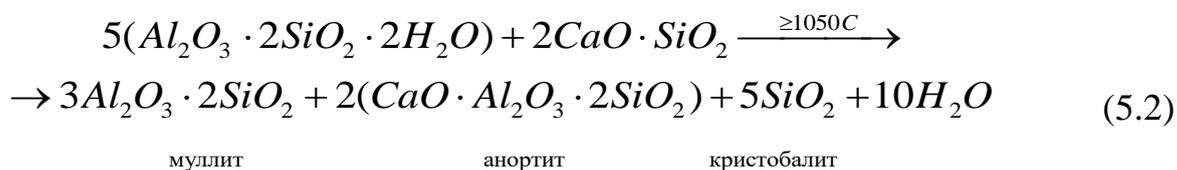
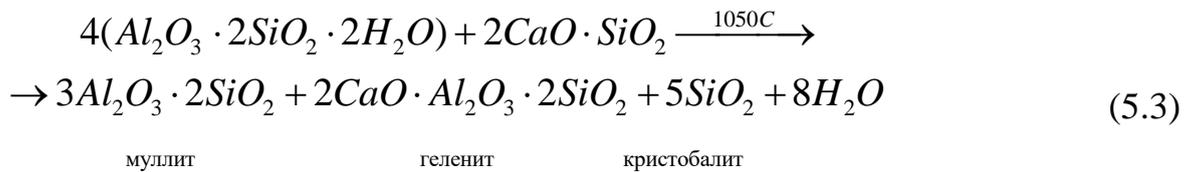


Рисунок 5.6 – Рентгеновские дифрактограммы композиций огнеупорной глины с добавками металлургического шлака, обожженных при температурах 1150 – 1175 °С

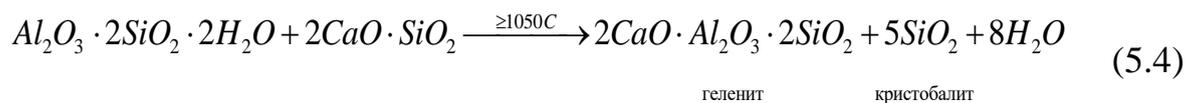
Сохранение целостности формованных образцов из всех изученных смесей огнеупорной глины с добавками металлургического шлака, а также отсутствие рефлексов двухкальциевого силиката на рентгенограммах свидетельствует о том, что образование анортита происходит за счет реакции между каолинитом и двухкальциевым силикатом:



При температуре обжига образцов 1050 °С увеличение содержания металлургического шлака до 30 % сопровождается уменьшением интенсивности рефлексов кварца, кристобалита (за счет присутствия в смеси глины в качестве основного компонента), увеличением рефлексов анортита и появлением рефлексов геленита:



При дальнейшем увеличении содержания вносимого металлургического шлака в огнеупорную глину до 40–50 % рефлексы муллита исчезают, увеличивается интенсивность рефлексов геленита, что приводит к изменению соотношения интенсивностей рефлексов анортита и геленита в пользу геленита:



Повышение температуры обжига образцов с 1050 до 1100°C и 1150°C практически не меняет последовательность процессов фазообразования в композициях «огнеупорная глина — металлургический шлак». И только при температуре 1175–1200°C, когда в шихте содержится металлургический шлак в количестве 30–40% в смеси с огнеупорной глиной, образуется керамика практически анортитового состава.

В композициях «металлургический шлак – огнеупорная глина» при всех применяемых температурах нагрева (от 1050 до 1150 °C) с добавкой к шлаку огнеупорной глины в количестве 20–30 % (рисунок 5.7) первой синтезированной фазой является геленит, образующийся по реакции (5.3), и интенсивность рефлексов которых возрастает с повышением температуры до 1150 °C ($d = 0,371; 0,308; 0,286$ нм и др).

Увеличение содержания добавки глины от 30% до 40% вызывает синтез второй кристаллической фазы – анортита ($d=0,319; 0,298$ нм и др.) во всем интервале применяемых температур обжига. При дальнейшем повышении содержания добавке глины до 50% усиливаются рефлексы анортита и уменьшается интенсивность рефлексов геленита, особенно при 1150°C.

Таким образом, при добавке глины к шлаку в количестве 20-30% при температурах 1050 – 1150 °C образуется геленитовая керамика, при добавках глины 40-50% образуется керамика анортито-геленитового состава.

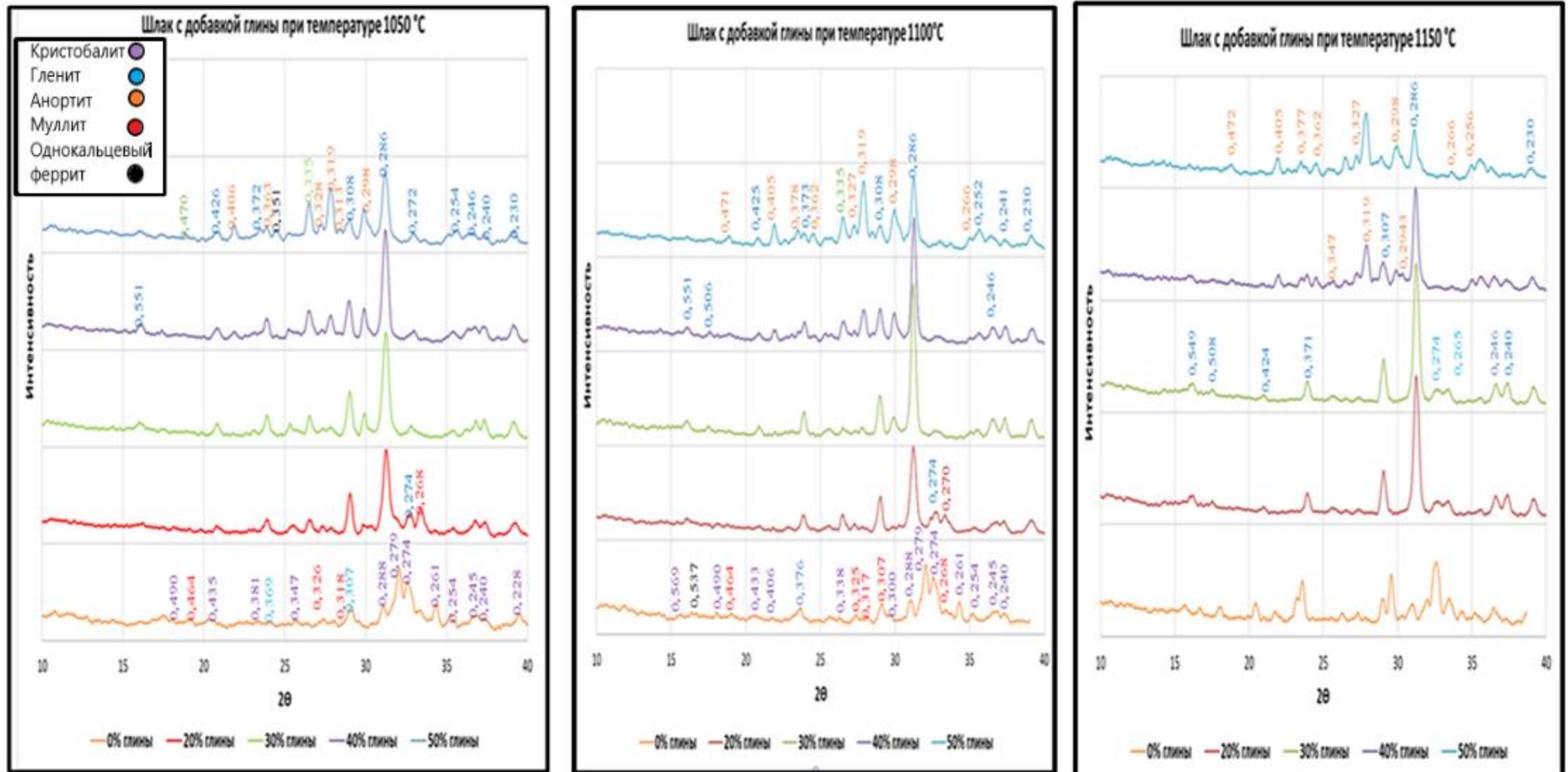


Рисунок 5.7 – Рентгеновские дифрактограммы смесей шлака с добавкой огнеупорной глины, обожженных при температурах 1050 – 1150°С

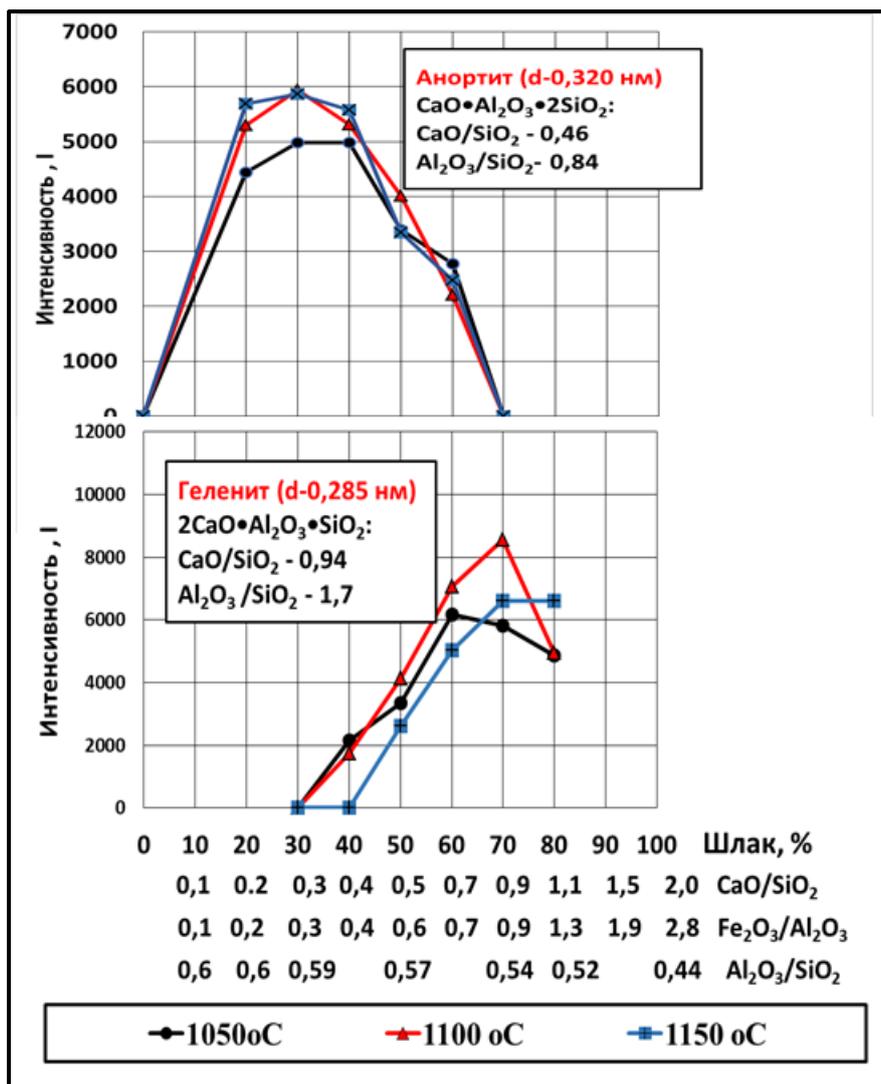


Рисунок 5.8– Влияние состава и температуры обжига на интенсивность рефлексов анортита и геленита в исследуемых композициях огнеупорной глины со металлургическим шлаком

Полученные результаты позволяют выработать критерии выбора составов сырьевых смесей на основе огнеупорных глин и кальций-железосодержащих металлургических шлаков (рисунок 5.8) для получения керамических материалов с кальций-силикатными кристаллическими фазами, к которым относятся модульные показатели химического состава смесей и температуры синтеза кристаллических фаз (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Влияние химического состава сырьевых смесей на основе композиций огнеупорных глин с кальций-силикатными металлургическими шлаками и температуры синтеза на процесс фазообразования

Модули	Кристаллическая фаза		
	анортит	анортит-геленит	геленит
температура синтеза, °С	1050		
CaO/SiO ₂	0,1 - 0,3	0,4 – 0,7	0,9 - 1,1
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	0,1 - 0,3	0,4 - 0,7	0,9 – 1,3
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	0,6	0,57	0,52 – 0,54

Проведенные исследования позволяют определиться с оптимальными составами и технологическими режимами получения керамики на основе исследуемого сырья (таблица 5.4).

Таблица 5.4 – Рекомендуемые составы композиций, технологические параметры и свойства керамики на основе смесей огнеупорной глины с металлургическим шлаком

Шифр состава	Компонентный состав, %		Температура обжиг, °С	Свойства обожженного керамического материала			Вид кристаллической фазы	Внешний вид
	глина	шлак		усадка, %	водопоглощение, %	прочность на сжатие, МПа		
<i>из огнеупорной глины без добавок</i>								
Г ₁₀₀ Ш ₀	100	0	1200	10,6	14,2	55,8	муллит	
<i>с добавкой шлака</i>								
Г ₇₀ Ш ₃₀	70	30	1200	8,9	13,4	97,2	анортит	
Г ₆₀ Ш ₄₀	60	40	1175	8,0	6,3	205,9	анортит	
			1200	13,0	2,8	215,5		

Таким образом, композиции огнеупорной глины с добавками металлургического шлака от 30 до 40 % при температуре обжига 1175 -1200°C образуют керамические структуры с прочностью на сжатие в 1,7 -2,8 раза превышающей прочность образцов из глины без добавки (97 -215 МПа и 56 МПа соответственно).

Электронная микроскопия позволила оценить структуру обожженных образцов (рисунки 5.9 - 5.11).

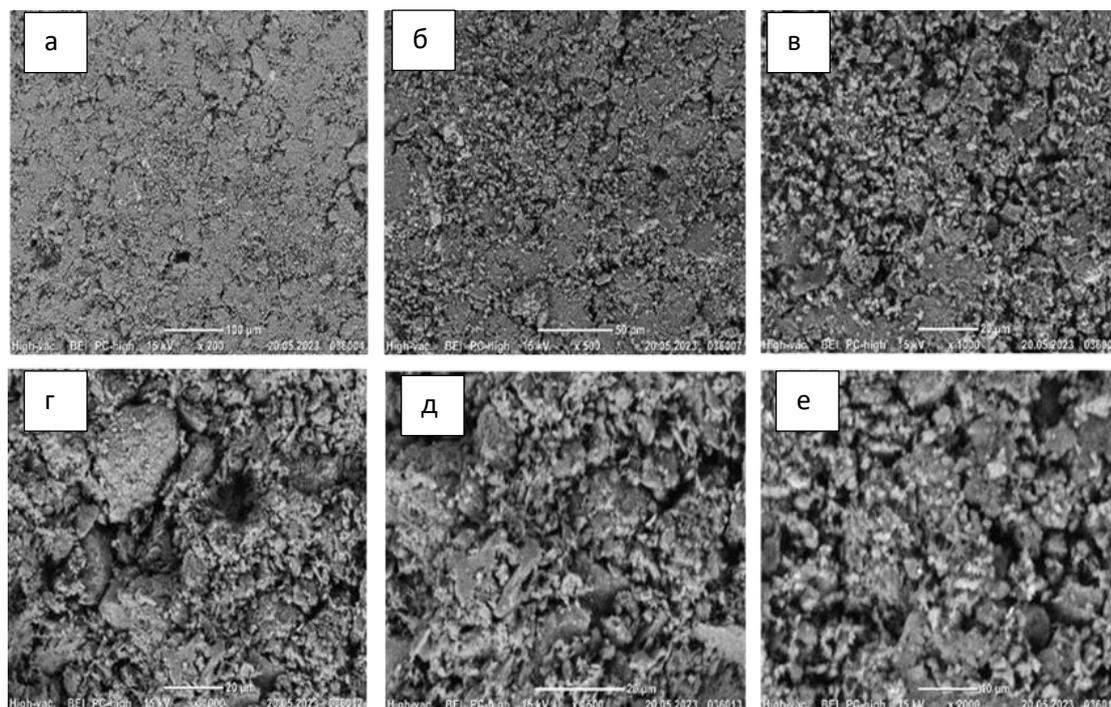


Рисунок 5.9– Электронные микроснимки скола образцов полусухого прессования из глины без добавок (состав $\Gamma_{100}\text{Ш}_0$), обожжённых при 1200 °С:
а – с увеличением $\times 200$, б – с увеличением $\times 500$, в – с увеличением $\times 1000$,
г – с увеличением $\times 1500$, д – с увеличением $\times 1500$, е – с увеличением $\times 2000$

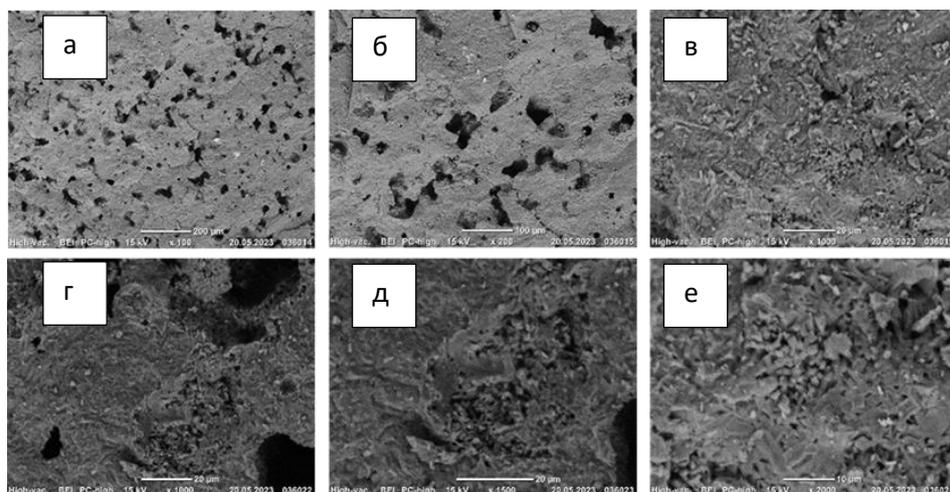


Рисунок 5.10– Электронные микроснимки скола образцов полусухого прессования из смеси глины с добавкой металлургического шлака 40% (состав

$G_{60}Ш_{40}$), обожжённых при 1200 °С:

а – с увеличением $\times 100$, б – с увеличением $\times 200$, в – с увеличением $\times 1000$,

г – с увеличением $\times 1000$, а – с увеличением $\times 1500$, а – с увеличением $\times 2000$

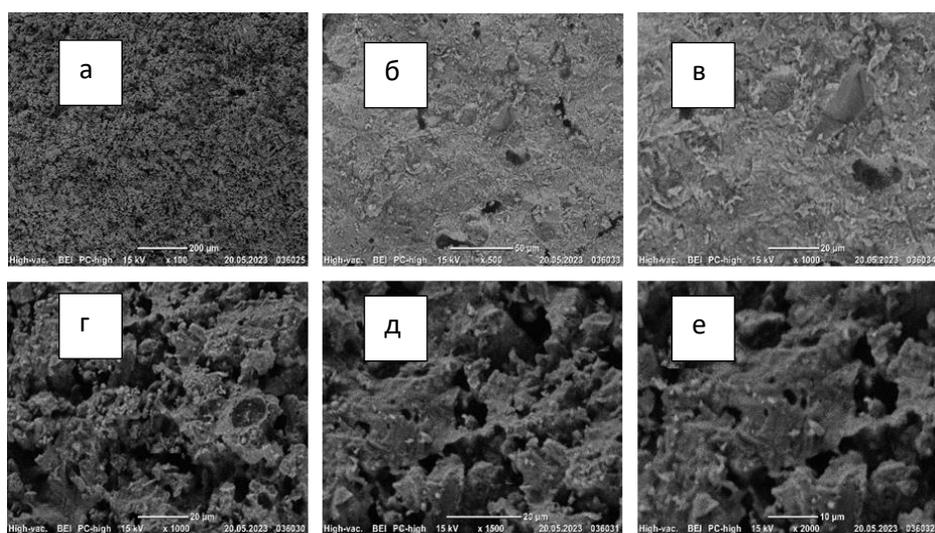


Рисунок 5.11– Электронные микроснимки скола образцов полусухого прессования из смеси металлургического шлака с добавкой 40% глины (состав

$Ш_{60}Г_{40}$), обожжённых при 1150 °С:

а – с увеличением $\times 100$, б – с увеличением $\times 500$, в – с увеличением $\times 1000$,

г – с увеличением $\times 1000$, а – с увеличением $\times 1500$, а – с увеличением $\times 2000$

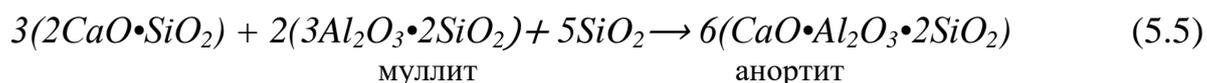
В частности, электронно-микроскопические снимки скола образцов полусухого прессования из латненской каолиновой глины без добавок шлака

Г₁₀₀Ш₀, обожженных при 1200°C (рисунок 5.9), а также образцов из смеси исследуемого шлака с добавкой 40% латненской глины Ш₆₀Г₄₀, обожженных при 1150°C (рисунок 5.10) показывают, что образцы в обоих случаях представляют собой рыхлоспекшийся материал, микроструктура которых представлена отдельными мелкопористыми агрегатами, отделенными друг от друга глубокими извилистыми порами.

Введение в состав латненской глины добавки шлака в количестве 40% (состав Г₆₀Ш₄₀) активизирует процесс жидкофазного спекания образцов, что приводит к образованию монолитной структуры с разобщенными внутренними порами, по форме, приближающейся к сферической, диаметром до 20-25 мкм (рисунок 5.11).

5.2. Получение керамического материала на основе композиций «металлургический шлак – зола-унос»

В данной работе ориентировались на твердофазный синтез анортита в смесях металлургического шлака (кальцийсодержащий компонент), в процессе термообработки которого синтезируется вредный для керамики двухкальциевый силикат 2CaO•SiO₂, с муллитом и кремнеземом из золы-уноса (алюмосиликатный компонент) по реакции:



Подготовка керамических масс заключалась в тонком измельчении металлургического шлака в шаровой мельнице до полного прохода через сито 0063. Зола-унос, как и шлак, тонко измельчалась в шаровой мельнице до размеров менее 0,063 мм.

Тонкомолотые шлак и зола дозировались в соотношении от 90: 10 до 10 : 90 и тщательно гомогенизировались.

Образцы в виде таблеток и цилиндров формовались методом полусухого прессования под давлением 20 МПа. Для улучшения прессовочных свойств ке-

рамической массы, шихта увлажнялась раствором органической связки. В качестве связующего использовался 1%-ный раствор карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ).

Исследования процесса спекания образцов из исследуемых композиций проводилось в температурном интервале 1000-1200 °С с шагом 50 °С.

5.2.1. Теоретическое обоснование выбора исследуемых композиций «зола-унос– металлургический шлак»

Для прогнозирования процессов, происходящих при нагревании композиций металлургический шлак: зола-унос на первом этапе проводился теоретический анализ поведения исследуемых композиций в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Выбор данной системы определялся химическим составом исходных сырьевых компонентов.

С этой целью первоначально проводился расчет химических составов керамических масс (таблица 5.5), затем многокомпонентные химические составы исследуемых композиций пересчитывались на выбранный 3^х компонентный состав, точки составов наносились на выбранную тройную диаграмму состояния (рисунок 5.12), после чего анализировалось их поведение при нагревании (охлаждении) в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с построением кривых плавкостей (рисунок 5.13) и определения оптимальных температурных параметров обжига образцов из этих композиций.

Рассчитанные химические составы исследуемых композиций указывают на то, что при увеличении добавки золы 10 до 50 % к стальному шлаку практически в 2 раза увеличивается содержание оксида алюминия Al_2O_3 (с 8,8 до 18,7%) и в 1,5 - 2 раза уменьшается содержание оксидов кальция и железа (CaO с 36,6 до 19,5% и Fe_2O_3 с 22 до 17%).

Использование в качестве добавки металлургического шлака к золе-уноса в количестве 10-50% обуславливает увеличение содержания почти на порядок содержание оксида кальция CaO (с 2 до 19 %) и в 1,5 раза оксида железа Fe_2O_3 (с 12 до 17%) за счет снижения содержания оксида алюминия и кремнезема.

Таблица 5.5 - Химический состав керамических масс на основе техногенного сырья

Шифр состава	Содержание оксидов, %									Модули		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO/SiO ₂	Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /SiO ₂
анортит	43.2	36.7	-	-	-	20.14	-	-	-	0.46	-	0,84
геленит	21.9	37.2	-	-	-	40.9	-	-	-	0.94	-	1,70
<i>Зола-унос с добавками металлургического шлака</i>												
З ₁₀₀ Ш ₀	48.53	29.19	12.11	0.99	2.71	2.26	3.43	0.43	0.35	0.05	0,41	0.60
З ₉₀ Ш ₁₀	45.51	27.08	13.13	0.96	2.93	5.70	3.93	0.40	0.37	0.13	0,48	0.59
З ₈₀ Ш ₂₀	42.49	24.97	14.14	0.93	3.15	9.15	4.42	0.36	0.38	0.22	0,57	0.58
З ₇₀ Ш ₃₀	39.47	22.86	15.16	0.90	3.37	12.59	4.92	0.33	0.40	0.32	0,66	0.57
З ₆₀ Ш ₄₀	36.45	20.75	16.18	0.87	3.59	16.03	5.41	0.29	0.42	0.44	0,78	0.57
З ₅₀ Ш ₅₀	33.43	18.65	17.19	0.85	3.81	19.48	5.91	0.26	0.44	0.58	0,92	0.56
<i>Металлургический шлак с добавками золы-унос</i>												
Ш ₁₀₀ З ₀	18.28	8.08	22.22	0.70	4.89	36.60	8.36	0.09	0.52	2.0	2,75	0,44
Ш ₈₀ З ₂₀	24.37	12.32	20.24	0.76	4.46	29.81	7.39	0.16	0.49	1.19	1,64	0,50
Ш ₇₀ З ₃₀	27.39	14.43	19.23	0.79	4.24	26.36	6.90	0.19	0.47	0.96	1,33	0,53
Ш ₆₀ З ₄₀	30.41	16.53	18.21	0.82	4.03	22.92	6.40	0.23	0.45	0.84	1,1	0,54

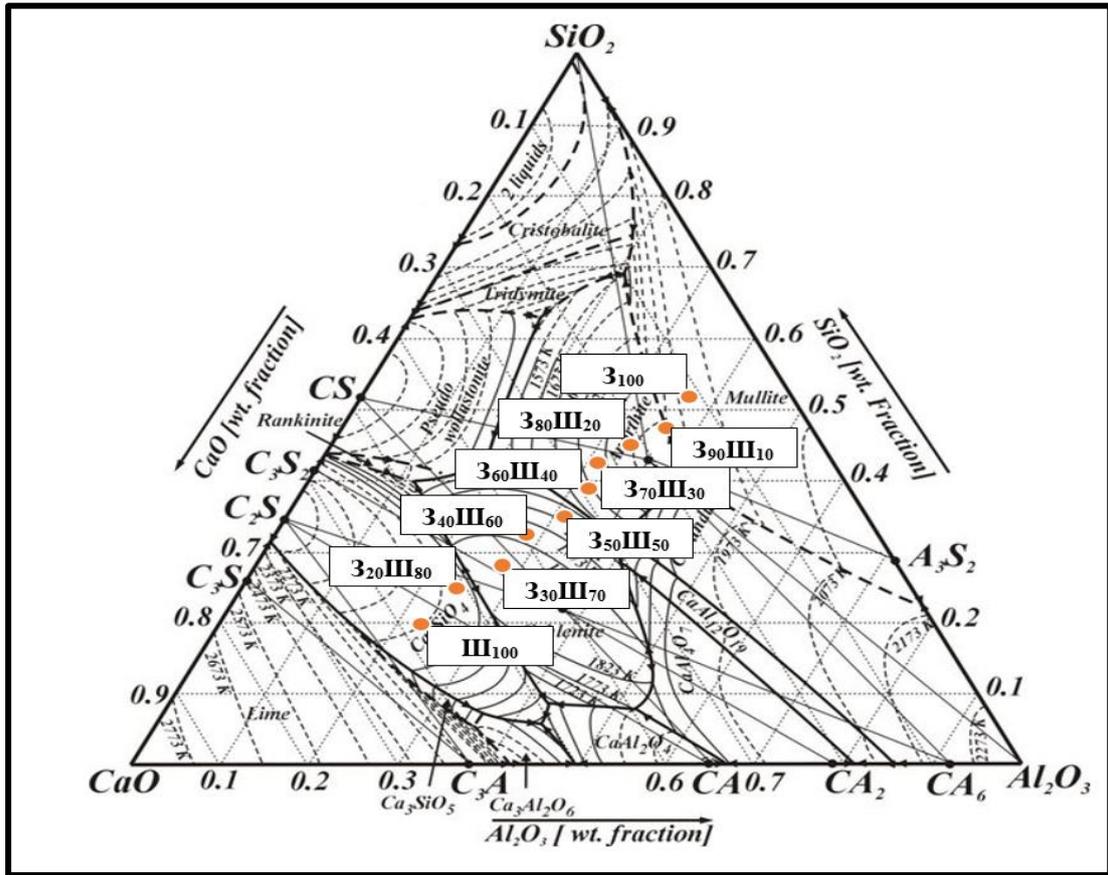


Рисунок 5.12 – Области расположения исследуемых композиций из смесей золы-уноса со металлургическим шлаком на диаграмме состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

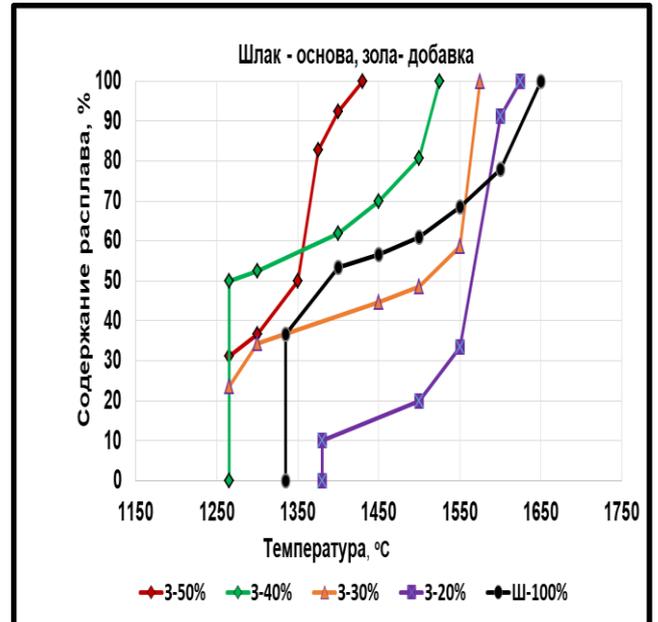
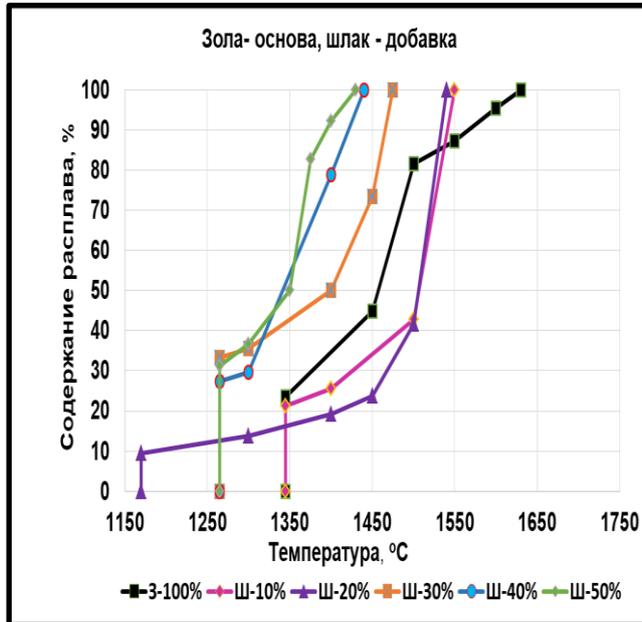


Рисунок 5.13 – Кривые плавкости композиций системы «металлургический шлак – зола-унос»

Таблица 5.6 - Характеристика исследуемых композиций в системе CaO-Al₂O₃-SiO₂ на основе техногенного сырья

Шифр состава	Добавка, %	Содержание оксидов, %			Характеристика эвтектики (содержание, %)				Температура полного плавления (°C)
		CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	температура (°C)	расплав	кристаллическая фаза		
							содержание	доминирующая фаза	
Зола-унос – основа, шлак – добавка									
З ₁₀₀ Ш ₀	0	10.2	38.5	51.3	1345	43	57	Муллит	1630
З ₉₀ Ш ₁₀	10	14.7	37.0	48.3	1345	27	73	Анортит	1550
З ₈₀ Ш ₂₀	20	19.2	35.6	45.2	1170	15	85		1540
З ₇₀ Ш ₃₀	30	23.8	34.1	42.1	1265	38	62		1475
З ₆₀ Ш ₄₀	40	28.4	32.6	39.0	1265	29	71		1440
З ₅₀ Ш ₅₀	50	33.0	31.2	35.9	1265	34	66	Геленит	1430
Металлургический шлак – основа, зола-унос – добавка									
Ш ₁₀₀ З ₀	0	56.2	23.7	20.1	1345	37	63	Двухкальциевый силикат	1650
Ш ₈₀ З ₂₀	20	46.8	26.7	26.4	1380	18	90		1625
Ш ₇₀ З ₃₀	30	42.2	28.2	29.6	1315	24	76	Геленит	1575
Ш ₆₀ З ₄₀	40	37.6	29.7	32.7	1265	50	50		1525

Характеристики образующихся расплавов (таблица 5.6) указывают на то, что поведение при нагревании как металлургического шлака, так и золы-уноса в исходном состоянии очень похоже. В частности, температура появления эвтектического расплава в количестве 37 % в шлаке без добавок (композиция Ш₁₀₀З₀) составляет 1345°С, а в исходной золе-уноса без добавок (композиция З₁₀₀Ш₀) – в количестве 43% при 1345°С. Шлак полностью расплавится при 1650°С, а зола-унос – при 1630°С.

Кроме того, теоретически выявлено, что во всех смесях системы «металлургический шлак - зола-унос», в которых металлургический шлак является основой, добавки золы-уноса в количестве 10 - 50% (композиции Ш₉₀З₁₀ – Ш₅₀З₅₀) оказывают спекающее действие, снижая не только температуру появления эвтектических расплавов с 1335 °С (без добавок) до 1265 °С (с добавкой золы-унос 30-50%), но и температуру полного плавления этих смесей с 1650 до 1430 °С.

Кроме того, добавка золы-унос до 20% (композиция Ш₈₀Z₂₀) не скажется на изменении вида основной кристаллической фазы (двухкальциевого силиката), а при увеличении добавки золы-унос от 20 до 50% в качестве доминирующей фазы будет синтезироваться геленит.

Если же в качестве добавки в сырьевые смеси на основе золы-уноса использовать металлургический шлак в количестве 20 -40%, то его добавка, также как и добавка золы в предыдущем случае, будет оказывать спекающее действие при обжиге образцов из этих композиций, что проявляется в снижении температуры появления эвтектических расплавов (с 1345 °С до 1170 - 1265 °С) и увеличении их содержания (с 15% до 38%), обеспечивая получение керамики анортитового состава (рисунок 5.14).

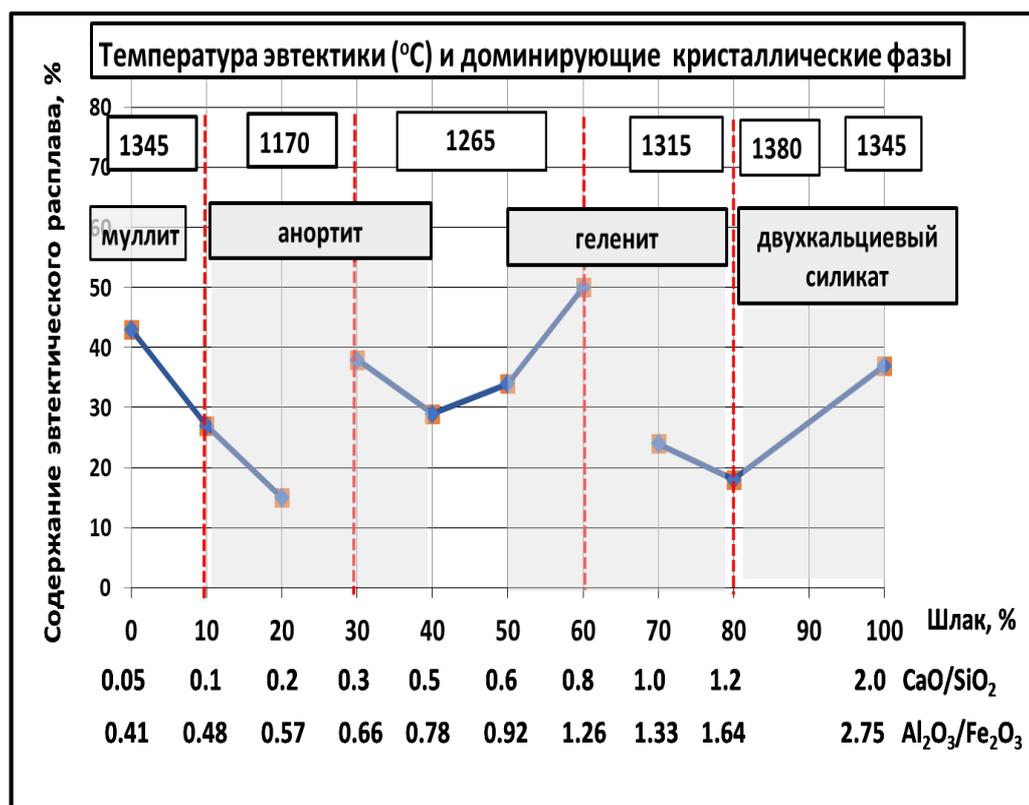


Рисунок 5.14 – Влияние состава композиций золы-уноса с металлургическим шлаком на процессы их плавления ↔ кристаллизации в системе CaO-Al₂O₃-SiO₂

5.2.2. Исследование процесса получения керамики из композиций «металлургический шлак – зола-унос»

Внешний вид обожжённых образцов приведен на рисунке 5.15, а результаты определения физико-механических свойств в таблице приложения В и на рисунке 5.16.

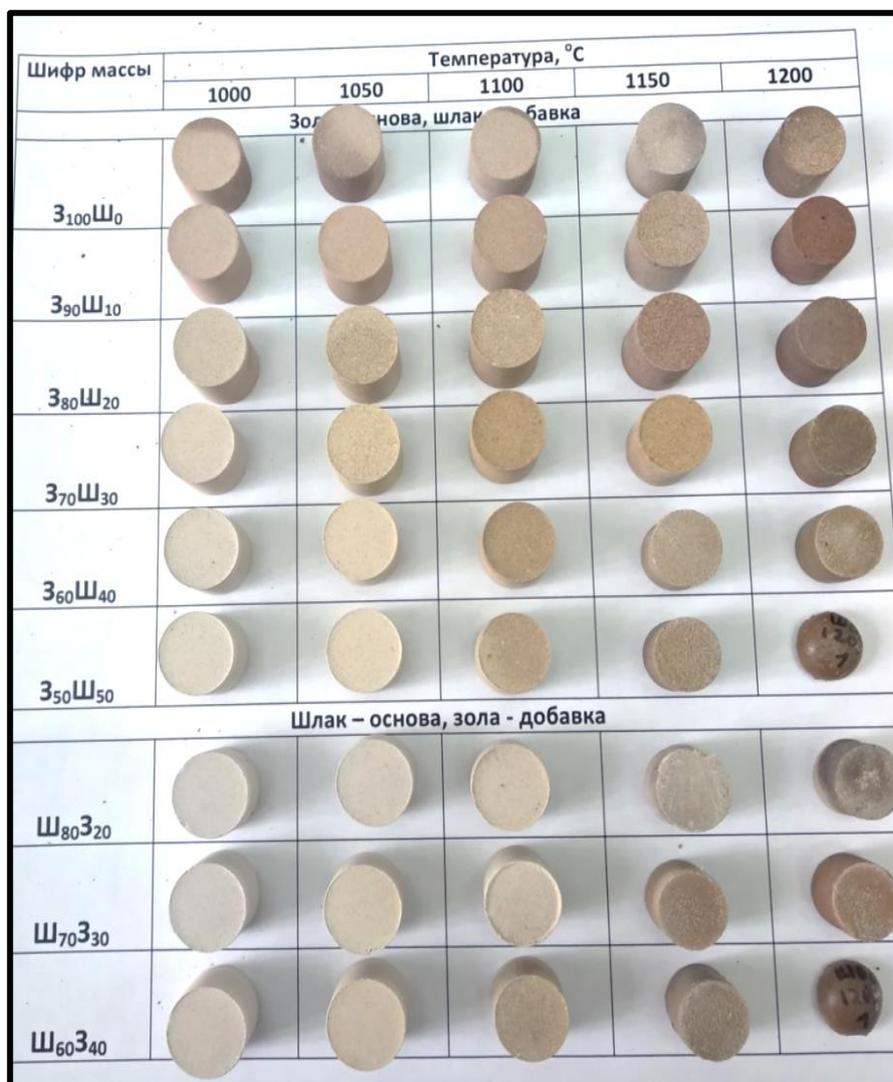


Рисунок 5.15 – Внешний вид обожженных образцов полусухого прессования из смесей металлургического шлака с золой-унос

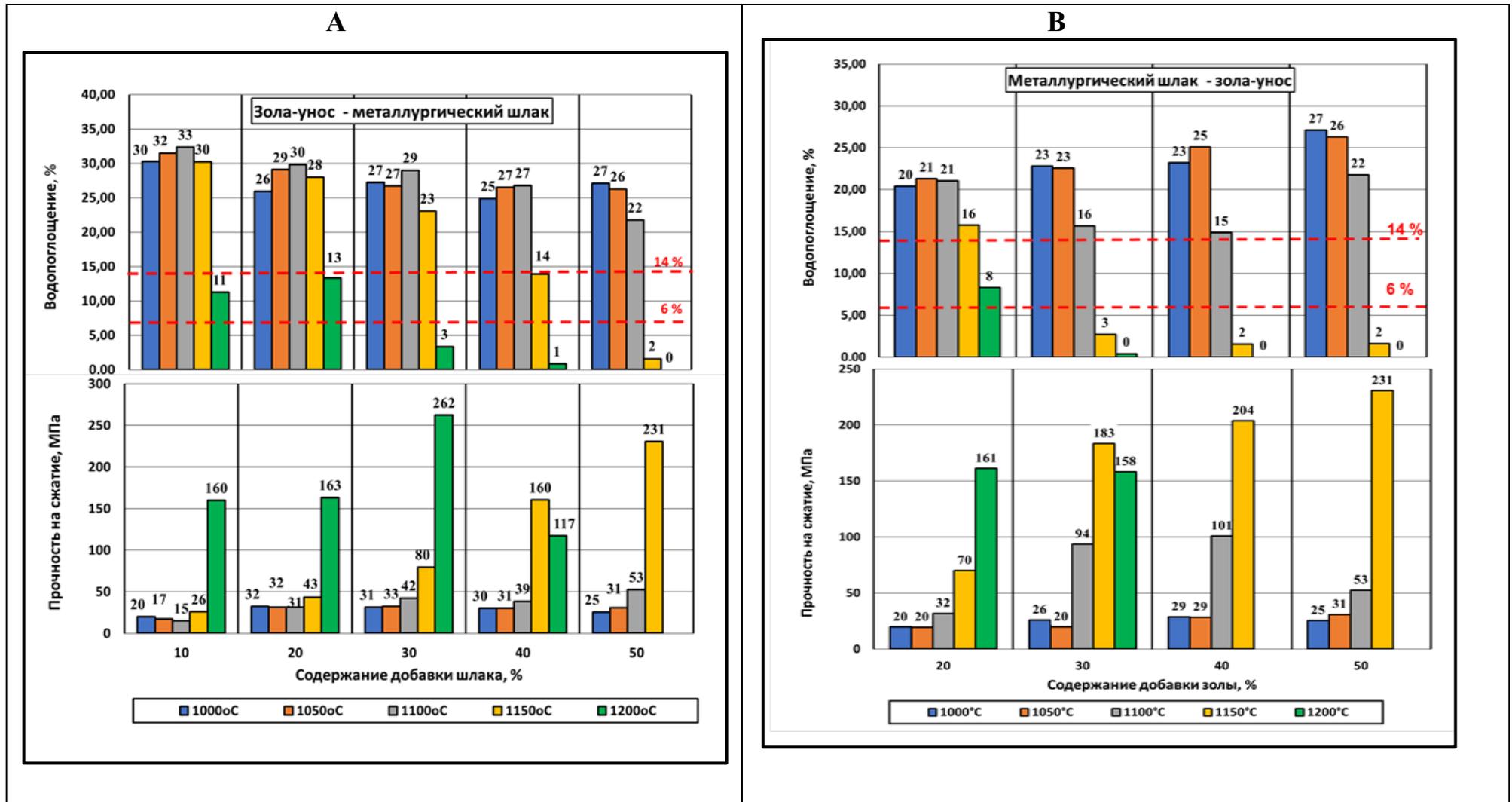


Рисунок 5.16 – Гистограмма изменения физико-механических свойств образцов полусухого прессования из композиций «зола-унос - металлургический шлак», обожженных при 1000 -1200°C

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что повышение температуры обжига с 1000 до 1200 °С образцов полусухого прессования из *золы-уноса* без добавок исследуемого шлака сопровождается их спеканием со снижением величины водопоглощения с 31 до 19% и обеспечением прочности на сжатие до 55 МПа при 1200°С.

Добавление к золе-уноса металлургического шлака в количестве 10% практически не сказывается на процессе спекания прессованных образцов во всем интервале используемых температур. Аналогичное действие на спекаемость образцов оказывают добавки шлака в количестве 10-30% при температурах 1000-1150°С.

Активирующее действие добавок шлака начинает активно проявляться при содержании шлака 10-30% только температуре 1200°С, обеспечивая прочность на сжатие 160-260 МПа при водопоглощении образцов от 13 до 3%.

Увеличение добавки шлака до 40% обеспечивает получение керамики с водопоглощением до 14% при температуре 1150°С, что является достаточным для получения строительной керамики, а при 1200°С достигается плотноспелое состояние с водопоглощением 1% и прочностью на сжатие 117 МПа.

В случае композиций *металлургического шлака* с добавками золы-уноса, как и предсказывалось теоретически, добавки золы во всем интервале используемых содержаний (от 20 до 50%) и температур обжига (1000 –1200°С) не только устраняют явление саморассыпания образцов из шлака, но и оказывают спекающе-упрочняющее действие, обеспечивая уже при 1150°С формирование плотноспеченных структур с водопоглощением до 2-3% и менее и прочностью на сжатие от 180 до 230 МПа. Объяснение указанным изменениям следует искать в физико-химических процессах, протекающих при обжиге этих композиций.

Сопоставительный анализ полученных дифрактограмм позволил оценить видоизменения, претерпеваемые основными минералами исследуемых композиций системы «зола-уноса –металлургический шлак» (рисунок 5.17, 5.18) в температурном интервале нагрева 1000-1200 °С.

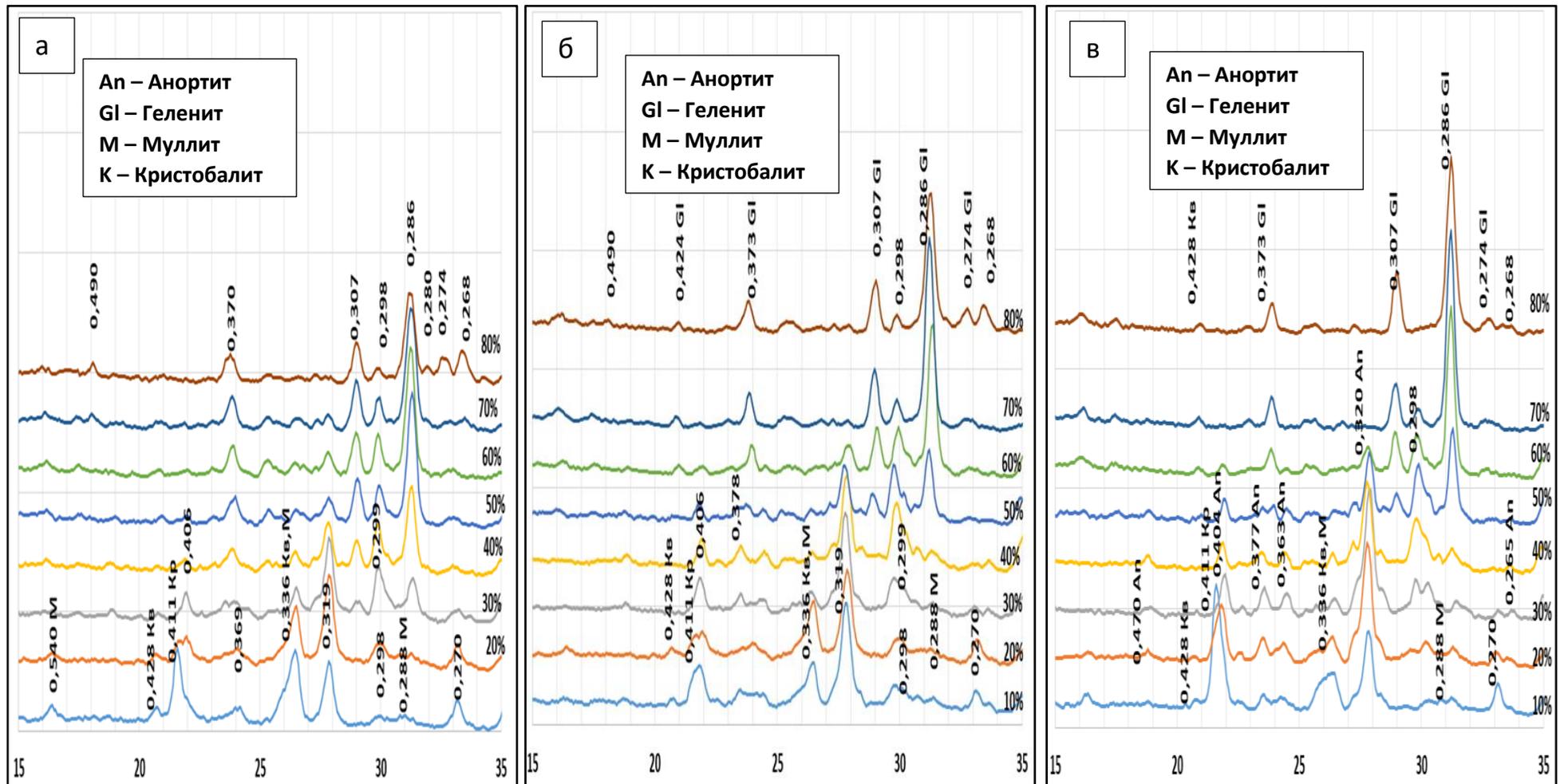


Рисунок 5.17– Рентгеновские дифрактограммы композиций «зола-унос – металлургический шлак», где шлак вводится от 10% до 80%: а – обожжённых при температуре 1050°C, б – обожжённых при температуре 1000°C, в – обожжённых при температуре 1100°C

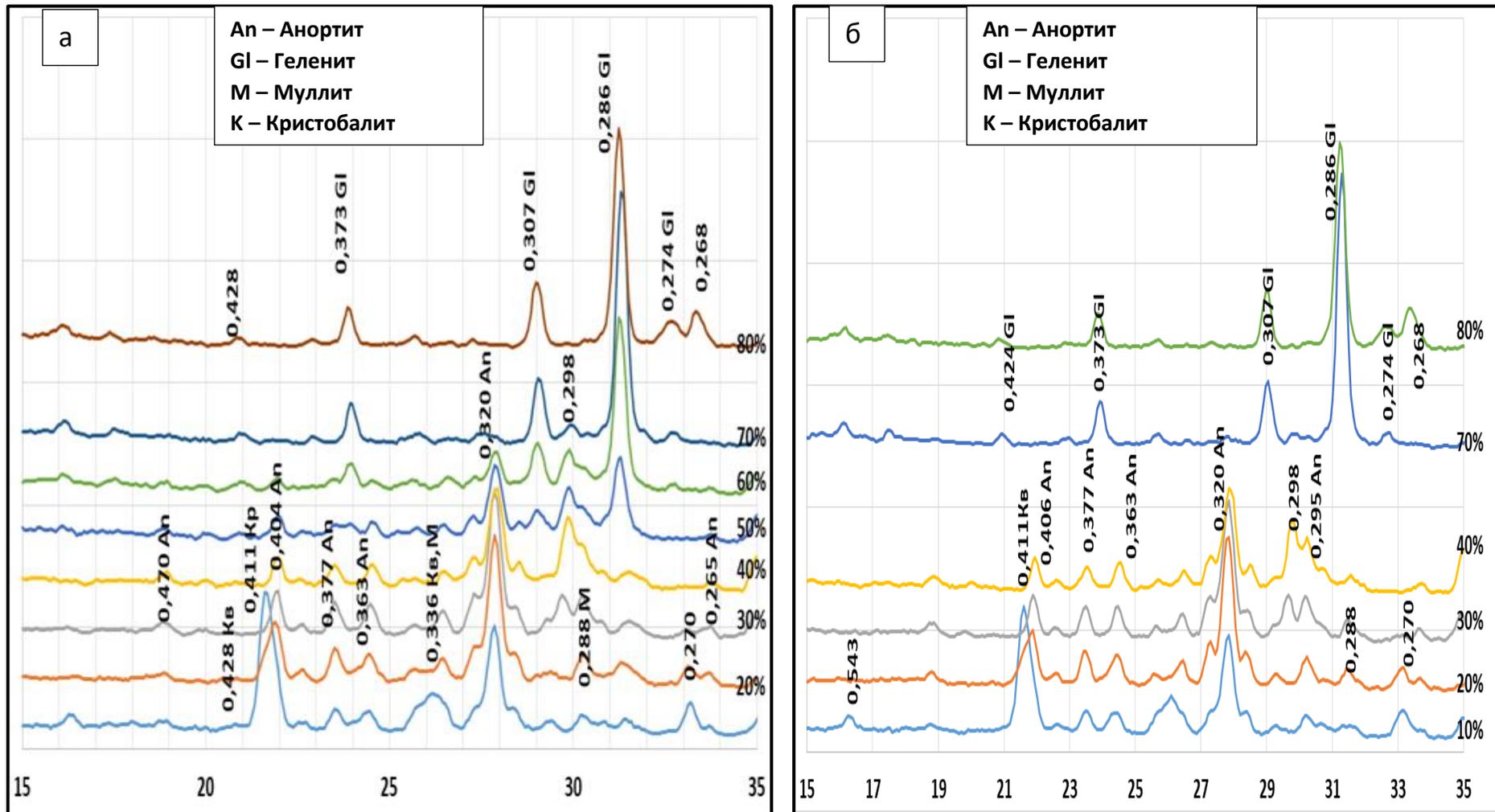
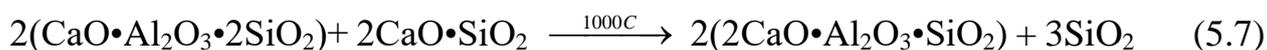


Рисунок 5.18 – Рентгеновские дифрактограммы композиций «зола-унос – металлургический шлак» где шлак вводится от 10% до 80%: а – обожжённых при температуре 1150°C, б – обожжённых при температуре 1200°C

В случае композиций, в которых основой является *зола-унос*, а металлургический шлак используется в качестве добавки, выявлено, что уже при минимальной из использованных содержаниях добавки шлака в 10-30% , начиная с 1000°C, на дифрактограммах обожженных образцов фиксируется, кроме рефлексов кварца ($d = 0,426; 0,335$ нм и др.), кристобалита ($d = 0,410$ нм и др.) и муллита ($d = 0,54; 0,338$ нм и др.), вносимых с золой, наличие рефлексов новой синтезируемой фазы - анортита ($d = 0,319$ нм; $0,297$ нм и др.) за счет реакции между муллитом (из золы) и двухкальциевым силикатом (из шлака):



Увеличение содержания шлака до 40 - 50% при температуре 1000 °C сопровождается снижением интенсивностей рефлексов кварца, кристобалита, и муллита, вносимых с золой, усилением рефлексов анортита и появлением рефлексов геленита ($d = 0,285$ нм). Уменьшение интенсивностей рефлексов анортита указывает на вовлечение его в реакции синтеза геленита за счет взаимодействия его с двухкальциевым силикатом по реакции:



При дальнейшем увеличении содержания вводимого шлака к огнеупорной глине до 50 – 60% меняется соотношение интенсивности рефлексов анортита и геленита в пользу геленита.

Таким образом, при добавке золы-уноса к шлаку в количестве 20-30 % при температурах 1000 -1200°C образуется геленитовая керамика, при добавках глины 40-50 % образуется керамика анортито-геленитового состава (рисунок 5.19).

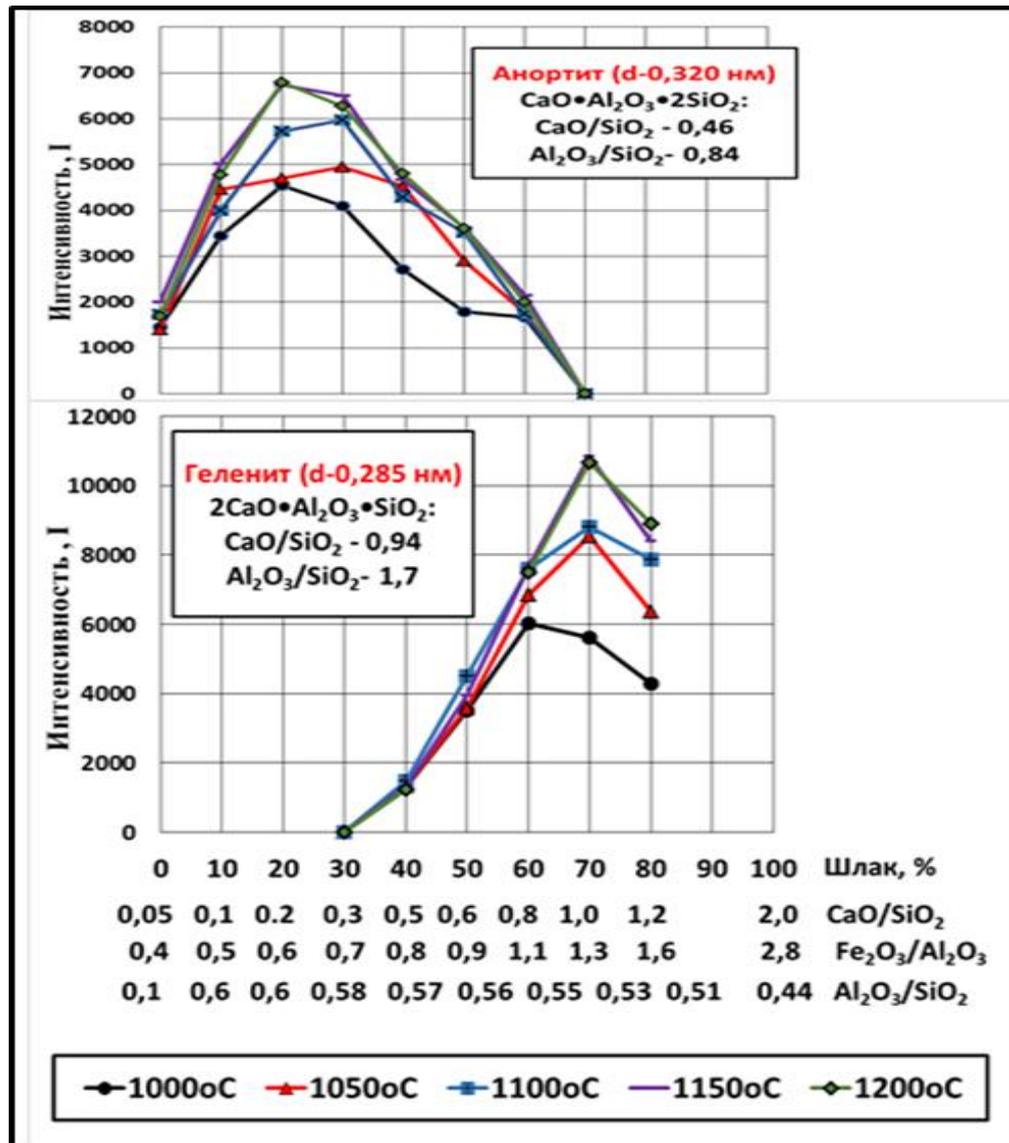


Рисунок 5.19– Влияние состава и температуры обжига на интенсивность рефлексов анортита и геленита в исследуемых композициях золы-уноса со металлургическим шлаком

Как и в случае ранее рассмотренных композиций огнеупорной глины со металлургическим шлаком, критериями выбора составов сырьевых смесей на основе алюмосиликатных зол-уноса и кальций-железосодержащих металлургических шлаков (рисунок 5.19) для получения керамических материалов с кальций-силикатными кристаллическими фазами, являются модульные показатели химического состава смесей и температуры синтеза кристаллических фаз (таблица 5.7).

Таблица 5.7 – Влияние химического состава сырьевых смесей на основе композиций алюмосиликатных зол-уноса с кальций-силикатными металлургическими шлаками и температуры синтеза на процесс фазообразования

Модули	Кристаллическая фаза		
	анортит	анортит-геленит	геленит
температура синтеза, °С	1000		
CaO/SiO ₂	0,1 - 0,3	0,5 – 0,8	1,0 - 1,2
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	0,5 - 0,7	0,8 - 1,1	1,3 – 1,6
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	0,6	0,56-0,57	0,51 – 0,53

Проведенные исследования позволяют определиться с оптимальными составами и технологическими режимами получения керамики на основе исследуемого сырья (таблица 5.8).

Таблица 5.8 - Рекомендуемые составы композиций, технологические параметры и свойства керамики на основе техногенного сырья

Шифр состава	Компонентный состав, %		Температура обжига, °С	Свойства обожженного керамического материала			Тип керамики	Внешний вид
	Зола-уноса	шлак		усадка, %	водопоглощение, %	прочность на сжатие, МПа		
<i>строительная стеновая, отделочная</i>								
З ₉₀ Ш ₁₀	90	10	1200	13,2	11,2	160	анортитовая	
З ₈₀ Ш ₂₀	80	20		11,4	13,3	163		
З ₆₀ Ш ₄₀	60	40	1150	11,7	13,9	160	анортито-геленитовая	
<i>клинкерная отделочная</i>								
З ₇₀ Ш ₃₀	70	30	1200	16,6	3,3	262	анортитовая	
З ₆₀ Ш ₄₀	60	40	1200	14,9	0,8	117,1	анортито-геленитовая	
З ₅₀ Ш ₅₀	50	50	1150	16,3	1,6	230		

Таким образом, композиции используемой золы-уноса с добавками металлургического шлака от 10 до 50 % при температуре обжига 1150 -1200°C образуют керамические структуры с анортитовой и анортито-геленитовыми фазами, перспективными для получения высокопрочной строительной керамики с водопоглощением 11 -13% и прочностью на сжатие до 160 МПа, а также клинкерной керамики с прочностью до 230 МПа.

5.3 Технология получения и свойства керамических пропантов с анортитовой кристаллической фазой

Результаты, полученные в ходе исследования керамических материалов на основе техногенного и природного сырья, использовались для получения керамического пропанта на базе действующего пропантного завода в городе Семилуки, Воронежской области.

В соответствии с отобранными оптимальными составами керамики на основе металлургического шлака, наибольший интерес для отработки технологических параметров керамического пропанта представил состав – Г60Ш40 (с соотношением компонентов 60,0 мас.% огнеупорной глины и 40,0 мас.% шлака металлургического) в связи с высокими показателями прочности (прочностью на сжатие 206-216 МПа) и не высокой температурой обжига образцов (1175-1200°C).

Керамический пропант получали по классической схеме, включающей в себя операции измельчения и гомогенизации, грануляции в турболопостном грануляторе с последующим рассевом на фракции (16/20 и 20/40) и сушкой гранул, обжигом при температуре 1375 °С и измерением необходимых свойств на всех этапах производства.

Полученные обожжённые гранулы фракций 16/20 и 20/40 подвергались испытаниям в лабораториях при действующем заводе. Определялась насыпная масса, прочность на сжатие при разрушающем давлении 34,5 МПа и 51,7 МПа, сферичность и округлость гранул, а также растворимость в смеси кислот (таблица 5.9).

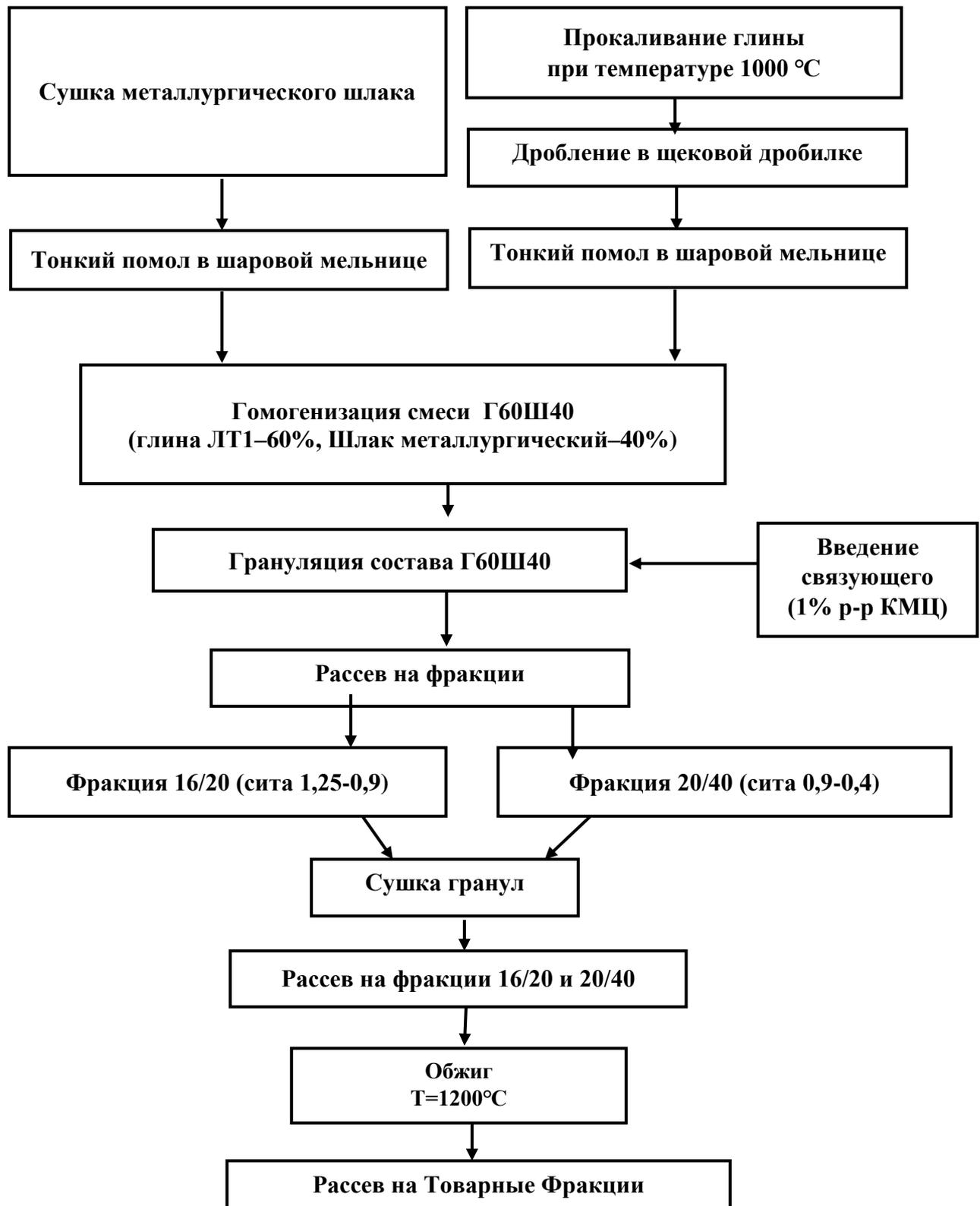


Рисунок 5.20 – Технологическая схема производства анортитового керамического пропанта состава Г60Ш40

Таблица 5.9 – Параметры получения и свойства керамического пропанта из смеси огнеупорной глины со металлургическим шлаком

Параметры получения и свойства пропанта	Результаты испытаний	
	Состав Г60Ш40	
Состав шихты (%)		
Глина огнеупорная	60,0	
Шлак металлургический	40,0	
Свойства высушенного полуфабриката		
Фракция	16/20	20/40
Прочность, г	130	80
Насыпная плотность, г/см ³	0,99	0,92
Свойства обожженного пропанта		
Содержание, %		
CaO	15,5	
Al ₂ O ₃	24,5	
SiO ₂	42,1	
Фракция	16/20	20/40
Температура обжига, °С	1200	
Водопоглощение, %	1,2	1,2
Насыпная плотность, г/см ³ :	1,32	1,24
Сопротивление раздавливанию, %, при давлении, МПа (psi):34,7 (5000) *	23,16	13,7
Растворимость в смеси кислот	9,6	9,6
Сферичность, у.е	0,7	0,7
Округлость, у.е	0,7	0,6

На пропанты данного химического состава отсутствуют разработанные стандарты. Опираясь на результаты, полученные при испытаниях состава Г60Ш40, необходимо отметить удовлетворяющий стандарту для магнезиальных пропантов показатель растворимости в смеси кислот (9,6%), сопротивление раздавливанию для фракций 16/20 меньше 25% и 20/40 – меньше 15% при насыпной плотности 1,32 г/см³ и 1,24 г/см³ соответственно.

Проведенные рентгеновские исследования (рисунок 5.21) свидетельствуют о анортитовом фазовом составе полученного керамического пропанта.

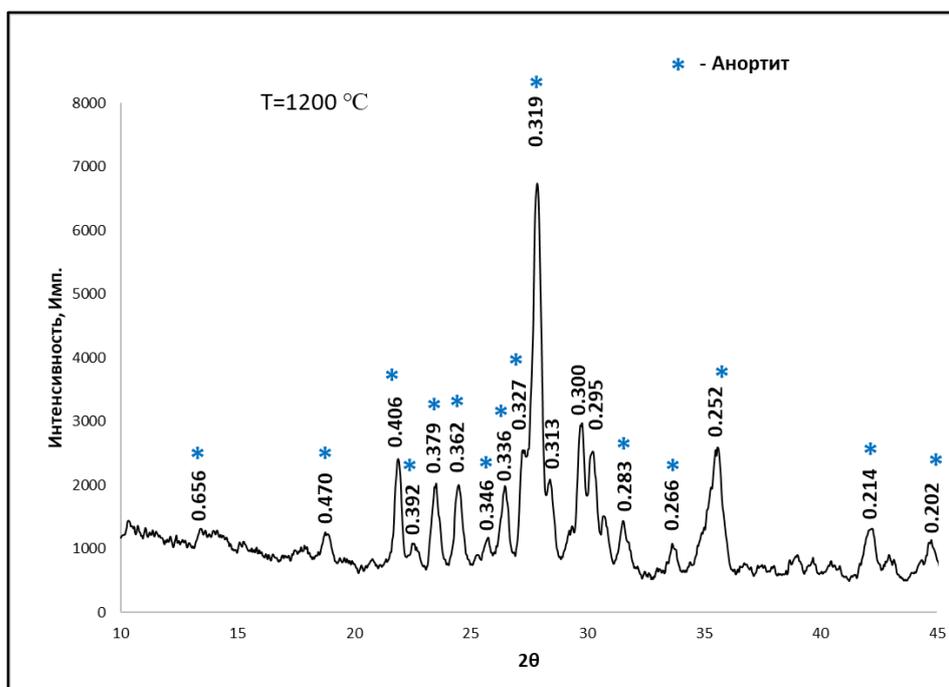


Рисунок 5.21 – Рентгенофазовая дифрактограмма керамического пропанта (на основе состава Г60Ш40) полученного при температуре обжига 1200°C

На микрофотографиях гранул анортитового пропанта, обожжённого при температуре 1200°C, при небольших увеличениях видна достаточно ровная поверхность, с небольшими включениями пор, размером от 2 до 50 мкм. При высоком приближении (рисунок 5.22, б), видна плотно спечённая керамическая структура, с вытянутыми кристаллами анортита, судя по результатам рентгенофазового анализа.

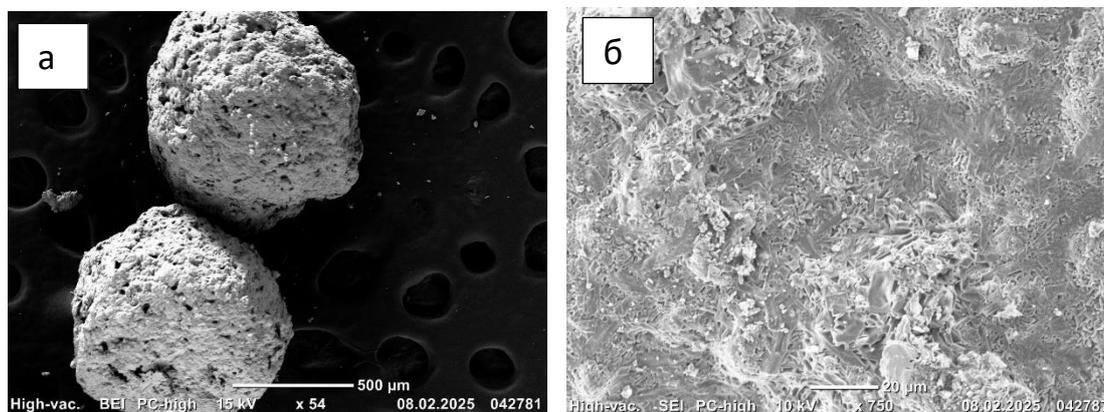


Рисунок 5.22 – Электронные микрофотографии гранул анортитового пропанта, полученного при температуре обжига 1200°C:

а – с увеличением x54, б – с увеличением x750

Таким образом, в результате проведенных исследований из смеси, состоящей из огнеупорной глины (60%) с добавкой металлургического шлака (40%) был получен новый вид кальций–алюмосиликатного керамического пропанта с анортитовой кристаллической фазой с насыпной плотностью 1,24-1,32 г/см³, способного выдерживать пластовые давления сжатия до 34 МПа.

Выводы по главе 5

1. Во всех смесях композиций огнеупорной глины со металлургическим шлаком системы CaO-Al₂O₃-SiO₂, в которых основным компонентом является глина, добавки металлургического шлака в количестве 10 – 50 % активизируется процесс спекания огнеупорной глины за счет действия оксида железа, вносимого со металлургическим шлаком, с образованием керамических материалов преимущественно муллитового (с 10 - 20 % шлака) и анортитового (с 40 - 50 % шлака) составов.

2. В композициях «огнеупорная глина – металлургический шлак» при минимальном из используемых содержаниях металлургического шлака (20 мас. %), начиная с 1050°С, помимо муллита начинает синтезироваться анортит. Увеличение количества добавки металлургического шлака до 30 % сопровождается повышением выхода анортита. В присутствии добавки шлака металлургического шлака 40–50 % активизируется синтез геленита, что приводит к изменению соотношения содержания анортита и геленита в сторону геленита.

3. В композициях «металлургический шлак – огнеупорная глина» при всех применяемых температурах нагрева (от 1050 до 1150 °С) с добавкой глины к шлаку в количестве 20–30 % первой синтезируемой фазой является геленит. Увеличение содержания добавки глины от 30% до 40% вызывает синтез второй кристаллической фазы – анортита во всем температурном интервале.

4. Композиции огнеупорной глины с добавками металлургического шлака от 30 до 40 % при температуре обжига 1175 – 1200°С обеспечивают получение керамических структур с водопоглощением от 2,8 до 13,4%, с прочностью на сжатие в 1,7 – 2,8 раза превышающей прочность образцов из глины без добавки (97

– 215 МПа и 56 МПа соответственно), что определяет их перспективность для получения высокопрочной анортитовой керамики широкого спектра назначения.

5. Разработаны составы керамических материалов на основе техногенного сырья анортитового состава (с добавкой шлака 10-30%) различной степени плотности: пористых (с водопоглощением до 11-13% и прочностью не менее 160 МПа) и плотноспеченных (с водопоглощением не более 3% и прочностью до 260 МПа) при температуре обжига 1150-1200°C. При добавке металлургического шлака 40-70% формируется плотноспеченная керамика анортито-геленитового состава (с водопоглощением 1-1,5% и прочностью 117- 230 МПа) при температуре обжига 1200°C. Области применения разработанной керамики - конструкционная (стеночная) и отделочная строительная керамика, клинкерная строительная керамика, клинкерная мостовая керамика.

6. Использование керамической смеси на основе огнеупорной глины и металлургического шлака (с CaO/SiO_2 равным 0,37 и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ равным 0,40) обеспечивает получение при температуре обжига 1200°C легковесного пропанга анортитового состава с насыпной плотностью до 1,32 г/см³ и прочностью на сжатие до 34,5 МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны составы и предложены технологические режимы получения керамических материалов на основе системы $\text{CaO}(\text{MgO})\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ с использованием композиций природного глинистого и серпентинитового сырья, и техногенных отходов алюмосиликатной золы–уноса, и стального шлака. Разработаны составы и предложены технологические режимы получения облегченных анортитовых и кордиеритовых керамических пропантов.

Дальнейшие исследования могут вестись в направлении расширения области применения керамических материалов системы анортит-геленит, путем детальных испытаний данных композиций и составления новых представлений о получении таких материалов на основе техногенных отходов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Спекание орско-халиловской серпентинитовой породы завершается при 1300°C с формированием форстерита $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ (55%), и энстатита $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ (10%), обеспечивая образование высокопрочных структур с прочностью на сжатие не менее 320 МПа. Повышение температуры обжига серпентинита выше 1300 °C нецелесообразно из-за потери продуктами его разложения (энстатитом и форстеритом) реакционной активности, необходимой для синтеза новых соединений.

2. Физико-механические свойства керамики из композиций системы «муллито-кордиерит» с использованием в качестве магний-силикатного сырьевого компонента серпентинитовой породы определяются компонентным составом керамической массы (задаваемым соотношением между муллитом и кордиеритом), способом подготовки сырья и условиями предварительной его термообработки, а также температурным режимом обжига формованных образцов.

3. В композициях для получения керамики муллито-кордиеритового состава (с проектируемым содержанием кордиерита 31-41% в смеси с муллитом) на основе смесей серпентинитовой породы с огнеупорной глиной установлено спекающе-минерализующее действие кордиерита при температуре 1450-1500°C за счет его инконгруэнтного плавления. Выделившийся при разложении кордиерита муллит выполняет функции затравки в синтезе вторичного муллита, а образующийся расплав магний-силикатного состава активизирует жидкофазное спекание, что в совокупности обеспечивает получение керамики муллитового состава с прочностью на сжатие до 170 МПа.

4. В композициях для получения керамики кордиерито-муллитового состава (с проектируемым содержанием муллита от 7 до 40 %) функции синтезируемого при 1350-1400°C муллита сводятся к расширению интервала спекания и к повышению прочности образцов полусухого прессования, что позволило получить плотноспеченную кордиерито-муллитовую керамику с прочностью на сжатие от 144 до 239 МПа, перспективную для использования в технологии высокопрочной

термостойкой керамики разнообразного назначения, включая керамические пропанты.

5. Термообработка при температуре выше 1000°C металлургического шлака преимущественно кальций ($35,33\% \text{CaO}$) -железо ($21,45\% \text{Fe}_2\text{O}_3$) –силикатного ($17,62\% \text{SiO}_2$) состава, сопровождается синтезом двухкальциевого силиката, полиморфизм которого при охлаждении вызывает полное разрушение формованных образцов. Использование стальных шлаков для производства керамических материалов возможно только путем перевода двухкальциевого силиката в другие кальцийсодержащие минералы, безопасные с точки зрения сохранения целостности формованных образцов.

6. Зола-унос представляет собой железосодержащую ($12,11\% \text{Fe}_2\text{O}_3$) алюмосиликатную ($29,19\% \text{Al}_2\text{O}_3$) разновидность техногенного сырья высокотемпературного спекания с температурой полного спекания (до водопоглощения не более 5%) выше 1300°C , способную образовывать керамические структуры муллито-кристобалито-анортитового состава при температуре 1200°C с прочностью на сжатие до 80МПа , и муллито-кристобалитового состава – при 1300°C с прочностью на сжатие до 95МПа .

7. Разработаны составы керамических масс из композиций огнеупорной глины с добавками металлургического шлака от 30 до 40% при температуре обжига $1175 - 1200^{\circ}\text{C}$, обеспечивающие производство высокопрочной анортитовой керамики (с водопоглощением от $2,8$ до $13,4\%$ и прочностью на сжатие до 200МПа) широкого спектра назначения, включая керамические пропанты.

8. Из композиций алюмосиликатной золы со металлургическим шлаком разработаны составы керамических материалов анортитового состава (с добавкой шлака $10-30\%$) различной степени плотности: пористых (с водопоглощением до $11-13\%$ и прочностью не менее 160МПа) и плотноспеченных (с водопоглощением не более 3% и прочностью до 260МПа) при температуре обжига $1150-1200^{\circ}\text{C}$. Области применения разработанной керамики - конструкционная (стенная) и отделочная строительная керамика, клинкерная строительная керамика, клинкерная мостовая керамика.

9. Использование композиции огнеупорной глины (60%) со металлургическим шлаком (40%) позволяет получить при пониженной температуре обжига (1200 °С) новый вид легковесного кальций-алюмосиликатного пропанта с анортитовой кристаллической фазой, с насыпной плотностью 1,24-1,32 г/см³, способные выдерживать пластовые давления сжатия до 34,5 МПа (5000 psi).

10. Использование сырьевой композиции серпентинита с огнеупорной глиной и техническим глиноземом (с запланированным содержанием 93% кордиерита и 7% муллита в составе керамики) позволяет получить при температуре 1300°С легковесный магнезиально-силикатный пропант с кордиеритовой кристаллической фазой, с насыпной плотностью 1,20 -1,25г/см³, способный выдерживать давления сжатия до 34,5 МПа (5000 psi).

Список литературы

1. Шамриков А.С. Технология обогащения и стабилизация керамических свойств каолинов месторождения " Журавлиный лог" : PhD Thesis / А.С. Шамриков. — 2002.
2. Ситнова М. Обзор рынка каолина в СНГ // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). — 2007. — № 10. — С. 375-380.
3. Бокситы, глинозем и рециклинг. Как и из чего производят алюминий. — URL: <https://bcs-express.ru/novosti-i-analitika/boksity-glinozem-i-retsikling-kak-i-iz-chego-proizvodiat-aliuminii> (дата обращения: 04.05.2024).
4. Vakalova T.V., Devyashina L.P., Sharafeev S.M., Sergeev N.P. Phase formation, structure and properties of light-weight aluminosilicate proppants based on clay-diabase and clay-granite binary mixes // *Ceramics International*. — 2021. — Т. 47. — № 11. — С. 15282-15292.
5. Зырянова В.Н. Водостойкие композиционные магниезиальные вяжущие вещества на основе природного и техногенного сырья : PhD Thesis / В.Н. Зырянова. — 2010.
6. Склярова Г.Ф. Перспективы комплексного использования магнетитового сырья месторождений Дальнего Востока // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). — 2012. — № 1. — С. 302-309.
7. Митина Н.А., Лотов В.А., Сухушина А.В. Трансформация структуры и свойств магниезиальных пород при термообработке // *Известия вузов. Физика*. — 2015. — Т. 58. — № 6-2. — С. 190-195.
8. Biryukova A.A., Dzhienalyev T.D., Boronina A.V., Khabas T.A., Pogrebenkov V.M. Effect of Modifying Additions on Synthesis and Properties of Cordierite-Mullite Ceramic from Kazakhstan Resources // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2017. — Vol. 58. — No. 2. — P. 183-187.
9. Zhang L., Olhero S., Ferreira J.M. Thermo-mechanical and high-temperature dielectric properties of cordierite-mullite-alumina ceramics // *Ceramics International*. — 2016. — Т. 42. — № 15. — С. 16897-16905.

10. Xiang W., Ding Q., Zhang G. Preparation and characterization of porous anorthite ceramics from red mud and fly ash // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. — 2020. — Vol. 17. — No. 1. — P. 113-121.
11. Li C., Han Y., Wu L., Chen K., An L. Fabrication and properties of porous anorthite ceramics with modelling pore structure // *Materials Letters*. — 2017. — T. 190. — C. 95-98.
12. Kenzour A., Belhouchet H., Kolli M., Djouallah S., Kherifi D., Ramesh S. Sintering behavior of anorthite-based composite ceramics produced from natural phosphate and kaolin // *Ceramics international*. — 2019. — T. 45. — № 16. — C. 20258-20265.
13. Ceylantekin R. Production of mono-anorthite phase through mechanical activation // *Ceramics International*. — 2015. — T. 41. — № 1. — C. 353-361.
14. Han Y., Li C., Bian C., Li S., Wang C.-A. Porous anorthite ceramics with ultra-low thermal conductivity // *Journal of the European Ceramic Society*. — 2013. — T. 33. — № 13-14. — C. 2573-2578.
15. Primachenko V.V., Martynenko V.V., Dergaputskaya L. Anorthite light-weight material with microporous structure // UNITECR'01. Proc. Unified Int. Tech. Conf. on Refractories. 7 th Biennial Worldwide Congress. — 2001. — T. 3. — C. 1193-1195.
16. Qin J., Cui C., Cui X., Hussain A., Yang C., Yang S. Recycling of lime mud and fly ash for fabrication of anorthite ceramic at low sintering temperature // *Ceramics International*. — 2015. — T. 41. — № 4. — C. 5648-5655.
17. Лесовик В.С. Состояние и перспективы использования техногенного сырья // *Научные и инженерные проблемы строительного-технологической утилизации техногенных отходов*. — 2014. — С. 17-21.
18. Krasnyi B.L., Ikonnikov K.I., Lemeshev D.O., Sizova A.S. Fly Ash as Technogenic Raw Material for Producing Refractory and Insulating Ceramic Materials (Review) // *Glass and Ceramics*. — 2021. — Vol. 78. — No. 1-2. — P. 48-56.
19. Малыхин Р.Н. Применение золошлаковых отходов в дорожном строительстве Кузбасса // *Россия молодая*. — 2019. — С. 60104-60104.

20. Патент № CN103964866A China. Method for preparing lightweight mullite refractory by high-alumina fly ash: № CN201410168057.2A : заявл. 23.04.2014 : опубл. 06.08.2014.

21. López-Cuevas J., Interrial-Orejón E., Gutiérrez-Chavarría C.A., Rendón-Ángeles J.C. Synthesis and characterization of cordierite, mullite and cordierite-mullite ceramic materials using coal fly ash as raw material // MRS Advances. — 2017. — T. 2. — № 62. — C. 3865-3872.

22. Senthil Kumar M., Vanmathi M., Senguttuvan G., Mangalaraja R.V., Sakthivel G. Fly Ash Constituent-Silica and Alumina Role in the Synthesis and Characterization of Cordierite Based Ceramics // Silicon. — 2019. — Vol. 11. — No. 6. — P. 2599-2611.

23. Kumar S., Singh K.K., Ramachandrarao P. Synthesis of cordierite from fly ash and its refractory properties // Journal of materials science letters. — 2000. — T. 19. — C. 1263-1265.

24. Wang S., Wang H., Chen Z., Ji R., Liu L., Wang X. Fabrication and characterization of porous cordierite ceramics prepared from fly ash and natural minerals // Ceramics International. — 2019. — T. 45. — № 15. — C. 18306-18314.

25. He Y., Cheng W., Cai H. Characterization of α -cordierite glass-ceramics from fly ash // Journal of Hazardous Materials. — 2005. — T. 120. — № 1. — C. 265-269.

26. Tabit K., Hajjou H., Waqif M., Saâdi L. Cordierite-Based Ceramics from Coal Fly Ash for Thermal and Electrical Insulations // Silicon. — 2021. — Vol. 13. — No. 2. — P. 327-334.

27. Barbieri L., Lancellotti I., Manfredini T., Ignasi Queralt, Rincon J., Romero M. Design, obtainment and properties of glasses and glass-ceramics from coal fly ash // Fuel. — 1999. — T. 78. — № 2. — C. 271-276.

28. Ohtake T., Uchida K., Ikazaki F., Kawamura M., Ohkubo T., Kamiya K. Synthesis of Mullite from Fly Ash and Alumina Powder Mixture // Journal of the Ceramic Society of Japan. — 1991. — Vol. 99. — No. 1147. — P. 239-243.

29. Erol M., Küçükbayrak S., Ersoy-Meriçboyu A. Comparison of the properties of glass, glass–ceramic and ceramic materials produced from coal fly ash // *Journal of Hazardous Materials*. — 2008. — Т. 153. — № 1. — С. 418-425.
30. Пугин К. Г. и др. Снижение экологической нагрузки при обращении со шлаками черной металлургии. – Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 2008.
31. Favoni C., Minichelli D., Tubaro F., Brückner S., Bachiorrini A., Maschio S. Ceramic processing of municipal sewage sludge (MSS) and steelworks slags (SS) // *Ceramics International*. — 2005. — Т. 31. — № 5. — С. 697-702.
32. Badiie H., Maghsoudipour A., Raissi Dehkordi B. Use of Iranian steel slag for production of ceramic floor tiles // *Advances in Applied Ceramics*. — 2008. — Vol. 107. — No. 2. — P. 111-115.
33. He F., Fang Y., Xie J., Xie J. Fabrication and characterization of glass–ceramics materials developed from steel slag waste // *Materials & Design*. — 2012. — Т. 42. — С. 198-203.
34. Wu Q., Huang Z. Preparation and performance of lightweight porous ceramics using metallurgical steel slag // *Ceramics International*. — 2021. — Т. 47. — № 18. — С. 25169-25176.
35. Tabit K., Waqif M., Saâdi L. Anorthite-cordierite based binary ceramics from coal fly ash and steel slag for thermal and dielectric applications // *Materials Chemistry and Physics*. — 2020. — Т. 254. — С. 123472.
36. Zhao L., Li Y., Zhou Y., Cang D. Preparation of novel ceramics with high CaO content from steel slag // *Materials & Design*. — 2014. — Т. 64. — С. 608-613.
37. Sheshukov O.Yu., Nekrasov I.V., Mikheenkov M.A., Egiazar'yan D.K., Ovchinnikova L.A., Kashcheev I.D., Zemlyanoi K.G., Kamenskikh V.A. Effect of Refining Slag Phase Composition on Ladle Furnace Unit Lining Life // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2016. — Vol. 57. — No. 2. — P. 109-116.
38. Chen J., Shevchenko M., Hayes P.C., Jak E. A Phase Equilibrium of the Iron-rich Corner of the CaO–FeO–Fe₂O₃–SiO₂ System in Air and the Determination of

the SFC Primary Phase Field // ISIJ International. — 2019. — Vol. 59. — No. 5. — P. 795-804.

39. Ponomarev S.G., Reznichenko A.V., Kormilitsyn M.N., Korniyushin M.V. Cordierite Material with Increased Heat Resistance // Refractories and Industrial Ceramics. — 2023. — Vol. 64. — No. 3. — P. 311-317.

40. Хорошавин Л. Б. Форстерит $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$. — 2004.

41. Ptáček P., Opravil T., Šoukal F., Navlica J., Holešinský R. Kinetics and mechanism of formation of gehlenite, Al–Si spinel and anorthite from the mixture of kaolinite and calcite // Solid State Sciences. — 2013. — Т. 26. — С. 53-58.

42. Белинская Г.В., Выдрик Г.А. Технология электровакуумной и радиотехнической керамики: Учебник для техникумов. Технология электровакуумной и радиотехнической керамики. — Энергия, 1977.

43. Хорошавин Л.Б., Перепелицын В.А., Кононов В.А. Магнезиальные огнеупоры // М.: Интермет Инжиниринг. — 2001. — Т. 576. — С. 1.

44. Зобина Л.Д., Семченко Г.Д., Белик Я.Г. О возможности повышения температуры службы материалов на основе кордиерита // ЛД Зобина, ГД Семченко, ЯГ Белик. — 1982. — С. 57-58.

45. Cheng S., Shevchenko M., Hayes P.C., Jak E. Experimental Phase Equilibria Studies in the FeO-Fe₂O₃-CaO-SiO₂ System and the Subsystems CaO-SiO₂, FeO-Fe₂O₃-SiO₂ in Air // Metallurgical and Materials Transactions B. — 2021. — Vol. 52. — No. 3. — P. 1891-1914.

46. Филимонова И.В., Немов В.Ю., Проворная И.В., Мишенин М.В., Комарова А.В., Шумилова С.И., Кожевин В.Д., Дзюба Ю.А., Чеботарева А.В., Бурштейн Л.М. Нефтегазовый комплекс России–2019. — 2020.

47. Стенников В.А., Головщиков В.О., Романович Е.А. Нефтегазовая политика России в современных условиях и ее особенности в Российско-Китайском сотрудничестве в газовой сфере // iPolytech Journal. — 2021. — Т. 25. — № 1 (156). — С. 122-137.

48. Шестаков Д.А., Бадртдинов И.Г., Галиев М.М., МАЛЯВКО Е., ГОРБО-КОНЕНКО О., ТИТОВСКИЙ Н., ЛЫСОВА Д. Исследование оптимального расположения горизонтальных скважин с МГРП относительно регионального стресса с применением технологии динамического маркерного мониторинга // Нефтегазовая вертикаль. — 2021. — № 21. — С. 86.
49. Davies R.J., Mathias S.A., Moss J., Hustoft S., Newport L. Hydraulic fractures: How far can they go? // Marine and petroleum geology. — 2012. — Т. 37. — Hydraulic fractures. — № 1. — С. 1-6.
50. Обзор рынка пропантов (проппантов) в России и мире : Исследовательская группа «Инфомайн», 2022. — 17 с.
51. Proppant Market by Type // Proppant Market by Type (Frac Sand, Ceramic & Resin Coated) - Global Trends & Forecast to 2019.
52. АО БКО - «Корпоративный сайт» - Пропанты. — URL: <https://aobko.ru/borprop/> (дата обращения: 04.05.2024).
53. Официальный сайт компании «ФОРЭС». — URL: <https://www.foresltd.com/> (дата обращения: 04.05.2024).
54. Продукция. — URL: <https://www.wellprop.ru/product/> (дата обращения: 04.05.2024).
55. Можжерин А.В., Коржавин А.Ю. Керамический пропант или песок? // Сфера. Нефть и газ. — 2018. — Т. 1. — С. 92-95.
56. Vakalova T.V., Devyashina L.P., Burihina M.A., Kisner A.S., Pashenko N.V. Alumosilicate ceramic proppants based on natural refractory raw materials // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. — IOP Publishing, 2017. — Т. 286. — С. 012012.
57. Vakalova T.V., Reshetova A.A., Revva I.B., Rusinov P.G., Balamygin D.I. Effect of thermochemical activation of clay raw materials on phase formation, microstructure and properties of alumosilicate proppants // Applied Clay Science. — 2019. — Т. 183. — С. 105335.

58. Freyburg S., Schwarz A. Influence of the clay type on the pore structure of structural ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. — 2007. — Т. 27. — № 2-3. — С. 1727-1733.
59. Bergaya F., Lagaly G., Vayer M. Cation and anion exchange // *Developments in clay science*. — 2006. — Т. 1. — С. 979-1001.
60. Osman R., Radwan A.M., Abu-El-Naga H. Characteristics of Building Bricks Made from Altered Basalt and De-Aluminated Kaolin // *InterCeram: International Ceramic Review*. — 2011. — Т. 60. — С. 130-133.
61. Dhanapandiana S., Shanthib M. Utilization of marble and granite wastes in brick products // *Journal of Industrial Pollution Control*. — 2009. — Т. 25. — № 2. — С. 145-150.
62. Кащеев И.Д., Стрелов К.К., Мамыкин П.С. Химическая технология огнеупоров. — 2007.
63. Костюнин Ю.М., Дятлова Е.М., Дешковец А.В., Юркевич Т.Н. Исследование фазового состава и свойств керамических материалов на основе системы MgO-Al [2] O [3]-SiO [2]. — 1982.
64. Д.М. Ибрагим, С.М. Нага, З.А. Кадер, Е.А. Салам Кордиерит-муллитовые огнеупоры. — 1995. — № 21. — С. 265-269.
65. Vakalova T.V., Pogrebenkov V.M., Chernousova O.A. Structure-phase transitions upon firing of new ceramic feedstock, topaz-containing rocks // *Стекло и керамика*. — 2002. — № 6. — С. 24-27.
66. Pogrebenkova V.V., Vakalova T.V., Gorbatenko V.V., Grekhova M.V. Features of phase formation of mullite-corundum materials in mixtures of kaolin with a fluoriding component // *Refractories and industrial ceramics*. — 2010. — Т. 51. — С. 197-201.
67. Snegirev A.I., Slobodin B.V. Manufacturing process and properties of spherical granules in the MgO — Al₂O₃ — SiO₂ system // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 1998. — Vol. 39. — No. 9-10. — P. 372-374.
68. Khabas T.A., Vereshchagin V.I., Vakalova T.V., Kirchanov A.A., Kulikovskaya N.A., Kozhevnikova N.G. Low-temperature synthesis of the cordierite phase

in ceramic mixtures of natural raw materials // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2003. — Т. 44. — № 3. — С. 181-185.

69. Han K.-B., Graser J., Robert C.J., de Mendonca Filho L.M., McLennan J., Sparks T.D. Synthesis and microstructural evolution in iron oxide kaolinite based proppant as a function of reducing atmosphere, sintering conditions, and composition // *Ceramics International*. — 2018. — Т. 44. — № 8. — С. 9976-9983.

70. Liu Z., Zhao J., Li Y., Zeng Z., Mao J., Peng Y., He Y. Low-temperature sintering of bauxite-based fracturing proppants containing CaO and MnO₂ additives // *Materials Letters*. — 2016. — Т. 171. — С. 300-303.

71. Assem A.I., Nasr-El-Din H.A. Interactions between different acids and bauxitic-based ceramic proppants used in gravel-packed and fractured wells // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. — 2017. — Т. 158. — С. 441-453.

72. Ren Q., Li H., Wu X., Huo Z., Hai O., Lin F. Effect of the calcining temperatures of low-grade bauxite on the mechanical property of mullite ceramics // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. — 2018. — Vol. 15. — No. 2. — P. 554-562.

73. Zhao Y.-R., Wu B.L., Wu T.-T. The development of high-alumina ceramic proppants // *China Ceramics*. — 2010. — Т. 46. — № 2. — С. 46-49.

74. ГОСТ Р. 51761-2013. Пропанты алюмосиликатные // *Технические условия*. М.: Стандартиформ. — 2014.

75. ГОСТ Р. 28874-2004. Огнеупоры. Классификация. — Введ, 2006.

76. Латненское месторождение огнеупорных глин (Центральная Россия). — С. 487-500.

77. Vykov P., Bogomolov A., Bitkeyeva A., Nurgozhin R. RESEARCH OF IRON EXTRACTION FROM PRIMARY STEELMAKING SLAG // *Journal of Applied Engineering Science*. — 2023. — Vol. 21. — No. 4. — P. 1094-1097.

78. Сергеев Н.П., Толегенов Д.Т., Прохорова Д.М. Структурно-фазовые изменения при нагревании техногенных отходов химико-металлургического комплекса-стальных шлаков С АКП «KSP STEEL»(Республика Казахстан) // *Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-*

практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков ЛП Кулёва и НМ Кижнера, Томск, 16-19 мая 2022 г. Т. 1. — Томский политехнический университет, 2022. — Т. 1. — С. 151-152.

79. Сергеев Н.П., Максимова В.Е., Толегенов Д.Т. Исследование возможности использования золы-уноса от сгорания твердого топлива на Павлодарской ТЭЦ (Республика Казахстан) в керамических технологиях // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков ЛП Кулёва и НМ Кижнера, Томск, 16-19 мая 2022 г. Т. 1. — Томский политехнический университет, 2022. — Т. 1. — С. 148-149.

80. Хабас Т.А. Методические указания к выполнению лабораторной и самостоятельной работы по курсам «Физикохимия твердого тела» и «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов». — ТПУ, 2007.

81. Шаталова Т.Б., Шляхтин О.А., Веряева Е. Методы термического анализа // М.: МГУ им. Ломоносова. — 2011.

82. Эгертон Р.Ф. Физические принципы электронной микроскопии. — 2010.

83. Быков Ю.А., Карпухин С.Д., Бойченко М.К. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный анализ // Аппаратура, принцип работы, применение/ЮА Быков, СД Карпухин, МК Бойченко и др. Электр. дан. М.: МГТУ им. НЭ Баумана. — 2003.

84. ГОСТ 19609.20-89. Каолин обогащенный. Метод определения усадки. - 1989.

85. Reinicke A., Rybacki E., Stanchits S., Huenges E., Dresen G. Hydraulic fracturing stimulation techniques and formation damage mechanisms—Implications from laboratory testing of tight sandstone–proppant systems // Geochemistry. — 2010. — Т. 70. — С. 107-117.

86. Raschman P., Fedoročková A., Sučik G. Thermal activation of serpentine prior to acid leaching // Hydrometallurgy. — 2013. — Т. 139. — С. 149-153.

87. Kingery W.D., Bowen H.K., Uhlmann D.R. Introduction to ceramics. T. 17. — John Wiley & Sons, 1976.
88. Valášková M., Zdrávková J., Tokarský J., Martynková G.S., Ritz M., Študentová S. Structural characteristics of cordierite/steatite ceramics sintered from mixtures containing pore-forming organovermiculite // *Ceramics International*. — 2014. — T. 40. — № 10, Part A. — С. 15717-15725.
89. Балкевич В.Л. Техническая керамика. Учебное пособие для вузов. — 1984.
90. Antsiferov V.N., Evstyunin A.V., Porozova S.E. Kaolins of Prosyanyov and Kyshtym as raw materials for cordierite synthesis // *Огнеупоры*. — 1995. — № 7. — С. 27-29.
91. Antsiferov V.N., Porozova S.E., Peshcherenko S.N. Effect of the raw materials on the properties of cordierite ceramics // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 1997. — Vol. 38. — No. 9-10. — P. 388-391.
92. Wang W., Shi Z., Wang X., Fan W. The phase transformation and thermal expansion properties of cordierite ceramics prepared using drift sands to replace pure quartz // *Ceramics International*. — 2016. — T. 42. — № 3. — С. 4477-4485.
93. Kobayashi Y., Sumi K., Kato E. Preparation of dense cordierite ceramics from magnesium compounds and kaolinite without additives // *Ceramics International*. — 2000. — T. 26. — № 7. — С. 739-743.
94. Sumi K., Kobayashi Y., Kato E. Synthesis and Sintering of Cordierite from Ultrafine Particles of Magnesium Hydroxide and Kaolinite // *Journal of the American Ceramic Society*. — 1998. — Vol. 81. — No. 4. — P. 1029-1032.
95. Zobina L.D., Tarnopol'skaya R.A., Belik Ya.G., Pisareva T.V., Vasil'eva N.M. Effect of mineralizing additions on the properties of cordierite-containing ceramics // *Refractories*. — 1983. — Vol. 24. — No. 9-10. — P. 459-462.
96. Andrianov N.T., Abdel'-gavad S.R., Zenkova N.V. Synthesis and sintering of cordierite sol-gel powders based on different magnesium salts // *Glass and Ceramics*. — 2006. — Vol. 63. — No. 11-12. — P. 415-418.

97. Pal D., Chakraborty A.K., Sen S., Sen S.K. The synthesis, characterization and sintering of sol-gel derived cordierite ceramics for electronic applications // *Journal of Materials Science*. — 1996. — Vol. 31. — No. 15. — P. 3995-4005.
98. Okuyama M., Fukui T., Sakurai C. Effects of addition rate and pH of water on cordierite powder prepared by complex-alkoxide hydrolysis // *Journal of non-crystalline solids*. — 1992. — T. 144. — C. 298-304.
99. Kazakos A.M., Komarneni S., Roy R. Sol-gel processing of cordierite: Effect of seeding and optimization of heat treatment // *Journal of Materials Research*. — 1990. — T. 5. — Sol-gel processing of cordierite. — № 5. — C. 1095-1103.
100. Hwang S., Wu J. Effect of Composition on Microstructural Development in MgO–Al₂O₃–SiO₂ Glass-Ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. — 2001. — Vol. 84. — No. 5. — P. 1108-1112.
101. Shieh Y.N., Rawlings R.D., West D.R.F. Constitution of laser melted Al₂O₃–MgO–SiO₂ ceramics // *Materials Science and Technology*. — 1995. — Vol. 11. — No. 9. — P. 863-869.
102. Banjuraizah J., Mohamad H., Ahmad Z.A. Thermal expansion coefficient and dielectric properties of non-stoichiometric cordierite compositions with excess MgO mole ratio synthesized from mainly kaolin and talc by the glass crystallization method // *Journal of alloys and compounds*. — 2010. — T. 494. — № 1-2. — C. 256-260.
103. Rohan P., Neufuss K., Matějček J., Dubský J., Prchlik L., Holzgartner C. Thermal and mechanical properties of cordierite, mullite and steatite produced by plasma spraying // *Ceramics International*. — 2004. — T. 30. — № 4. — C. 597-603.
104. Albilil A.A., Palou M., Kozánková J., Boháč M. Thermal and Microstructure Stability of Cordierite–Mullite Ceramics Prepared from Natural Raw Materials-Part II // *Arabian Journal for Science and Engineering*. — 2015. — Vol. 40. — No. 1. — P. 151-161.

105. Hayati E.Z., Moradi O.M., Kakroudi M.G. Investigation the effect of sintering temperature on Young's modulus evaluation and thermal shock behavior of a cordierite–mullite based composite // *Materials & Design*. — 2013. — T. 45. — C. 571-575.
106. Kiattisaksophon P., Thiansem S. The preparation of cordierite-mullite composite for thermal shock resistance material // *Chiang Mai J Sci*. — 2008. — T. 35. — C. 6-10.
107. Boccaccini D.N., Leonelli C., Rivasi M.R., Romagnoli M., Boccaccini A.R. Microstructural investigations in cordierite–mullite refractories // *Ceramics International*. — 2005. — T. 31. — № 3. — C. 417-432.
108. Camerucci M.A., Urretavizcaya G., Castro M.S., Cavalieri A.L. Electrical properties and thermal expansion of cordierite and cordierite-mullite materials // *Journal of the European Ceramic Society*. — 2001. — T. 21. — № 16. — C. 2917-2923.
109. Ibrahim D.M., Naga S.M., Kader Z.A., Salam E.A. Cordierite-mullite refractories // *Ceramics international*. — 1995. — T. 21. — № 4. — C. 265-269.
110. Yan W., Chen J., Li N., Han B., Wei Y. Lightweight cordierite–mullite refractories with low coefficients of thermal conductivity and high mechanical properties // *Bulletin of Materials Science*. — 2015. — Vol. 38. — No. 2. — P. 409-415.
111. Chotard T., Soro J., Lemercier H., Huger M., Gault C. High temperature characterisation of cordierite–mullite refractory by ultrasonic means // *Journal of the European Ceramic Society*. — 2008. — T. 28. — № 11. — C. 2129-2135.
112. Vakalova T.V., Sergeev N.P., Maksimova V.E., Rusinov P.G., Balamygin D.I. Improvement of sinterability and mechanical properties of magnesia-silicate ceramics with enstatite phase from mixtures of serpentinite with silica additives // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. — 2022. — T. 106. — C. 86-102.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Основные требования к керамическим пропантам

Таблица А.1 - Требования к алюмосиликатным керамическим пропантам

Наименование показателя	Значение показателя для фракции							
	10/14	12/18	12/20	16/20	16/30	20/40	30/50	40/70
1 Массовая доля Al_2O_3 , %, не менее	50							
2 Гранулометрический состав, %, не более - массовая доля гранул: оставшихся на сите номер:								
7	0,1	-	-	-	-	-	-	-
8	-	0,1	0,1	-	-	-	-	-
12	-	-	-	0,1	0,1	-	-	-
16	-	-	-	-	-	0,1	-	-
20	-	-	-	-	-	-	0,1	-
30	-	-	-	-	-	-	-	0,1
прошедших через сито номер:								
20	1,0	-	-	-	-	-	-	-
30	-	1,0	1,0	-	-	-	-	-
40	-	-	-	1,0	1,0	-	-	-
50	-	-	-	-	-	1,0	-	-
70	-	-	-	-	-	-	1,0	-
100	-	-	-	-	-	-	-	1,0
3 Массовая доля гранул основной фракции, %, не менее	90,0							
4 Сферичность, условные единицы, не менее	0,7							
5 Округлость, условные единицы, не менее	0,7							
6 Растворимость в смеси соляной и фтористоводородной кислот, %, не более	8,0							
7 Растворимость в соляной кислоте, %, не более	1,0							
8 Мутность, ЕМФ, не более	200							
9 Насыпная плотность, $г/см^3$, не более	1,9							
10 Сопротивление раздавливанию, %, не более, при давлении, МПа:								
51,7	25,0	20,0	20,0	20,0	15,0	7,0	7,0	5,0
68,9	-	25,0	25,0	25,0	20,0	10,0	10,0	8,0
11 Относительное изменение массы при прокаливании, %, не более	5,0							

Таблица А.2 – Требования к магнезиально-силикатным керамическим пропантам

Наименование показателя	Значение показателя для фракции						
	10/14	12/18	16/20	16/30	20/40	30/50	40/70
1 Массовая доля, %, не менее:							
MgO	8						
SiO ₂	50						
2 Гранулометрический состав, %, не более - массовая доля гранул, оставшихся на сите номер:							
6	0,1	-	-	-	-	-	-
8	-	0,1	-	-	-	-	-
12	-	-	0,1	0,1	-	-	-
16	-	-	-	-	0,1	-	-
20	-	-	-	-	-	0,1	-
30	-	-	-	-	-	-	0,1
прошедших через сито номер:							
20	1,0	-	-	-	-	-	-
30	-	1,0	-	-	-	-	-
40	-	-	1,0	1,0	-	-	-
50	-	-	-	-	1,0	-	-
70	-	-	-	-	-	1,0	-
100	-	-	-	-	-	-	1,0
3 Массовая доля гранул основной фракции, %, не менее	90,0						
4 Сферичность, условные единицы, не менее	0,7						
5 Округлость, условные единицы, не менее	0,7						
6 Растворимость в смеси кислот, %, не более	10,0						
7 Растворимость в 15%-ной соляной кислоте, %, не более	1,0						
8 Мутность, NTU, не более	250						
9 Насыпная плотность, г/см ³ , не более	1,75						
10 Кажущаяся плотность, г/см ³ , не более	3,10						
11 Абсолютная (истинная) плотность, г/см, не более	3,10						
12 Сопротивление раздавливанию, %, не более, при давлении, МПа:							
34,5	20,0	15,0	15,0	10,0	5,0	2,0	2,0
51,7	25,0	20,0	20,0	15,0	7,0	5,0	5,0
68,9	-	25,0	25,0	20,0	10,0	10,0	8,0
13 Относительное изменение массы при прокаливании, %, не более	4,0						
Примечание - Сопротивление раздавливанию определяют при давлениях 34,5; 51,7 и 68,9 МПа, что соответствует давлению 5000, 7500 и 10000 фунт/дюйм.							

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Изменение цвета серпентинита в исходном состоянии и его продуктов обжига при температуре 600–1500 °С

Исход- ные об- разцы	Температура нагрева, °С									
	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
С неразрушенной структурой										
										
Образцы полусухого прессования										
										

Рисунок Б.1 – Изменение цвета серпентинита в исходном состоянии и его продуктов обжига при температуре 600–1500 °С [112]

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Свойства полученных обожжённых образцов из композиций «зола-унос – металлургический шлак»

Таблица В.2 – Свойства полученных обожжённых образцов полусухого прессования из композиций «зола-унос – металлургический шлак»

Шифр состава	Компонентный состав смеси, %		Температура обжига, °С	Свойства		
	зола	шлак		усадка, %	водопоглощение, %	прочность на сжатие, МПа
<i>Зола –унос – основа, шлак – добавка</i>						
З ₁₀₀ Ш ₀	100	0	1000	1,4	31,4	9,0
			1050	1,7	31,1	9,0
			1100	2,2	30,5	12,0
			1150	9,2	27,3	23,7
			1200	9,2	19,2	53,6
З ₉₀ Ш ₁₀	90	10	1000	0,86	30,30	20,16
			1050	0,96	31,51	17,29
			1100	0,79	32,36	15,12
			1150	1,80	30,24	25,84
			1200	13,21	11,24	159,80
З ₈₀ Ш ₂₀	80	20	1000	0,88	25,94	32,36
			1050	0,82	29,09	31,57
			1100	0,50	29,85	31,40
			1150	1,84	28,02	43,47
			1200	11,39	13,32	163,15
З ₇₀ Ш ₃₀	70	30	1000	0,67	27,23	31,42
			1050	0,66	26,71	32,69
			1100	0,53	29,02	42,41
			1150	4,91	23,08	79,68
			1200	16,61	3,34	262,19
З ₆₀ Ш ₄₀	60	40	1000	0,56	24,88	30,14
			1050	0,73	26,50	30,54
			1100	1,46	26,81	38,53
			1150	11,67	13,94	160,26
			1200	14,90	0,84	117,11
Ш ₅₀ З ₅₀	50	50	1000	0,37	Не опр.	25,49
			1050	0,63	26,27	30,95
			1100	5,35	21,77	52,57
			1150	16,33	1,61	230,57
<i>Шлак – основа, зола-унос - добавка</i>						
Ш ₈₀ З ₂₀	20	80	1000	0,58	20,41	19,67
			1050	0,48	21,29	19,59
			1100	0,54	21,05	31,88
			1150	6,76	15,74	70,15
			1200	14,91	8,29	161,20
Ш ₇₀ З ₃₀	30	70	1000	0,29	22,81	25,92
			1050	0,65	22,55	19,76
			1100	7,50	15,68	93,52
			1150	15,39	2,73	183,39
			1200	14,57	0,41	158,36
Ш ₆₀ З ₄₀	40	60	1000	0,15	23,20	28,85
			1050	0,80	25,08	28,57
			1100	7,79	14,86	100,91
			1150	13,75	1,57	203,76