

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

БІЛОУСОВ ОЛЕГ ЮРІЙОВИЧ

УДК 666.641

ДИСЕРТАЦІЯ

**ФІЛЬТРУВАЛЬНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОРОУТВОРЮЮЧИХ
МАТЕРІАЛІВ РІЗНОГО ГЕНЕЗИСУ**

Спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ О.Ю. Білоусов

підпис Ініціали та прізвище дисертанта

Науковий керівник Свідерський Валентин Анатолійович, доктор технічних наук, професор

Київ - 2021

АНОТАЦІЯ

Білоусов О.Ю. Фільтрувальні композити на основі пороутворюючих матеріалів різного генезису – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – «Технологія тугоплавких неметалічних і матеріалів» – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2021.

Дисертацію присвячено розвитку наукових засад хімічної технології виробництва пористих керамічних фільтрувальних матеріалів за умов розширення сировинної бази, підвищення експлуатаційної надійності та конкурентоспроможності.

Комплексне вирішення питань індустріального розвитку, життєзабезпечення та охорони довкілля обумовило необхідність реалізації процесів фільтрації та очищення повітря, газів та рідин за допомогою пористих матеріалів. При цьому приділяється увага розширенню асортименту таких матеріалів, підвищенню показників властивостей та експлуатаційної надійності шляхом.

Практичне розповсюдження в системах фільтрування та очищення отримали елементи пористої кераміки, які вироблялись в Україні на Славянському керамічному комбінаті. Показано перспективи застосування виробів з пористої кераміки для очищення повітря, для фільтрації питної, побутової та стічної води, очищення тонко дисперсного кремнезему, для фільтрації розплавів металів, в технології полімерів і текстилю, в хіміко-фармацевтичній промисловості та агропромисловому комплексі, для виготовлення спеціальних приладів.

Разом з тим постійне розширення напрямків застосування та технічних вимог до виробів пористої кераміки потребує подаршої модернізації технології їх виготовлення на основі поглиблення наукових уявлень про

критерії вибору вихідних матеріалів, їх фізико-хімічні властивості та особливості формування структури виробів.

Відомі розробки по технології пористої кераміки головним чином базуються на використанні висококонцентрованих дисперсних систем на основі ресурсоємного керамічного шамоту, виготовленого шляхом високотемпературного випалу вогнетривких глин. При цьому аналіз наповнювача як фактору впливу на формування структури та властивостей виробів зводиться до варіювання його гранулометричного складу. У більшості відомих розробок структурні характеристики фільтруючої кераміки обмежуються показниками загальної або відкритої пористості, а експлуатаційні характеристики – показниками повітряпроникності та газопроникності. При цьому ефективність очищення пов'язується із зменшенням діаметру пор при одночасному зменшенні продуктивності.

Подальший розвиток конкурентоспроможного національного виробництва, збільшення асортименту та напрямків використання виробів з пористої кераміки нерозривно пов'язані з розширенням сировинної бази, розробкою нових складів мас, вдосконаленням технологічних процесів та обладнання, поглибленням наукових уявлень про зв'язок склад → структура → властивості у висококонцентрованих дисперсних силікатних системах.

Мета дисертаційної роботи полягає у розвитку науково-технічних засад національного виробництва конкурентоспроможної пористої кераміки для систем очищення, зрошення та аерації шляхом розширення сировинної бази, встановлення закономірностей формування порової структури фільтруючої кераміки на основі наповнювачів різного генезису.

Для досягнення поставленої мети вирішено наступні завдання:

– вибрати різновиди матеріалів-наповнювачів, здатних забезпечити заміну в технології пористої кераміки енергоємного керамічного шамоту з вогнетривких глин;

– визначити особливостей фазового складу та властивостей поверхні вихідних матеріалів-наповнювачів як факторів фільтруючої здатності пористої кераміки;

– дослідити залежність характеристик пористості та властивостей кераміки при диференціації різновидів наповнювачів та режимів випалу;

– Оцінити ефективність введення пороутворюючих добавок відходів промисловості як техногенної сировини;

– визначити нові склади мас для виготовлення пористої кераміки при низькотемпературному тв. швидкісному випалі;

– розробити нові конструктивні рішення застосування пористої кераміки в системах фільтрації та очищення різного призначення.

Об’єкт дослідження – пориста кераміка на основі наповнювачів різного генезису.

Предмет дослідження – особливості та фізико-хімічні закономірності формування порової структури фільтруючої кераміки на основі наповнювачів різного генезису.

Для досліджень застосовано комплекс фізико-хімічних і інструментальних методів аналізу та стандартизованих тестувань. Ліофільність та змочуваність полярною та неполярною рідиною оцінювалась за вдосконаленим методом Б.В. Дерягіна. Структура і фазовий склад визначались за допомогою рентгенофазового, електронномікроскопічного та інфрачервоного методів фізико-хімічного аналізу. Обробка результатів експериментів здійснювалась при застосуванні методів математичної статистики.

Досліджено склад, структуру і властивості поверхні різновидів вихідних матеріалів штучного (керамічний шамот) та природного (магматичні породи) походження як основної сировини - наповнювачі та техногенних поризуючих добавок для виготовлення пористих фільтрувальних композитів поліфункціонального призначення.

Сформульовані вимоги і розроблено нові раціональні склади фільтрувальних матеріалів на основі композицій сировини різного генезису при диференціації кількісного співвідношення компонентів, їх гранулометрії, зв'язуючих і поризуючих, умов формування та ступеню термічної обробки.

Створено нові раціональні склади пористої кераміки на основі сировини різного генезису при диференціації різновидів і кількісного співвідношення компонентів, поризуючих техногенних добавок та ступеню термічної обробки.

Розроблено технологічні принципи застосування вихідних матеріалів різного генезису для виготовлення елементів кераміки як фільтрувальних композитів з урахуванням енергетичного стану і ліофільності поверхні порової структури. Вдосконалено конструкцію і проведено промисловий випуск елементів пористої кераміки для технічних систем аерації та водоочищення і зрошення ґрунту.

Ключові слова: вироби фільтрувальні, пориста кераміка, матеріали сировинні, генезис, склад, властивості поверхні, випал, пористість, конструкція, водоочищення, зрошення ґрунту.

SUMMARY

Bilousov O.U. Filter composites based on pore-forming materials of different genesis – Qualification scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation for obtaining the scientific degree of the candidate of technical sciences on the specialty 05.17.11 – Technology of hard-melting nonmetallic materials. - National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kiev Polytechnic Institute», Kyiv, 2021.

The thesis is devoted to the development of scientific bases of chemical technology of production of porous ceramic filter materials under conditions of expansion of raw material base, increase of operational reliability and competitiveness.

Comprehensive solution of issues of industrial development, life support and environmental protection has necessitated the implementation of filtration and purification of air, gases and liquids using porous materials. At the same time, attention is paid to expanding the range of such materials, increasing the performance and operational reliability.

Elements of porous ceramics, which were produced in Ukraine at the Slavyansky ceramic plant, became practically widespread in filtration and purification systems. There were shown the prospects for the use of porous ceramic products for air purification, for filtration of drinking, domestic and wastewater, purification of finely divided silica, for filtration of metal melts, in polymer and textile technology, in the chemical-pharmaceutical industry and agro-industrial complex, for the manufacture of special devices.

However, the constant expansion of applications and technical requirements for porous ceramics requires further modernization of their technology based on the deepening of scientific ideas about the criteria for selecting raw materials, their physical and chemical properties and features of the structure of products.

Known developments in the technology of porous ceramics are mainly based on the use of highly concentrated dispersed systems based on resource-intensive

ceramic fireclay, made by high-temperature firing of refractory clays. The analysis of the filler as a factor influencing the formation of the structure and properties of the products is reduced to the variation of its particle size distribution. In most known developments, the structural characteristics of filter ceramics are limited by indicators of total or open porosity. The cleaning efficiency is associated with a decrease in pore diameter while reducing productivity.

Further development of competitive national production, increasing the range and directions of use of porous ceramics are inextricably linked with the expansion of raw materials, development of new mass compositions, improvement of technological processes and equipment, absorption of scientific ideas about the connection composition → structure → properties in highly concentrated dispersed silicate systems.

The aim of this work is to develop scientific and technical principles of national production of competitive porous ceramics waiting for cleaning, irrigation and aeration systems by expanding the raw material base, establishing patterns of formation of the pore structure of filter ceramics based on fillers of different genesis.

To achieve this goal the following tasks are solved:

- to choose varieties of filler materials capable of providing replacement in the technology of porous composites of energy-intensive ceramic slurry of refractory clays;
- to determine the features of the phase composition and surface properties of the source materials-fillers as factors of the filtering ability of porous ceramics;
- to investigate the dependence of porosity characteristics and properties of ceramics in the differentiation of types of fillers and firing modes;
- to evaluate the effectiveness of the introduction of pore-forming additives of industrial waste as man-made raw materials;
- to determine new mass compositions for the manufacture of porous ceramics at low temperature and high-speed sintering;
- to develop new design solutions for the use of porous ceramics in filtration and purification systems for various purposes.

The object of the research – porous ceramics based on fillers of different genesis.

The subject of research – features and physicochemical regularities of formation of pore structure of filter ceramics on the basis of fillers of different genesis.

A set of physicochemical and instrumental methods of analysis and standardized testing were used for research. Lyophilicity and wettability by polar and nonpolar liquid were evaluated by the improved technique of B.V. Deryagin. The structure and phase composition were determined using X-ray phase, electron microscopic and infrared methods of physicochemical analysis. Processing of experimental results was carried out using the methods of mathematical statistics.

The composition, structure and surface properties of varieties of raw materials of artificial (ceramic fireclay) and natural (magmatic rocks) origin as the main raw material – fillers and man-made cutting additives for the manufacture of porous filter composites for multifunctional purposes have been studied.

New rational compositions of porous ceramics based on raw materials of different genesis with differentiation of varieties and quantitative ratio of components, porous man-made additives and the degree of heat treatment have been created.

Technological principles of application of initial materials of different genesis for production of elements of ceramics as filter composites taking into account an energy condition and lyophilicity of a surface of pore structure are developed. The design has been improved and the industrial production of porous ceramic elements for technical systems of aeration and water purification and soil irrigation has been made.

Keywords: filter products, porous ceramics, raw materials, genesis, composition, surface properties, firing, porosity, construction, water treatment, soil irrigation

ЗМІСТ

	стор.
Вступ	12
Розділ 1 Розвиток технології виробництва та напрямки використання пористої кераміки.....	8
1.1 Структурування та властивості кераміки.....	18
1.2 Пориста фільтруюча кераміка.....	22
1.2.1 Склади мас і структурні особливості пористої кераміки.....	24
1.2.2. Сировинні компоненти для виробництва пористої кераміки.....	30
1.2.3 Особливості технології виробництва пористої кераміки.....	35
Висновки до розділу 1.....	39
Розділ 2 Об'єкти та методи їх дослідження	41
2.1 Дослідні наповнювачі, зв'язуючі та поризуючі.....	41
2.1.1 Керамічний шамот.....	41
2.1.2 Природні матеріали-наповнювачі.....	47
2.1.3 Техногенні пороутворюючі матеріали.....	50
2.2 Особливості технології виготовлення зразків пористої кераміки.....	52
2.3 Методи досліджень і тестувань.....	5
	3
2.3.1. Аналіз енергетичного стану поверхні матеріалів.....	54
2.3.2. ІЧ-спектроскопія матеріалів.....	55
Розділ 3 Енергетичний стан поверхні матеріалів-наповнювачів.....	57
3.1 Властивості поверхні керамічного шамоту.....	57
3.2 Властивості поверхні природних матеріалів-наповнювачів.....	65

Висновки по розділу 3.....	73
Розділ 4 Формування складу і структури кераміки з використанням шамоту і мінеральних наповнювачів.....	74
4.1 Пориста кераміка із мас на основі шамоту.....	74
4.1.1 Пориста кераміка при швидкісному випалі.....	78
4.1.2 Аналіз порової структури кераміки на основі шамоту.....	79
4.1.3 Фазовий склад кераміки на основі шамоту.....	82
4.2 Фізико-хімічні властивості і склад поверхні дисперсних керамічних матеріалів на основі шамоту... ..	86
4.3 Пориста кераміка із мас на основі природних матеріалів вулканічного походження.....	95
4.3.1 Пориста кераміка на основі природних матеріалів при швидкісному випалі.....	98
4.3.2 Фазовий склад кераміки на основі вулканічних порід.....	102
4.3.3 Властивості поверхні кераміки на основі природних матеріалів.....	104
Висновки по розділу 4.....	112
Розділ 5 Вдосконалення технології виготовлення пористої кераміки	114
5.1 Пориста кераміка на основі композицій штучних і природних наповнювачів.....	114
5.2 Особливості застосування відходів виробництва паперу для виготовлення пористої кераміки.....	132
5.3 Застосування відходів виробництва рису для виготовлення пористої кераміки.....	150
5.4 Технологічні і конструктивні рішення в системах із застосуванням пористої кераміки.....	163

Висновки по розділу 5.....	173
Висновки.....	175
Список використаних джерел.....	178
Додатки:	
Додаток А	Пориста кераміка виробництва ТОВ «Екосинтез-Керамікс ЛТД».....202
Додаток Б	ТУ У 26.2-32233266-001-2003 «Вироби титрувальні з пористої кераміки. Технічні умови».....203
Додаток В	Зміни до ТУ У 26.2-32233266-001-2003 «Вироби титрувальні з пористої кераміки. Технічні умови».....210
Додаток Г	Застосування пористої кераміки в технічних системах водоочищення та зрошення ґрунту. (Проектні пропозиції).....212
Додаток Д	Патент України № 41623 Фільтрувальний елементдискового фільтра.....218
Додаток Е	Патент України № 39564 Спосіб виготовлення виробів фільтруючої кераміки.....219
Додаток Ж	Патент України № 53283 Спосіб виготовлення виробів фільтруючої кераміки з щілиноподібною порожниною.....220
Додаток И	Патент України № 50945 Внутрішньогрунтовий зрошувач.....221

ВСТУП

Комплексне вирішення питань індустріального розвитку, життєзабезпечення та охорони довкілля обумовило необхідність реалізації процесів фільтрації та очищення повітря, газів та рідин за допомогою пористих матеріалів. При цьому приділяється увага розширенню асортименту таких матеріалів, підвищенню показників властивостей та експлуатаційної надійності шляхом.

Практичне розповсюдження в системах фільтрування та очищення отримали елементи пористої кераміки, які вироблялись в Україні на Слов'янському керамічному комбінаті. Показано перспективи застосування виробів з пористої кераміки для очищення повітря, для фільтрації питної, побутової та стічної води, очищення тонко дисперсного кремнезему, для фільтрації розплавів металів, в технології полімерів і текстилю, в хіміко-фармацевтичній промисловості та агропромисловому комплексі, для виготовлення спеціальних приладів.

Разом з тим постійне розширення напрямків застосування та технічних вимог до виробів пористої кераміки потребує подальшої модернізації технології їх виготовлення на основі поглиблення наукових уявлень про критерії вибору вихідних матеріалів, їх фізико-хімічні властивості та особливості формування структури виробів.

Виконані розробки по технології пористої кераміки головним чином базуються на використанні висококонцентрованих дисперсних систем на основі ресурсоемного керамічного шамоту, виготовленого шляхом високотемпературного випалу вогнетривких глин. При цьому аналіз наповнювача як фактору впливу на формування структури та властивостей виробів зводиться до варіювання його гранулометричного складу. У більшості відомих розробок структурні характеристики фільтруючої кераміки обмежуються показниками загальної або відкритої пористості, а експлуатаційні характеристики – показниками повітропроникності та

газопроникності. При цьому ефективність очищення пов'язується із зменшенням діаметру пор при одночасному зменшенні продуктивності.

Подальший розвиток конкурентоспроможного національного виробництва, збільшення асортименту та напрямків використання виробів з пористої кераміки нерозривно пов'язані з розширенням сировинної бази, розробкою нових складів мас, вдосконаленням технологічних процесів та обладнання, поглибленням наукових уявлень про зв'язок склад → структура → властивості у висококонцентрованих дисперсних силікатних системах, що є актуальною науково-технічною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Дисертаційна робота виконувалась згідно з планами науково-дослідної діяльності кафедри хімічної технології композиційних матеріалів НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського» у рамках ініціативних тем «Фільтрувальні композити з матеріалів різного генезису» (ДР № 0119U103719), «Синтез полімерних композитів з органічними та неорганічними компонентами» (ДР № 0119U103717), в яких здобувач був відповідальним виконавцем.

Мета і завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи полягала у розвитку науково-технічних засад національного виробництва конкурентоспроможної пористої кераміки для систем очищення, зрошення та аерації шляхом розширення сировинної бази, встановлення закономірностей формування порової структури фільтруючої кераміки на основі наповнювачів різного генезису.

Для досягнення поставленої мети ставились до виконання наступні завдання:

– вибрати різновиди матеріалів-наповнювачів, здатних забезпечити заміну в технології пористої кераміки енергоємного керамічного шамоту з вогнетривких глин;

– визначити особливостей фазового складу та властивостей поверхні вихідних матеріалів-наповнювачів як факторів фільтруючої здатності пористої кераміки;

– дослідити залежність характеристик пористості та властивостей кераміки при диференціації різновидів наповнювачів та режимів випалу;

– оцінити ефективність введення пороутворюючих добавок відходів промисловості як техногенної сировини;

– визначити нові склади мас для виготовлення пористої кераміки при низькотемпературному швидкісному випалі;

– розробити нові конструктивні рішення застосування пористої кераміки в системах фільтрації та очищення різного призначення.

Об’єкт дослідження – пориста кераміка на основі наповнювачів різного генезису.

Предмет дослідження – особливості та фізико-хімічні закономірності формування порової структури фільтруючої кераміки на основі наповнювачів різного генезису.

Методи дослідження. В ході роботи хімічний та гранулометричний склад вихідної сировини, фізико-технічні та експлуатаційні властивості пористої кераміки визначали згідно з діючими нормативно-технічними документами. Ліофільність та змочуваність полярною та неполярною рідиною оцінювалась за допомогою інструментальних методів. Структура і фазовий склад досліджуваних матеріалів визначались за допомогою рентгенофазового (ДРОН-4-07), електронномікроскопічного (SEM) та інфрачервоного (Specord-75) методів фізико-хімічного аналізу. Обробка результатів експериментів здійснювалась при застосуванні методів математичної статистики.

Наукова новизна отриманих результатів.

Обґрунтовано і експериментально підтверджено концепцію регулювання фільтруючої здатності пористої кераміки з урахуванням фактору енергетичного стану та ліофільності поверхні частинок наповнювача.

Виявлено залежності характеристик порової структури кераміки від хіміко-мінералогічного складу матеріалу-наповнювача та ступеню випалу при однаковому гранулометричному складі та параметрах виготовлення.

Показана можливість регулювання характеристик порової структури, фазового складу та ступеню ліофільності кераміки при використанні композицій наповнювачів різного генезису.

Встановлено ефект інтенсифікації розвитку відкритих пор при використанні добавок техногенної сировини, дана його порівняльна оцінка ефекту для різновидів та кількості добавок.

Практичне значення отриманих результатів.

Обґрунтовано технологічні принципи виготовлення елементів пористої кераміки для сучасних систем очищення та зрошення з урахуванням вимог ресурсозбереження та енергоощадження.

На основі отриманих результатів експериментально-теоретичних досліджень:

- розроблено нові склади мас для виготовлення пористої кераміки на основі наповнювачів штучного і природного походження та їх композицій;
- реалізовано метод підвищення відкритої пористості кераміки при введенні різновидів техногенної сировини з високим вмістом органічних речовин;
- запропоновано метод ангобування поверхні елементів кераміки для зменшення діаметру відкритих пор;
- вдосконалено конструкцію елементів пористої кераміки для технічних систем очищення рідин, металів та сільськогосподарського зрошення.

Результати роботи впроваджено на підприємствах "ЕКОСИНТЕЗ-КЕРАМІКС ЛТД", ТОВ «Ситалл» (м. Слов'янськ Донецької області). Внесено відповідні зміни та доповнення до ТУ У 26.2-32233266-001-2003 «Вироби титрувальні з пористої кераміки. Технічні умови».

Результати роботи також впроваджено у навчальний процес для підготовки магістрів за спеціальністю 161 – «Хімічні технології та інженерія» на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів НТУ України «КПІ імені Ігоря Сікорського».

Особистий внесок здобувача. Положення і результати, винесені на захист дисертаційної роботи, отримані здобувачем особисто. У дисертаційній роботі використані власні ідеї автора. Експериментальні дослідження у лабораторних та напівпромислових умовах виконувалися автором особисто або за безпосередньої участі у складі наукової групи в період з 2003 по 2020 роки.

Особисто здобувачем виконано: критичний аналіз джерел інформації; вибір та порівняння фізико-хімічних властивостей мінеральних наповнювачів різного генезису, обробку отриманих даних експериментальних досліджень, визначення напрямків практичного застосування створеної пористої кераміки із конструктивним вдосконаленням відповідних систем очищення та зрошування; написання та оформлення друкованих робіт; захист новизни розробок через патентування.

Обговорення результатів досліджень, їх інтерпретація, узагальнення та висновків здійснювались разом із науковим керівником д.т.н., професором Свідерським В.А. та іншими фахівцями, які є співавторами наукових праць або рецензентами публікацій.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційного дослідження доповідались та обговорювались на наступних конференціях, семінарах та форумах: Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні керамічні матеріали та вироби» (м. Київ, 2006 р.); International conference «Science, research, development. Technics and technology» (Baku,

2019 р.); LV Международной заочной конференции «Развитие науки в XXI веке» (м. Харків, 2019 р.); VIII Міжнародній конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології: НТУ У «КПІ ім. Ігоря Сікорського» (м. Київ, 2020 р.); X International Scientific and Practical Conference «Topical issues of the development of modern science» (Sofia, Bulgaria, 2020); II Міжнародній науково-практичній конференції «Пріоритетні напрями досліджень в науковій та освітній діяльності» - Львівський науковий форум (м. Львів, 2020 р.).

Публікації. За результатами досліджень опубліковано 26 наукових праць, у тому числі 12 статей у наукових фахових виданнях (з них 7 статей у періодичних наукових виданнях інших держав, які входять до ОЕСР та Європейського Союзу, 1 закордонних виданнях, що входять до WoS), 8 патентів України, 5 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Матеріали дисертації викладено на 221 сторінці друкованого тексту, у тому числі 61 таблиця, 84 рисунки та 8 додатків. Список використаних джерел включає 213 найменувань.

РОЗДІЛ 1

РОЗВИТОК ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ТА НАПРЯМКИ ВИКОРИСТАННЯ ПОРИСТОЇ КЕРАМІКИ

Виробництво кераміки пройшло багатовіковий шлях від професійних таємниць окремих майстрів до потужної промисловості на основі науково обґрунтованих технологій [1-4]. Розповсюдженість родовищ і значні запаси необхідної сировини забезпечили розвиток керамічної промисловості України з випуском виробів широкого асортименту [5 - 12]. В цьому аспекті привертає увагу виробництво пористої кераміки, необхідної для реалізації сучасних процесів фільтрації та очищення газоподібних і рідких речовин.

1.1. Структурування та властивості кераміки

Експлуатаційному призначенню матеріалів і виробів мають відповідати їх властивості, що залежать від складу та структури. Це відповідає уявленням сучасного матеріалознавства про зв'язок склад структура властивості [13-15].

Працями українських вчених показано [16-18], що технологічний процес виробництва кераміки є за своєю суттю процесом формування та послідовних перетворень їх коагуляційної, конденсаційної та кристалізаційної структур. Отже для ефективного регулювання властивостей та підвищення якості будівельної кераміки слід комплексно розглядати процеси структурування мас і виробів та технології виробництва.

В сучасній технології будівельної кераміки використовуються маси, що значно відрізняються концентрацією частинок дисперсної фази або вологістю: шлікерні та пластичні маси, преспорошки.

Незалежно від хімічної природи, фізичних властивостей та призначення дисперсні системи з участю твердих фаз поділяють [19, 20] на групи, в тому числі:

– двофазні системи типу тверда дисперсна фаза-рідинне дисперсійне середовище – відносять керамічні шлікерні маси та маси для пластичного формування;

– трьохфазні системи типу тверда дисперсна фаза-рідинне дисперсійне середовище-газове середовище – керамічні маси для напівсухого пресування та вібропресування.

Саме до останньої відносяться висококонцентровані дисперсні системи мас для виготовлення пористої кераміки.

Взаємодія дисперсних частинок сировинних матеріалів із водою супроводжується утворенням коагуляційної структури керамічних мас, яка суттєво відрізняється за показниками структурно-механічних та технологічних властивостей [21].

Встановлено, що характеристики коагуляційних структур керамічних мас залежать від ступеню фізико-хімічної взаємодії частинок дисперсної фази з водним дисперсійним середовищем. В свою чергу, ця взаємодія визначається складом і властивостями дисперсійного середовища та, головним чином – хіміко-мінералогічним складом і властивостями поверхні дисперсної фази. Дослідженням вказаних факторів коагуляційного структуроутворення щодо розвитку ефективної питомої поверхні, енергетичного стану та ліофільності частинок дисперсної фази розвинуті трудами вітчизняних та іноземних вчених [22-25].

Виявлено особливості коагуляційного структуроутворення керамічних мас з високою концентрацією дисперсної фази [26,27], до яких відносяться вихідні маси для виготовлення пористої кераміки. При цьому слід звернути увагу, що в технології пористої кераміки на стадії формування дисперсійним середовищем крім води можуть бути рідке скло або деякі інші зв'язуючі.

Процес переходу від коагуляційної до конденсаційної та кристалізаційної структур в сучасній технології будівельної кераміки, в тому числі пористої, має місце при термічній обробці на стадіях сушки та випалу.

Кінетика та динаміка цього процесу структуроутворення є різними для кожного з технологічних процесів виготовлення виробів певного призначення та асортименту. Так, у технологічних процесах виробництва плиток та пористої кераміки сировинні суміші піддають зовнішньому тиску задля формування виробів. При цьому структура напівфабрикату характеризується кількістю та особливостями контактування частинок дисперсної фази. Конденсаційні структури мають у порівнянні з коагуляційними значно більшу міцність.

Кристалізаційні структури кераміки формуються при випалюванні, коли при значному підвищенні температури контакти часток шляхом спікання переходять у міцні фазові. Особливості формування та параметрів кристалізаційної структури кераміки здійснюють визначальний вплив на кінцеві експлуатаційні властивості виробів [28-30].

У більшості випадків спікання виробів будівельної кераміки є твердофазовим у присутності рідкої фази, концентрація якої у випадку технології пористої кераміки головним чином визначається різновидом і вмістом зв'язуючого компоненту – рідкого скла або глини.

Кристалізаційна структура кераміки характеризуються видом, кількістю, ступенем морфологічної досконалості кристалічних утворень, складом склофази, співвідношенням кристалічної та склофаз, особливостями розподілу кристалічних утворень у останній, пористістю та розподілом пор по різновидам [31,32].

Вказується [20], що властивості та довговічність матеріалів багато в чому визначаються дисперсністю і концентрацією твердих фаз в дисперсних системах, з яких ці матеріали утворюються, в тому числі керамічні вироби після спікання.

Основними показниками властивостей виробів, що визначаються кристалізаційною структурою, є міцність, густина, морозостійкість, термостійкість, хімічна стійкість, а у випадку фільтруючої кераміки – пористість [33].

Вплив на ступінь досконалості кристалізаційної структури практично здійснюється:

- оптимізацією хіміко-мінералогічного складу та дисперсності керамічних мас;
- введенням плавнів і мінералізаторів;
- вибором режимів випалу.

Спінання в процесі випалювання є важливою стадією технологічного процесу виготовлення кераміки, внаслідок чого завершується формування структури і визначаються показники властивостей виробів, в тому числі пористість і фільтруюча здатність.

При спіканні можливі внутрішні процеси: зміни пористості, кристалізація, утворення рідинної фази, просторовий перерозподіл фаз, зменшення концентрації дефектів в кристалічних фазах, поліморфні перетворення певних фаз, хімічні реакції в твердих фазах та реакції за участю рідинної фази, утворення нових фаз і твердих розчинів.

В хімічній технології кераміки та вогнетривів [34-37] керамічні вироби класифікують за ступенем спікання на два класи: з суцільним черепком при водопоглинанні до 5 мас.% та з пористим черепком при водопоглинанні понад 5 мас.%, до яких відносяться фільтруючі матеріали.

Визнано, що енергетичною основою спікання є вільна енергія на фазових межах кристал – кристал, кристал – розплав, кристал – газ, вільна енергія руйнування кристалічної ґратки. При цьому фактори, що приводять до збільшення вільної енергії системи, сприяють прискоренню дифузійних процесів та інтенсифікації спікання. Відзначається, що при реакційному спіканні тіло, що нагрівається, зазнає глибоких внутрішніх перетворень: змінюються енергетичний стан та фазовий склад, маса, пористість, густина, а також відповідно механічні, термічні, теплофізичні, електрофізичні та інші властивості.

Процес спікання включає перебудову кристалітів твердого тіла. Модель процесу передбачає утворення на поверхні пор вакансій, що

дифундують потім до меж зернин, які служать пастками вакансій. Рухливою силою дифузії служить поверхнева енергія пор, що генерують вакансії. Вільна енергія зменшується зі зменшенням поверхні і тому частинки намагаються зменшити свою поверхню шляхом згладжування кутів та ін.

Спікання керамічного матеріалу залежить від фізико-хімічної природи як скловидної, так і твердої фаз. Спікання інтенсифікується, якщо тверда фаза характеризується високою дисперсністю та дефектами кристалічної ґратки.

В залежності від характеру взаємодії компонентів мас та умов процесу виділяють спікання в твердій фазі та спікання в присутності рідинної фази. Останнє в значній мірі відноситься до технології пористої кераміки.

1.2. Пориста фільтруюча кераміка

Комплексне вирішення питань індустріального розвитку, життєзабезпечення та охорони довкілля обумовило необхідність реалізації процесів фільтрації та очищення повітря, газів та рідин за допомогою пористих матеріалів [38-49].

При цьому приділяється увага розширенню асортименту таких матеріалів, підвищенню показників властивостей та експлуатаційної надійності шляхом оптимізації порової структури.

Практичне розповсюдження в системах фільтрування та очищення отримали керамічні пористі вироби [50-52], які вироблялись в Україні на Слов'янському керамічному комбінаті (рис. 1.1).

Показано можливість застосування виробів з пористої кераміки для очищення повітря, для фільтрації питної, побутової та стічної води, очищення тонко дисперсного кремнезему, для фільтрації розплавів металів, в технології полімерів і текстилю, в хіміко-фармацевтичній промисловості та агропромисловому комплексі, для виготовлення спеціальних приладів.

Розвиток виробництва, збільшення асортименту та напрямків використання виробів з пористої кераміки нерозривно пов'язані з

розширенням сировинної бази, розробкою нових складів мас, вдосконаленням технологічних процесів та обладнання, поглибленням наукових уявлень про зв'язок склад → структура → властивості.

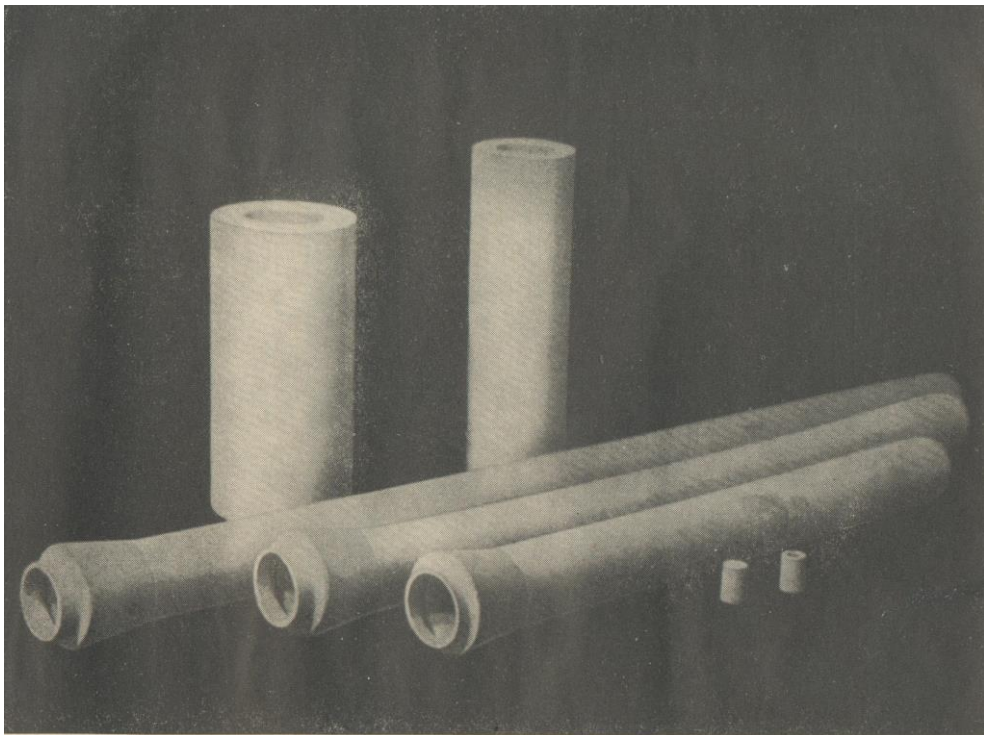
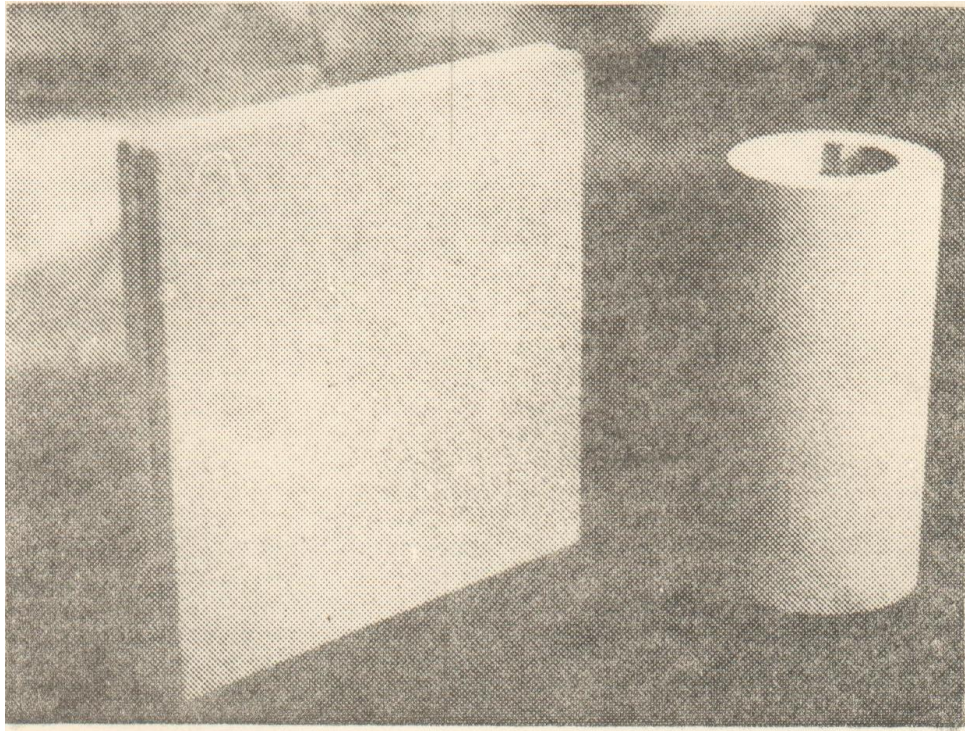


Рис. 1.1. Промислові вироби з пористої кераміки
(Слав'янський керамічний комбінат)

1.2.1. Склади мас і структурні особливості пористої кераміки

Значним внеском у створення вітчизняної технології виробництва пористої кераміки стали дослідження, виконані К.А. Смирновою, Л.С. Опалейчук та їх співробітниками [53,54]. За результатами цих розробок пористу кераміку для фільтрації та аерації отримують по технології, що базується на регулюванні параметрів пористості шляхом використання кварцового піску або шамоту певного гранулометричного складу та спеціальних зв'язуючих. Вироби формують, сушать та випалюють в інтервалі максимальних температур 900-1250 °С.

Було визнано [55], що основними вимогами до пористої кераміки для фільтрації та аерації є стійкість у робочому середовищі, наявність відкритих пор, що мають забезпечити чистоту фільтрації, інтенсивність аерації, високу проникність для газів і рідин, що визначає продуктивність відповідного обладнання, механічну міцність для експлуатації в умовах підвищеного тиску. При цьому відзначається, що вимоги до розміру пор, пористості та проникності виробів можуть бути різноманітні в залежності від умов експлуатації – наприклад, заданий розмір пор може бути від 350 до 0,5 мкм.

Вказується [56], що якість фільтруючого матеріалу та ступінь проникності для газів і рідин визначається відкритою пористістю. У ряді робіт простежено вплив складу вихідних мас на характеристики структури та властивості пористої кераміки.

Перші вітчизняні вироби з пористої кераміки для очищення повітря були виготовлені з маси на основі кварцового піску як наповнювача та рідкого скла як зв'язуючого [57]. При використанні меленого піску фракцій 0,5-0,4, 0,4-0,3, 0,3-0,2 мм і 17 мас.% рідкого скла методом трамбування та випалу на максимальну температуру 950 °С виготовили труби для очищення повітряно-аміачної суміші. Вироби характеризувались повітропроникністю 8-32 м³·см/м²·год. мм вод. ст., розміром пор 92-218 мкм, міцністю на стиск 15,4-21 МПа.

Пористі керамічні фільтри знайшли застосування а апаратах пилогазоочищення [58]. При цьому постійно вдосконалюється технологія їх виготовлення, розширюється асортимент и підвищуються показники якості. Так, наводяться дані [59] про створення керамічних повітряних фільтрів (CAF) у вигляді дисків, у яких площа фільтрації дорівнює 130 см^2 . При тестуванні цих фільтрів відзначено Вплив граничних швидкостей аерозолів від 0,5 до 14 см/с, пористого об'єму від 48 до 58 %, діаметру пор від 11 до 14,8 мкм і товщини фільтрів (від 1 до 3,2 мм) на значення повітропроникності.

Перші вітчизняні вироби з пористої кераміки для очищення стічних вод і фільтрації водно-спиртових розчинів були виготовлені з маси на основі шамоту (82-85 мас.%) як наповнювача та суміші рідкого скла (14-15 мас.%) і Na_2SiF_6 (4-5 мас.%) як зв'язуючого [60]. Після пресування та випалу в інтервалі максимальних температур 950-1150 °С отримані плити характеризувались повітропроникністю $9,8-21,2 \text{ м}^3 \cdot \text{см} / \text{м}^2 \cdot \text{год. мм вод. ст.}$, розміром пор 75-110 мкм, міцністю на стиск 10-16 МПа.

Пористі керамічні фільтри знайшли застосування а апаратах водоочищення [61]. Показана можливість використання таких фільтрів для очищення водних систем із різною температурою, в'язкістю та ступенем хімічної агресивності.

Так, визначено [62] можливість створення та використання керамічних фільтрів для освітлення промивних сірчаних кислот контактного виробництва. При цьому пориста кераміка виготовлялась із мас на основі дисперсного шамоту з часівоярської глини з введенням волластоніту та виростанням рідкого скла або бентоніту як зв'язуючих максимальній температурі випалу 1230 °С (табл. 1.1).

Із аналогічної за кількісним співвідношенням компонентів шамотносілікатної маси було виготовлено стакани з пористої кераміки для очистки гострого пару при виробництві стерилізованого молока [63].

Таблиця 1.1

Склади мас для виготовлення керамічних фільтрів

Вихідна сировина	Вміст компонентів, мас. %	
	шамотно-силікатна	шамотно-воластонітова
шамот з часівоярської глини	76	65
шамотний пил	15	-
рідке скло	9	-
бентоніт	-	15
воластоніт	-	20

При цьому використовували шамот з веселовської глини та рідке скло. Отримані методом трамбування з випалом на 1239-1250 °С вироби характеризувались показниками:

- переважний розмір пор – 75-82 мкм;
- повітропроникність – 5,0-6,9 м³/м²·год·мм вод.ст.

Наведено дані про розробку застосування пористої кераміки для фільтрації високов'язких прядильних розчинів [64]. В роботі використовували масу наступного складу: шамот з вогнетривкої цегли, випаленої при максимальній температурі 1320-1350 °С – 81 %, шамотний пил – 10 %, рідке скло – 9 %, Na₂SiF₆ – 2 % (понад 100 %). Гранулометричний склад шамоту характеризувався фракцією 0,20-0,15 мм, шамотного пилу – < 0,063 мм. Вироби формували методом вібропрасування, сушили та випалювали при максимальній температурі 1180 °С. Отримані вироби мали показники властивостей: повітропроникність – 2,5 м²/с·Па, розмір пор – 70 мкм, міцність на стиск 20-21 МПа.

Наведено дані про розробку пористої кераміки для фільтрації розчинів полімерів [65]. При цьому як наповнювач використовували вогнетривкий шамот (72-80 мас.% фракції 0,3-0,2 мм із водопоглинанням до 13 %), як зв'язуючі – рідке скло та бентоніт. Отримані методом вібротрамбування вироби після випалу на максимальну температуру 1160 °С характеризуються

міцністю при стиску – 17-21 МПа, пористістю – 32-40 %, розміром пор – 20-100 мк, повітропроникність – 2,4-6,4 одиниць Банзена.

В іншій роботі [66], присвяченій вдосконаленню складу зв'язуючих для виготовлення пористої кераміки, застосовували шамот з вогнетривкої глини наступної гранулометрії (табл. 1.2)

Таблиця 1.2

Гранулометричний склад шамоту

Назва проби	Вміст фракцій шамоту (мм), %			
	3-2	2-1	1-0,15	< 0,15
для труб	9-13	17-24	50-55	14-16
	3-2	2-0,25		< 0,25
для плит	14-20	55-65		15,5-20

Проведено розробку керамічних кульових фільтрів для очищення питної води від зважених частинок із досягненням зменшення каламутності від 50 до 5-8 % [67].

Внаслідок досліджень технології виготовлення пористої кераміки було зроблено висновок [68], що основними факторами впливу на властивості матеріалу є дисперсність мінеральних наповнювачів, кількість і характеристики зв'язуючих компонентів, сила ущільнення при формуванні та температура випалу.

При цьому вказується, що розмір основних пор матеріалу визначається розміром частинок наповнювача за рівнянням:

$$dn = a \cdot dcp,$$

де dn – діаметр пор, мкм; dcp – середній діаметр частинок наповнювача, мм; a – коефіцієнт, що дорівнює 0,4 для шамотносилікатних мас.

Середній діаметр частинок шамоту визначається за формулою:

$$dcp = 0,5 (1/d_1 + 1/d_2),$$

де d_1 і d_2 – найближчі стандартні розміри отворів сит, що характеризують дану фракцію.

При аналізі факторів, що визначають основні властивості пористої кераміки для фільтрації та аерації [69] було запропоновано наступні формули:

- для визначення діаметру пор $d_p = at + b$,

де t – температура випалу, $^{\circ}\text{C}$; коефіцієнти $a = 0,033$; $b = 100$;

- для визначення повітропроникності $k = aj + b$,

де t – температура випалу, $^{\circ}\text{C}$; коефіцієнти $a = 0,0221 \div 0,0366$; $b = 1,8 \div 2,4$;

Дослідження структури та властивостей пористої кераміки показали [70], що фільтруюча здатність і газопроникність матеріалу визначається його макроструктурою – розміром, кількістю та формою пор. При цьому вироби із пористої кераміки на основі шамоту характеризуються пористістю 37-42 %, середнім діаметром пор 10-400 мкм, коефіцієнтом газопроникності 300-15 мкм², міцністю на стиск 2-12 МПа.

В процесі використання плит діаметром 200 мм і товщиною 25 мм з пористої кераміки на основі шамоту в системі аерації для виробництва штучних білків було визначено [71] залежність повітропроникності від середнього розміру пор (табл. 1.3)

Таблиця 1.3

Пористість і повітропроникність кераміки

Витрати повітря, м ³ / год.·м ²	Супротив проходу повітря (мм вод. ст.) при середньому діаметрі пор, мкм				
	60-70	140-120	220-180	300-290	400
100	480	210	150	90	55
200	520	250	180	95	58
300	630	280	200	100	60
400	-	-	230	105	63
500	-	-	250	130	65
600	-	-	265	145	66
700	-	-	290	165	69
800	-	-	310	175	71
900	-	-	330	210	74

Вказується [72], що повітропроникність і водопроникність пористої кераміки залежать від гранулометричного складу шамоту та тиску пресування. При цьому проникність зменшується при збільшенні питомої поверхні частинок шамоту та тиску пресування. Робиться також висновок про відсутність структурних змін при випалі пористої кераміки з шамотносілікатних мас. Разом з тим, визначено інтенсифікацію модифікаційних перетворень кварцу при виготовленні пористої кераміки на основі кварцового піску із застосуванням рідкого скла як зв'язуючого з випалом на максимальну температуру 900 °С [73].

При дослідженні особливостей структури та властивостей пористої фільтруючої кераміки із вихідних мас з різними наповнювачами та зв'язуючими було відзначено наявність певних фазових перетворень при випалі [74]. Так, при застосуванні як наповнювача кварцового піску та бентоніту як зв'язуючого при випалі в інтервалі максимальних температур 1100-1300 °С має місце розвиток кристалічної фази β -кристобаліту. В зразках на основі шамоту в інтервалі максимальних температур 1200-1300 °С поряд із скло фазою має місце розвиток кристалічних фаз муліту, β -кристобаліту і тридиміту. Показано, як в залежності від вихідної маси та ступеню випалу відрізняються порова структура і показники властивостей пористої кераміки (табл. 1.4).

Таблиця 1.4

Властивості фільтруючих виробів з пористої кераміки

Показники	Різновид наповнювача	Різновид зв'язуючого	
		рідке скло	бентоніт
Температура випалу, °С	кварцовий пісок	1000	1300
	шамот	1100	1200
Густина, г/см ³	кварцовий пісок	1,78	1,71
	шамот	1,42	1,60
Міцність на згин, МПа	кварцовий пісок	11,8	8,2
	шамот	9,7	3,9
Водопроникність, см ³ ·см / дм ² ·год. см вод.ст	кварцовий пісок	1,00	0,60
	шамот	1,68	0,32

1.2.2. Сировинні компоненти для виробництва пористої кераміки

Основними компонентами пористої кераміки є зв'язуючі та наповнювачі – кварцовий пісок і шамот.

Кварцовий пісок є розповсюдженим природним матеріалом, проте його істотна дисперсність обмежує варіативність гранулометричного складу наповнювача та регулювання пористості фільтруючої кераміки.

Шамот являє собою штучний продукт подрібнення керамічних виробів або спеціального випалу глини з наступним подрібненням [75], що дозволяє широко варіювати гранулометричний склад наповнювача.

Шамот як опіснюючий компонент керамічних мас дозволяє регулювати:

- характеристики коагуляційної структури та формувальні властивості мас;
- характеристики конденсаційної структури, тепло- масообмін і сушильні властивості, деформаційні процеси на стадіях формування, сушки та випалу;
- характеристики кристалізаційної структури, фізико-механічні та експлуатаційні показники виробів після випалу, в тому числі пористість та міцність.

Проведено ряд досліджень, в результаті яких виявлено залежність структурних характеристик і властивостей шамоту від способу його виготовлення [76], від хіміко-мінералогічного складу вихідної глинистої сировини та параметрів випалу [77-79]. Показано вплив гранулометричного складу та концентрації шамоту на формувальні характеристики керамічних мас при пластичному формуванні та структуроутворення виробів при випалі [80].

З урахуванням особливостей складу наповнювачів як фактору забезпечення експлуатаційної надійності було запропоновано використання

окрім керамічного інших різновидів шамоту. Так, при виготовленні пористої кераміки для фільтрації алюмінієвих розплавів [81, 82] було застосовано подрібнений поліфракційний електрокорунд різних типів (табл. 1.5).

Таблиця 1.5

Гранулометричний склад шамоту

Вид електрокорунда	Вміст фракцій шамоту (мм), %					
	3-2	2-1	1-0,8	0,8-0,6	0,6- 0,5	0,5-0,4
80	-	12,7	43,7	38,4	3,75	1,45
100	-	67,5	28,5	3,1	0,90	-
125	16,9	79,8	3,8	-	-	-

Отримані після випалу на максимальну температуру 1200-1230 °С вироби характеризувались водопоглинанням 11,8-13,9 %, міцністю при стиску 12-23 МПа, пористістю 25,9-29,1 %, розміром пор 200-280 мкм, повітропроникністю 18-26 м³см / м²·год. мм. вод. ст.

У подальших роботах щодо виготовлення пористої кераміки для фільтрації металів [83, 84] із мас на основі поліфракційного електрокорунду вказуються характеристики виробів: міцність при стиску 13-21 МПа, відкрита пористістю 28-32 %, розмір пор 160-290 мкм, повітропроникність 49-76 одиниць Банзена.

З метою регулювання характеристик порової структури мас для виготовлення пористої фільтруючої кераміки, окрім кварцового піску і шамоту, вводяться як наповнювачі деякі інші матеріали природного і техногенного походження та відповідно різного хіміко-мінералогічного складу [85].

Показано [86] доцільність введення нефелін-сієніту в маси на основі кварцового піску для виготовлення керамічних фільтрів підвищеної водостійкості. Розроблений склад вихідної маси включає 70 мас.% кварцового піску фракції ≤ 100 мкм, 20 мас.% нефелін-сієніту фракції ≤ 100 мкм, 10 мас.% рідкого скла як зв'язуючого. Після випалу на максимальну температуру 950 °С матеріал характеризувався пористістю –

22,9 % при міцності на стиск 17 МПа (табл. 1.6). Такі фільтри з пористої кераміки було рекомендовано для використання в технології хіміко-фармацевтичних підприємств.

Таблиця 1.6

Вплив добавки нефелін-сієніту на властивості пористої кераміки

Вміст нефелін-сієніту, мас. %	Пористість, %	Міцність при стиску, МПа
5	31,5	8,8
10	29,5	10,4
15	25,6	12,5
20	22,9	17,0

Дана позитивна оцінка застосуванню незбагаченого та збагаченого природного волластоніту в масах для виготовлення пористої фільтруючої кераміки [87].

Виготовлено пористу фільтруючу кераміку з маси на основі часівоярського шамоту (50-60 мас.%) з добавкою волластоніту (20 мас.%) та бентоніту і каоліну як зв'язуючих [88]. Гранулометричний склад шамоту включав фракції 1-0,25 мм – 83,44 %, < 0,25 мм – решта. Після випалу в інтервалі максимальних температур 1150-1200 °С вироби характеризувались розміром пор 46-50 мкм, повітропроникністю 15,3 Дарси см³см/м²·хв., водопроникністю 1,4-3,5 см³см/см² с бар.

Визнано перспективність використання в технології кераміки як опісняючого та флюсуєчого компонента мас порід вулканічного походження, родовища яких розповсюджені в світі та в Україні [89, 90]. При цьому проведено аналіз їх хіміко-мінералогічного складу, виявлено особливості структурних змін при термічній обробці в процесі випалу [91-93].

Наведено дані про використання андезиту Закарпаття для виготовлення пористої керамічних фільтрів, призначених для очищення автомобільного палива [94]. При цьому як наповнювач застосовували тонкомелений андезит фракцій 250-300 мкм – 79,5 мас.%, зв'язуючи слугували андезитова глазур –

18 мас.% і декстрин – 2,5 мас.%. Після пресування, сушки та випалу на 960-980 °С отримували вироби із розміром пор 40-50 мкм та міцністю 15-15,5 МПа.

Привертає увагу можливість використання в технології пористої фільтруючої кераміки природного цеоліту [95]. Доцільність такого застосування цеоліту визначається особливостями його мікропористої структури та властивостей поверхні, завдяки чому він визнаний природним молекулярним ситом [96].

Розвинені наукові уявлення про роль поверхні алюмосилікатів у структуроутворенні кераміки [22, 25, 97], пов'язану з цим адсорбцією [98, 99] та зв'язок між адсорбцією поверхні та пористістю [100] мають безпосереднє відношення до природних цеолітів та їх застосування як наповнювача в технології пористої кераміки.

Так, при дослідженні кінетики адсорбції іонів міді природним цеолітом встановлено наявність зони зовнішньої дифузії та дифузії пор [101], досліджено механізм зовнішньої та дифузійної адсорбції пор природного цеоліту [102].

Досліджено хімічний склад поверхні та внутрішнього простору цеоліту при адсорбції катіонів купруму та хрому [103]. Встановлено імовірність одночасного перебігу в системі адсорбент-адсорбат таких хімічних реакцій: осадження – розчинення забруднювальних речовин у формі важкорозчинних осадів (гідроксиди, солі, комплексні сполуки), обмінна і необмінна сорбція-десорбція на активній поверхні сорбенту.

Проведено аналіз фізико-хімічних і адсорбційних властивостей природних і модифікованих цеолітів [104]. Виявлено зміни характеристик цеолітів при контакті з модифікаторами та в процесах термічної обробки матеріалів. Відзначено ефективність цеолітів в процесах адсорбції нафтопродуктів з водного середовища, рекомендовано застосування цеолітів як адсорбентів в процесах доочищення нафтовмісних стічних вод.

Рядом робіт показано можливість використання в складі мас для виготовлення пористої кераміки деяких відходів промисловості як наповнювачів та вигоряючих пороутворюючих добавок.

Досліджено [105] можливість виготовлення пористої кераміки для очищення стічних вод із мас на основі відходів металургії – титанистого гранульованого доменного шлаку та гірничовидобутку – діопсидвмісної породи з бентонітом як зв'язуючи (табл. 1.7).

Таблиця 1.7

Склади мас для виготовлення керамічних фільтрів

Вихідна сировина	Вміст компонентів, мас. %	
шлак титанистий	74-76	-
діопсидові відходи ГЗК	-	74-76
бентоніт	20-22	20-22
датолітів концентрат	4	4

При цьому було обрано поліфракційний гранулометричний склад наповнювачів (табл. 1.8). Після випалу протягом 4 годин у роликівій печі отримані вироби характеризувались пористістю – 29,5-33 %, міцністю на стиск – 6-10 МПа.

Таблиця 1.8

Гранулометричний склад наповнювачів

Наповнювач	Вміст фракцій (мм) наповнювача, %				
	3-2	2-1	1-0,5	0,5-0,35	< 0,25
шлак титанистий	3-4	60-75	15-20	1-3	0,5-1
відходи ГЗК	2-7	17-30	32-45	20-30	1-12

Наведено дані про створення та тестування керамічних фільтрів для очищення питної води з використанням рисової лузги [106]. В роботі пористі керамічні фільтри виготовляли з маси, що містить 80 % глини та 20 % рисової лузги з випалом в інтервалі максимальних температур 830-1000 °С.

Проведено розробку керамічного фільтру для очищення питної води від зважених частинок, забарвлених розчинених речовин, неприємних запахів

та смаку [107]. Пористу кераміку формували методом лиття з маси, що містить глину та вигоряючі матеріали, які діють як пороутворювач, сушили та випалювали при максимальній температурі 900 °С.

Вказується на можливість використання напівкокса - відходів переробки бурого вугілля як вигоряючої пороутворюючої добавки в технології виготовлення пористої кераміки [108].

Проведено розробку керамічного фільтру для очищення питної води від домішок важких металів [109]. Пористу кераміку отримували із застосування полікомпонентної маси, що містить деревне вугілля, пилок, раковини равликів, склобій та глину, з випалом в інтервалі максимальних температур 850-900 °С.

1.2.3. Особливості технології виробництва пористої кераміки

Основні способи виготовлення пористої фільтруючої кераміки передбачають [110] спікання фаянсових мас, наповнювача без зв'язуючої добавки, наповнювачів у суміші із зв'язуючими добавками. Застосовуються при цьому різні способи підготовки мас і формування виробів [111, 112].

Показано [113] можливість виготовлення пористої кераміки з розміром пор 1-7 мкм методом лиття у гіпсові форми із мас на основі кварцового піску і доломіту із каоліном (30 мас.%) і глиною (5-20 мас.%) як зв'язуючими. Отримані після випалу на максимальну температуру 1150 °С вироби характеризувались міцністю при стиску 6-8 МПа, пористістю до 61 %, водопроникністю 0,0046 см³ / хв.

Керамічні тонкопористі фільтруючі елементи для приладів контролю забруднення повітря – аерозольних газоаналізаторів [114]. Необхідні трубчаті елементи виготовляли методом лиття: приготування шлікерної маси, формування у гіпсовій формі, підв'язки та сушки, випалу при максимальній температурі 1250 °С. Вихідний склад маси включав 50 % шамоту як наповнювача, 25 % глини та 25 % каоліну як зв'язуючих. При цьому використовували шамот фракції 0,2-0,15 мм, отриманий шляхом випалу

вогнетривкої латненської глини на 1320 °С. Отримані вироби характеризувались розміром пор 0,9-1,3 мкм, міцністю на згин 22-24 МПа, міцністю на стиск 40-45 МПа.

За вказаною технологією було виготовлено з пористої кераміки деталі для виробництва тензіометрів – приладів для вимірювання вологості ґрунту [115] та для фільтрації тонко дисперсного кремнезему [116]. В останньому випадку після випалу на максимальну температуру 1200 °С вироби характеризувались водопоглинанням 24,3-26,8 %, пористістю 37,3-41,4 %, повітропроникністю 8,48-9,12 см³см/м²·хв., водопроникністю 42,4-45,3 см³см/м²хв.

Досліджено [117] можливість виготовлення пористої фільтруючої кераміки методом лиття у гіпсові форми із мас на основі техногенної сировини – відходів збагачення азбесту із бентонітом (5-10 мас.%) як зв'язуючим при максимальній температурі випалу 1240-1250 °С.

Наведено дані про виготовлення фільтруючих керамічних матеріалів методом пластичного формування [118]. Вироби формували з мас на основі фракціонованого шамоту як наповнювача та суміші глини і бентоніту як зв'язуючих (табл. 1.9).

Таблиця 1.9

Склади мас для пластичного формування

Код маси	Вміст компонентів, мас. %			
	шамот фракції, мм		бентоніт	глина
	0,6-0,2	1-0,2		
1	55	-	5	40
2	-	60	5	35

Вироби з пористої кераміки для моделювання процесів нафтовіддачі виготовляли методами пластичного формування та трамбування [119]. При цьому використовували масу на основі 55-70 мас.% кварцового піску двох фракцій (менше 1 мм і менше 0,06 мм) із веселовською глиною та каоліном як зв'язуючими. При максимальній температурі випалу 1250 °С. Отримані

вироби характеризувались пористістю 27,5-31,5 %, повітропроникністю 0,05-0,7 Дарси, міцністю на стиск 19,5-34,0 МПа.

Методом пластичного формування виготовлено пористу фільтруючу кераміку з маси на основі часівоярського шамоту (50-60 %) з добавкою воластоніту (20 %) та бентоніту і каоліну як зв'язуючих [88].

Наведено дані про розробку та тестування пористої кераміки для мікрофільтрації та ультрафільтрації води [120]. Вироби виготовляли із маси на основі мулистого мергелю методами пластичного формування та лиття під тиском з випалом в інтервалі максимальних температур 1000-1190 °С.

Наведено дані про виготовлення пористих керамічних мембран методом екструзії з маси, що містить (мас.%) 80 – глини, 10 – TiO_2 , 5 – вуглецю та 5 – ПВА, при максимальній температурі випалу 900 °С [121].

На Слав'янському керамічному комбінаті фільтруючі плити з пористої кераміки вироблялись методом напівсухого пресування [122]. Випуск плит розміром 300x300x35 мм було розпочато із маси із вмістом 80 мас.% шамоту як наповнювача та 20 мас.% бентоніту як зв'язуючого. Гранулометричний склад шамоту характеризувався залишками на ситах (мас.%): 2 мм – не більше 2, 0,3 мм – 58-66, частинок менше 0,1 мм – 10-15. Плити формували на гідравлічному пресі, сушили та випалювали при максимальній температурі 1350 °С.

Труби з пористої кераміки на основі шамотно-бентонітової маси виготовлялись методом гідростатичного пресування з механічною обробкою і мали наступні розміри: зовнішній діаметр – 90, 120 мм; внутрішній діаметр – 50, 70 мм; довжина – 300, 250 мм. Плити та труби призначались для фільтрації промислових суспензій та очищення пилоповітряних сумішей (газів) із періодичною регенерацією.

Наведено дані про розробку та застосування пористої кераміки для електромоделювання при геологічних роботах [123]. Плити розміром 300x300x10 мм виготовляли методом напівсухого пресування із маси на основі шамоту – 93 мас.% як наповнювача і рідкого скла – 7 мас.% як

зв'язуючого. При цьому використовували шамот з подрібненої вогнетривкої цегли при вмісті фракції 3-1 мм – 75 мас.% та пиловидної 0,063 мм – 18 мас.%. Після випалу на максимальну температуру 1200 °С вироби характеризувались пористістю 30,5 %, розміром пор 300 мкм, повітропроникністю $4,1 \text{ м}^3 \cdot \text{см} / \text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{Па}$.

У промислових умовах було випробувано та модифіковано устаткування для формування труб із пористої кераміки методами гідропресування та вібрації [124].

Суттєвим кроком у розвитку технології виробництва пористої кераміки стали роботи по впровадженню швидкісних режимів сушки та випалу на поточно-конвеєрній лінії [125, 126]. Наведено дані про виготовлення пористих керамічних труб розміром 242x29x330 мм і плит розміром 300x300x35 мм за режимами сушки протягом 0,5-0,7 годин при максимальній температурі 450-470 °С і випалу протягом 2,5-3,3 годин при максимальній температурі 1070-1090 °С. Для виробництва застосовували шамот з нижнь-увельської глини, випаленої на 1200 °С до водопоглинання 6-8 мас.%. Гранулометричний склад шамоту характеризувався поліфракційністю із певними відмінностями для технологій отримання труб та плит (табл. 1.10).

Таблиця 1.10

Гранулометричний склад шамоту

Вироби	Вміст фракцій шамоту (мм), %				
	3-2	2-1	1-0,5	0,5-0,2	< 0,2
труби	2	60-80	10-20	2-14	4-6
плити	12,8-34,8	25,1-48,5	6,4-49,2		4,1-18,7

Вказані вище найбільш поширені способи виготовлення пористої фільтруючої кераміки постійно вдосконалюються.

Проведено тестування та показано ефективність очищення питної води від кишкових бактерій при застосуванні керамічного фільтру із нанесенням на його поверхню колоїдного срібла [127].

Поряд із застосуванням звичайного методу нанесення водної суспензії наночастинок срібла на фільтри після випалу вказується на ефективність нового методу осадження металевого срібла та металеві міді у керамічних фільтрах для води [128]. При цьому розчини AgNO_3 або $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ змішували з глиною та тирсою. Суміш пресували у форму горщика і обпалювали в печі. Під час випалу іонне срібло або мідь відновлюються до металевих нанорозмірів, що розсіюються в порах кераміки.

Висновки до розділу 1

Вироби з пористої кераміки є важливим елементом сучасних систем фільтрації та очищення газів, повітря та води, відзначаючись техніко-економічною ефективністю виробництва та експлуатаційною надійністю. Разом з тим постійне розширення напрямків застосування та асортименту пористої кераміки потребує подальшої модернізації технології їх виготовлення на основі поглиблення наукових уявлень про критерії вибору вихідних матеріалів, їх фізико-хімічні властивості та особливості формування структури виробів.

Виконано ряд розробок по розширенню асортименту виробів з пористої кераміки відповідно до напрямків та умов їх експлуатації. Ці розробки головним чином базуються на використанні висококонцентрованих дисперсних систем керамічний шамот (наповнювач) – рідке скло (зв'язуюче). При цьому аналіз наповнювача як фактору впливу на формування структури та властивостей виробів зводиться до варіювання його гранулометричного складу, при цьому застосовується ресурсоемний шамот, виготовлений шляхом високотемпературного випалу вогнетривких глин.

У більшості відомих розробок структурні характеристики фільтруючої кераміки обмежуються показниками загальної або відкритої пористості, а експлуатаційні характеристики – показниками повітропроникності та газопроникності, визначеними за різними методиками, що ускладнює їх

оцінку та порівняння. При цьому ефективність очищення пов'язується із зменшенням діаметру пор при одночасному зменшенні продуктивності.

Приведений аналіз стану науково-технічних розробок в області технології пористої кераміки вказує на доцільність вирішення наступних питань:

- розширення сировинної бази виробництва шляхом заміни енергоємного керамічного шамоту з вогнетривких глин на інші різновиди, отримані при меншій температурі випалу, та природні матеріали, розповсюджені в світі та Україні;
- визначення особливостей фазового складу та властивостей поверхні вихідних матеріалів і виробів як критерії фільтруючої здатності пористої кераміки;
- регулювання показників пористості та властивостей кераміки при диференціації різновидів наповнювачів, зв'язуючого та режимів випалу;
- визначення ефективності введення пороутворюючих добавок із використанням відходів промисловості як техногенної сировини;
- впровадження нових конструктивних рішень застосування пористої кераміки в системах фільтрації та очищення різного призначення.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Відповідно до сформульованої основної мети дисертаційної роботи в частині розвитку наукових засад та технології виготовлення пористих керамічних матеріалів з необхідним рівнем фільтрувальних властивостей були визначені основні вимоги до їх структуроутворюючих інгредієнтів. Останні передбачають:

- наявність необхідного рівня розвитку порової структури, особливо стосовно відкритих та наскрізних пор;
- забезпечення необхідного гідрофільно-гідрофобного балансу поверхні пористих матриць, який можливо регулювати;
- присутність комплексу фізико-хімічних властивостей, що можуть забезпечити реалізацію ефективної технології отримання пористих керамічних матеріалів;
- можливість отримання достатнього рівня фізико-технічних властивостей пористих керамічних матриць, достатнього для їх ефективної експлуатації.

2.1. Дослідні наповнювачі, зв'язуючі та поризуючі

В якості об'єктів досліджень були обрані синтетичні і природні матеріали, що відрізняються за генезисом, хіміко-мінералогічним складом, структурою, енергетичним станом поверхні [129-134].

2.1.1. Керамічний шамот

Серед вихідних матеріалів для синтезу пористої кераміки були використані попутні продукти або відходи виробництва керамічної цегли у вигляді шамоту, виготовленого з глинистої сировини та різного ступеню випалу [135, 136]:

- ТОВ «Лубенський цегельний завод» Полтавської області;
- ТОВ «Керамейя» м. Суми;
- ПАТ «Часівоярський вогнетривкий комбінат» Донецької області;
- ПрАТ «Майдан-Вильський комбінат вогнетривів» Хмельницької області.

Обраний для дослідження шамот відрізняється вихідною сировиною та технологічними параметрами виробництва:

- лубенський шамот є продуктом подрібнення керамічної цегли, виготовленої з легкоплавкої полімінеральної глини та випаленої у кільцевій печі періодичної дії при максимальній температурі 950 °С;

- сумський шамот – продукт подрібнення керамічної цегли, виготовленої з суміші легкоплавкої полімінеральної глини, тугоплавкої глини і суглинку та випаленої у тунельній печі безперервної дії при максимальній температурі 1050 °С;

- часівоярський шамот є спеціальним продуктом випалу на максимальну температуру 1150 °С (ШЧПК1) і 1320 °С (ШГЧ1) та подрібнення різновидів вогнетривкої і тугоплавкої глини місцевого родовища;

- майдан-вильський шамот – спеціальний продукт випалу на максимальну температуру 1250 °С і подрібнення каоліну місцевого родовища.

Досліджувані вихідні матеріали суттєво відрізняються за хіміко-мінералогічним складом та фізико-хімічними властивостями.

Стосовно хімічного складу шамоту (табл. 2.1) слід відмітити значну різницю вмісту діоксиду кремнію (до 10 мас.% між сумським та ШГЧ1) та оксиду алюмінію (до 13 мас.% між лубенським та ШГЧ1). Зафіксовано також підвищений вміст оксиду кальцію (7,9 мас.%) в складі лубенського шамоту та відносно значні його в.п.п. (4,50 мас.%). Аналогічні втрати для часівоярських та лубенського шамоту перебувають в межах 0,29-0,51 мас.%.

Результати рентгенофазового аналізу, дозволили виявити особливості мінералогічного складу досліджуваного шамоту (рис. 2.1-2.6).

Таблиця 2.1

Хімічний склад шамоту

Шамот	Вміст оксидів, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	в.п.п.
Сумський	68,99	18,80	4,78	0,93	0,89	1,20	1,12	2,27	0,32
Лубенський	66,93	10,90	3,04	0,62	7,96	1,54	0,97	1,96	4,50
Майдан-вильський									
крупний	64,26	25,07	1,40	0,29	0,48	0,42	1,09	3,28	2,32
дрібний	60,20	28,78	2,01	0,40	0,54	0,49	1,05	2,98	2,19
Часівоярський									
ШГЧПК1	66,70	25,89	1,41	1,17	0,41	0,60	0,67	1,98	0,51
ШГЧ1	59,53	33,74	1,10	1,03	0,47	0,67	0,69	1,89	0,29

Так, лубенський шамот Ш-Л, виготовлений із полімінеральної легкоплавкої глини при випалі на 950 °С, характеризується розвиненими кристалічними фазами кварцу та різновидів польового шпату, наявністю гематиту, залишків гідрослюди та кальциту.

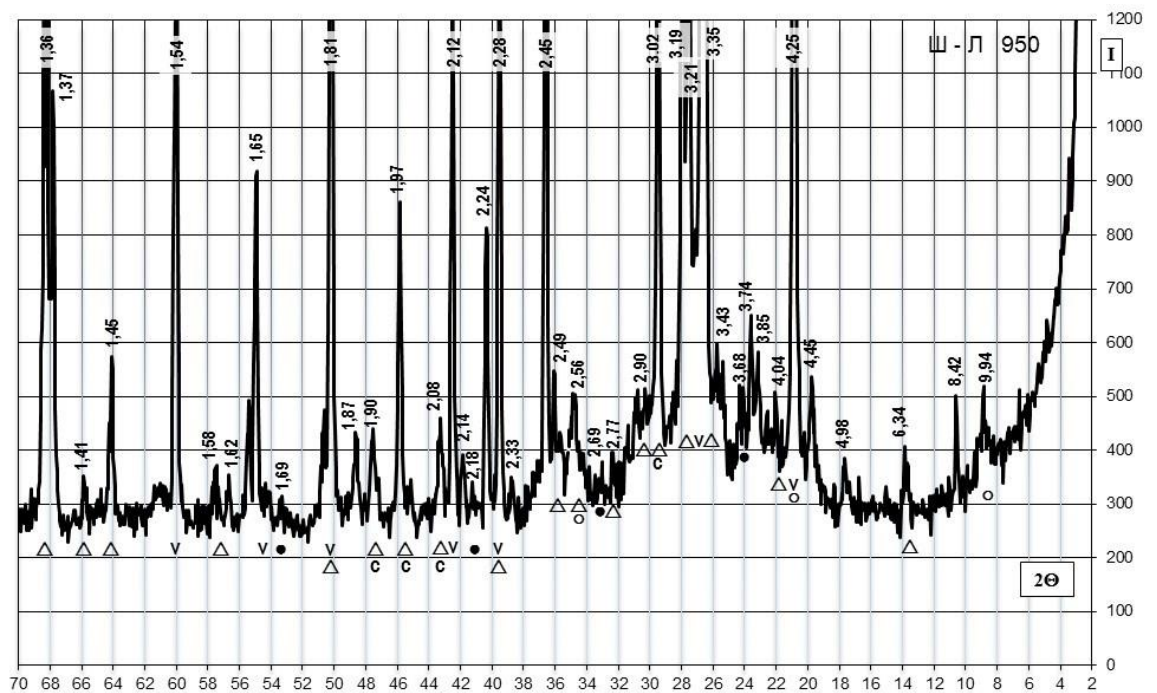


Рис. 2.1. Дифрактограма лубенського шамоту (Ш-Л).
Позначення: v кварц, Δ польовий шпат, o гідрослюда, ● гематит,
x кальцит

Сумський шамот, окрім відмічених в першому випадку мінералів, містить додатково гематит, шпінель $MgAl_2O_4$, воластоніт.

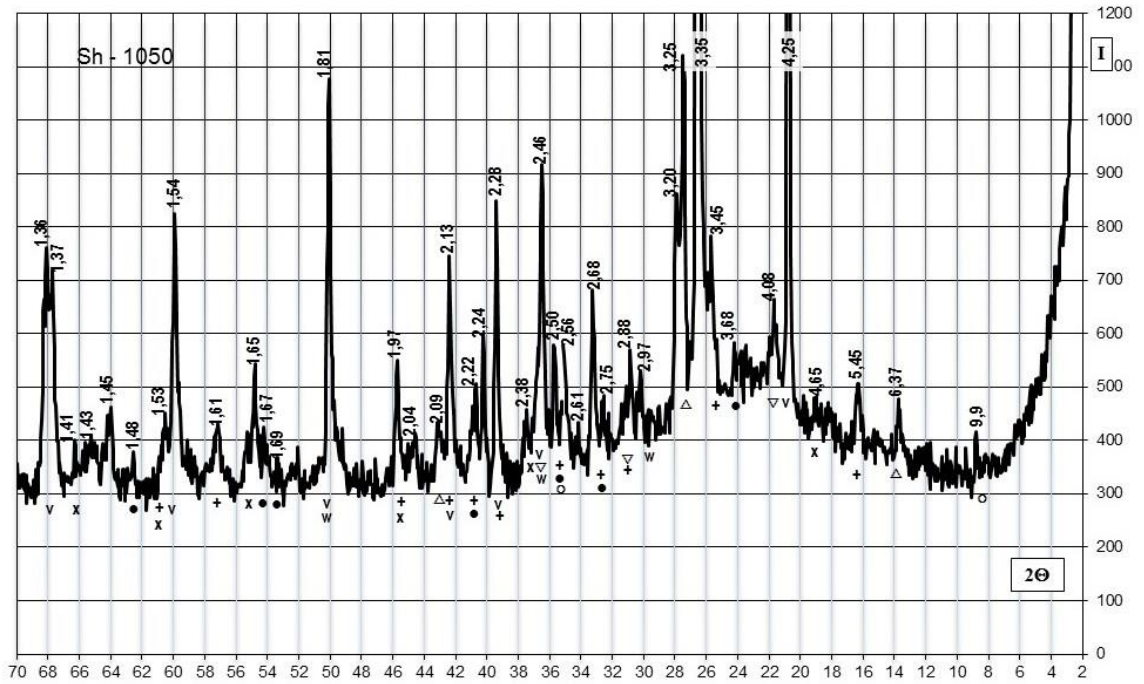


Рис. 2.2. Дифрактограма сумського шамоту (Sh).

Позначення: v кварц, ∇ кристобаліт, + муліт, Δ польовий шпат, o гідрослюда, ● гематит, x шпінель $MgAl_2O_4$, w воластоніт

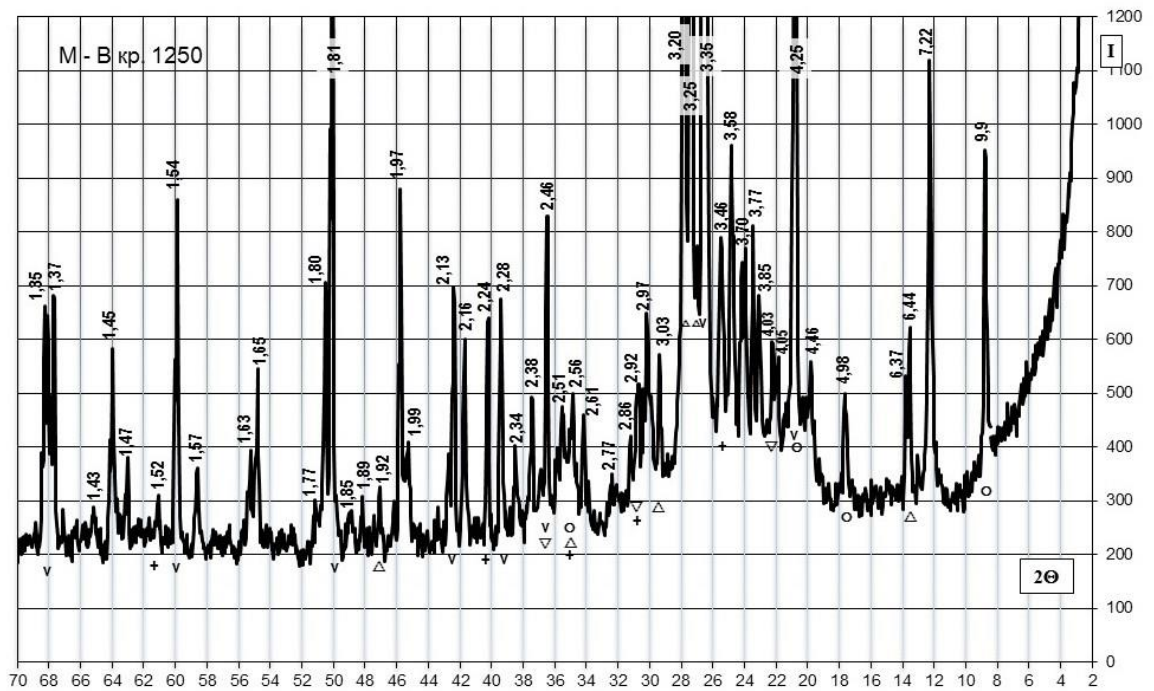


Рис. 2.3. Дифрактограма майдан-вильського шамоту (М-Вкр).

Позначення: v кварц, ∇ кристобаліт, + муліт, Δ польовий шпат, o гідрослюда

Часівоярський шамот значно відрізняються від лубенського наявністю окрім кварцу кристалічних фаз муліту та кристобаліту. При цьому шамот ШГЧ1, виготовлений із вогнетривкої основної глини при випалі на 1320 °С, характеризується більшим розвитком фаз муліту і кристобаліту при меншій кількості кварцу, ніж ШГЧПК1, виготовленого із вогнетривкої напівкислої глини при випалі на 1150 °С.

За ступенем розвитку склофаз (по площі дифузного гало) Ш-Л і ШГЧПК1 є близькими, але поступаються ШГЧ1.

Склад крупного майдан-вільського шамоту представлений такими мінералами, як кварц, кристобаліт, муліт, польовий шпат і гідрослюда. Для його дрібних фракцій додатково фіксується біотит.

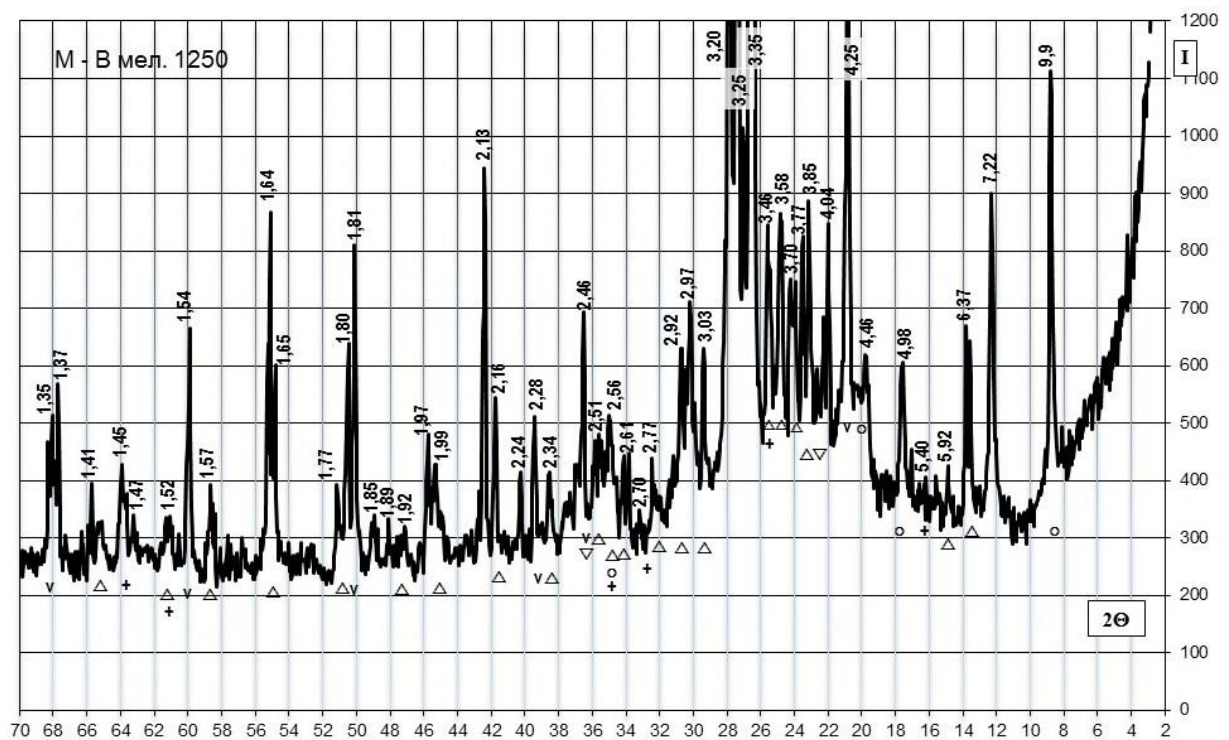


Рис. 2.4. Дифрактограма майдан-вільського шамоту (М-Вдр).
Позначення: v кварц, ∇ кристобаліт, + муліт, Δ польовий шпат,
o гідрослюда, ● біотит

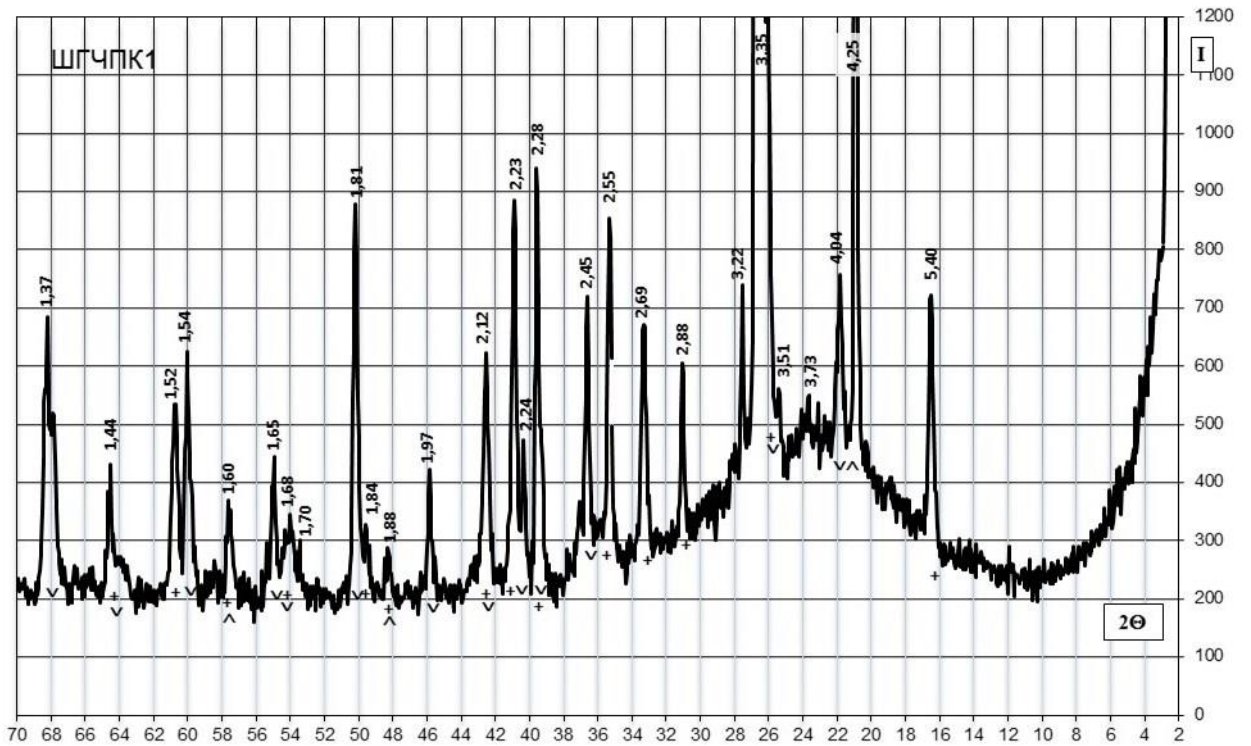


Рис. 2.5. Дифрактограма шамоту ШГЧПК-1.
Позначення: ▽ кварц, △ кристобаліт, + муліт

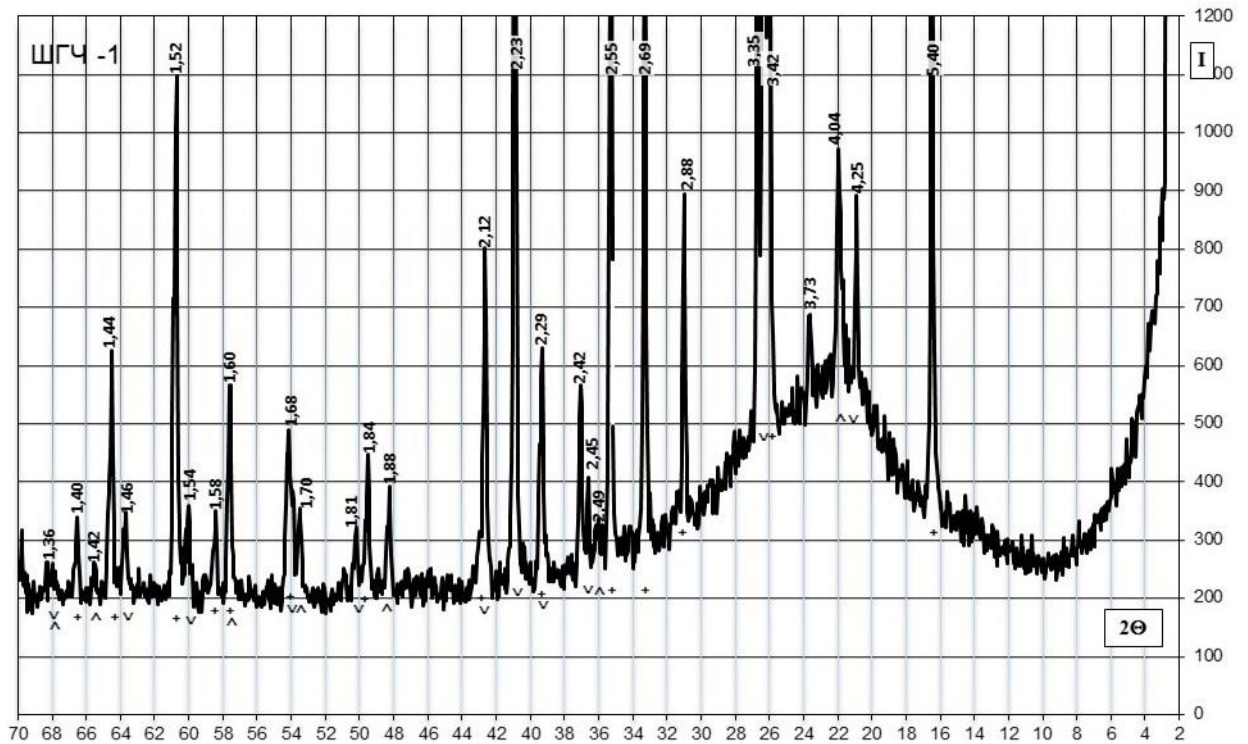


Рис. 2.6. Дифрактограма шамоту ШГЧ-1.
Позначення: ▽ кварц, △ кристобаліт, + муліт

Вказані структурні особливості досліджених видів шамоту пов'язані з складом вихідної глинистої сировини та відмінностями технологічних параметрів виготовлення, перш за все по режиму випалу.

2.1.2. Природні матеріали-наповнювачі

Як природні матеріали було обрано породи вулканічного походження [137, 138]:

- відсів граніту Омелянівського родовища Житомирської області;
- відсів андезиту Хустського родовища Закарпатської області;
- перліт Берегівського родовища Закарпатської області;
- цеоліт Сокирницького родовища Закарпатської області.

Особливістю їх хімічного складу являється високий вміст оксиду кремнію (від 59,70 (андезит) до 72,08 мас.% (перліт). При цьому співвідношення $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ змінюється в межах 5,78 (граніт) – 3,52 (андезит). Максимальний вміст Al_2O_3 зафіксовано для андезиту (16,97 мас.%) (табл. 2.2).

Таблиця 2.2.

Хімічний склад природних матеріалів

Матеріал	Вміст оксидів, мас. %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	в.п.п.
Перліт	72,08	12,92	1,50	0,90	0,88	0,63	3,76	4,33	3,00
Граніт	69,25	11,97	2,15	–	3,51	1,76	2,65	5,21	3,00
Цеоліт	68,02	13,04	1,92	0,30	2,71	1,63	1,57	2,64	16,94
Андезит	59,70	16,97	8,42	0,72	5,76	1,21	2,68	1,82	1,11

У випадку цеоліту спостерігається наявність аномально великих значень в.п.п. – до 16,94 мас.%, що може бути зумовлено протіканням процесів завершення формування його структури.

Результати рентгенофазового аналізу дозволили виявити особливості мінералогічного складу та структури досліджуваних природних матеріалів (рис. 2.7-2.10).

Показано, що структурні особливості наповнювачів визначаються відмінностями у ступеню розвитку склофази, кристалічних фаз та їх кількісних співвідношеннях.

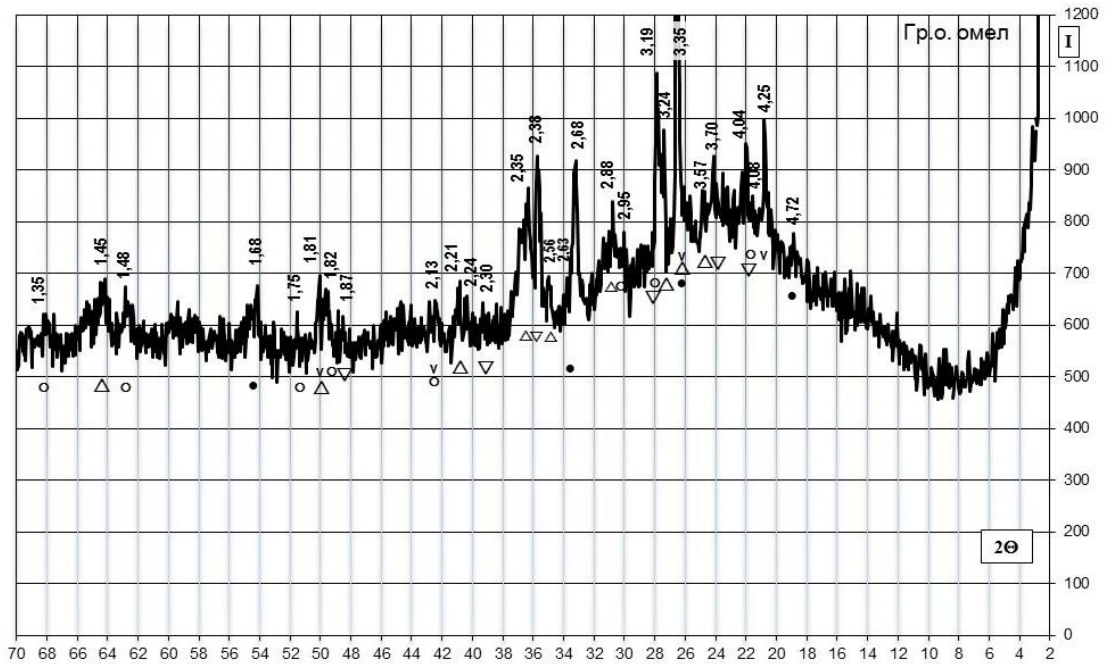


Рис. 2.7. Дифрактограма гранітного відсіву (Гр.о).
Позначення: v кварц, Δ мікроклін, o анортит, ∇ олігоклаз, ● біотит

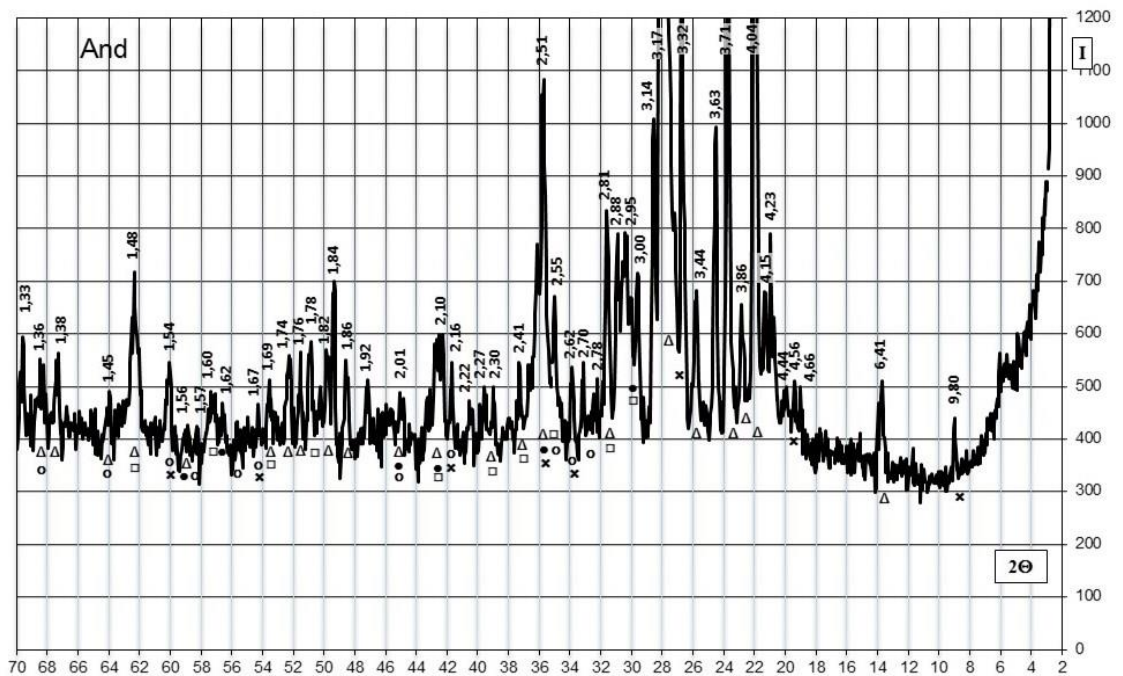


Рис. 2.8. Дифрактограма андезиту.
Позначення: Δ олигоклаз-андезин, ● авгіт, □ магнетит,
o рогова обманка, x біотит

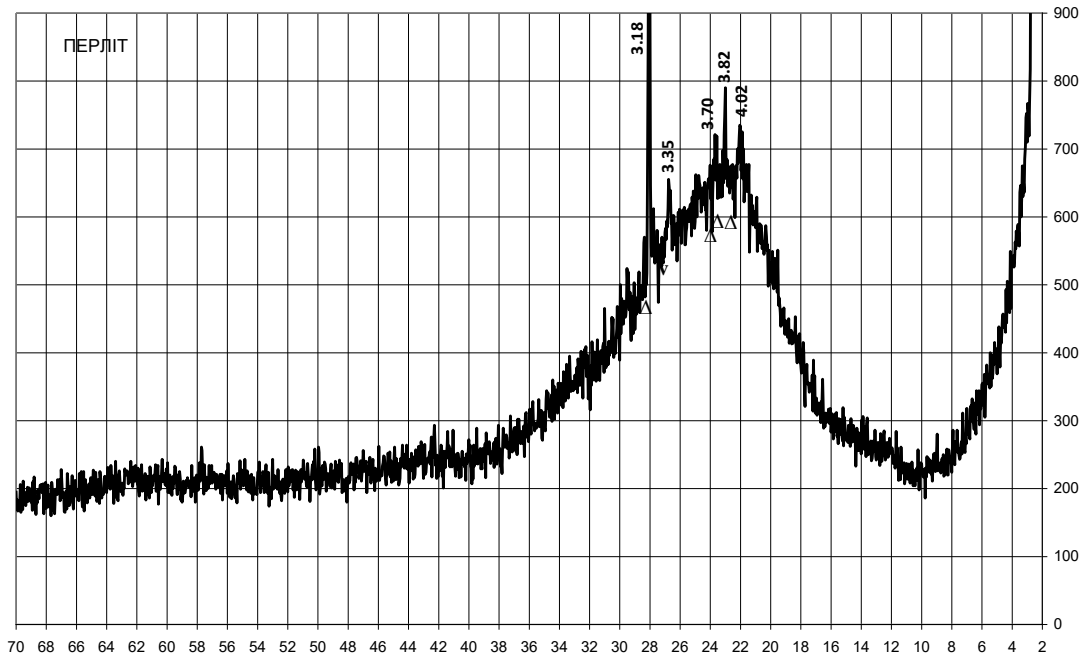


Рис. 2.9. Дифрактограма закарпатського перліту.
Позначення: v кварц, Δ польовий шпат

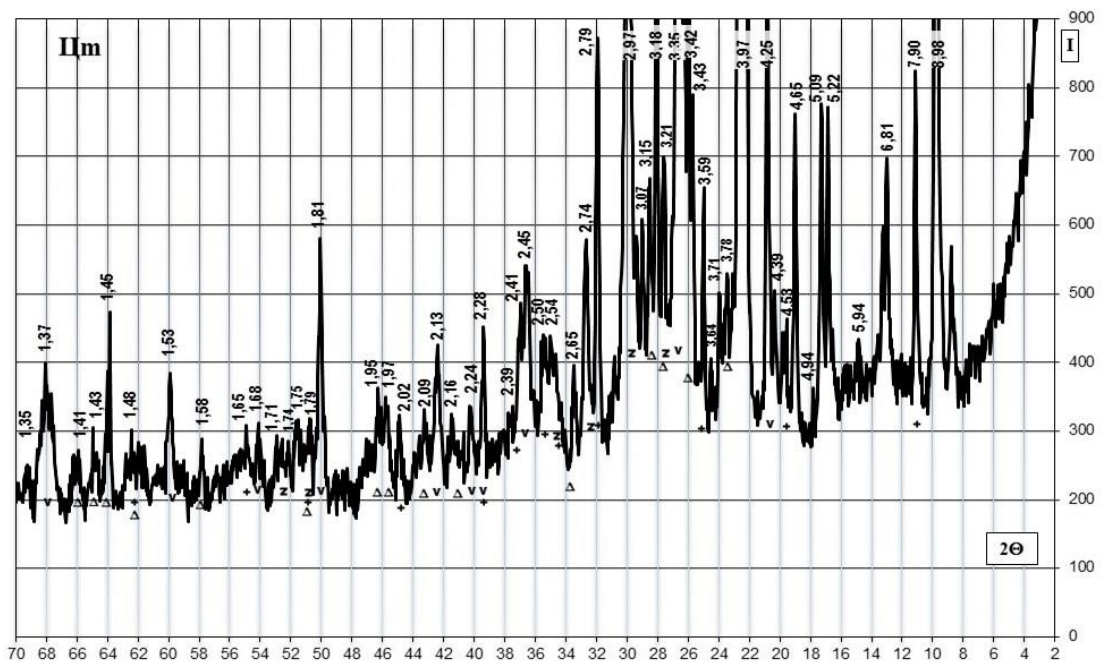


Рис. 2.10. Дифрактограма цеоліту Сокирницького родовища.
Позначення: z цеоліт, v кварц, + каолініт, Δ польовий шпат

Цеоліт, андезит та граніт характеризуються переважним розвитком кристалічних фаз. Проте їх склад значно відрізняється: в природному сокирницькому цеоліті основні кристалічні фази являють систему цеоліт

(клиноптилолит) – кварц – польові шпати, у випадку хустського андезиту – систему олигоклаз (андезин) – авгіт – магнетит с домішками рогової обманки та біотиту, для омелянівського граніту – систему польові шпати – кварц з домішками біотиту.

Перліт відрізняється переважним розвитком склофази із включеннями кристалічних фаз кварцу і польового шпату.

Спільного в мінералогічних складах видів синтезованого шамоту і граніту являється присутність кварцу, а у випадку цеоліту додатково й польового шпату. Окрім того в першому випадку встановлено наявність мікрокліну, анортиту, біотиту. Цеоліт додатково містить каолініт і цеоліт.

Таким чином, наведені дані дозволяють констатувати, що в складі вихідних компонентів для синтезу пористих керамічних матриць, в залежності від їх хімічного складу та умов отримання (спеціальний випадок або формування складу в природних умовах) можливо отримати широкий мінералогічний спектр. Останній може включати лінійку природних мінералів на основі оксидів кремнію та алюмінію. Не виключається при цьому і присутність сполук з іонами Ca, Fe, Mg тощо.

2.1.3. Техногенні пороутворюючі матеріали

В якості пороутворюючих компонентів мас для виготовлення фільтруючої кераміки були використані різновиди техногенної сировини [139, 140]:

- рисова лузга – відходи переробки рису ТОВ «Рис України» (м. Херсон);
- скоп – відходи виробництва паперу ПрАТ «Київський картонно-паперовий комбінат».

Спільною ознакою для лузги та скопу є значна кількість втрат при прожарюванні, пов'язаних в першу чергу із вигоранням органічної складової (табл. 2.3).

Таблиця 2.3.

Хімічний склад сировини

Матеріал	Вміст оксидів, мас.%									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	в.п.п.
рис. лузга	15,64	0,24	0,12	-	0,61	0,45	0,18	0,48	0,28	82,0
скоп	10,23	7,80	0,56	0,27	25,77	1,27	0,20	0,33	0,17	50,41

За мінералогічним складом рисова лузга відзначається превалюючим вмістом аморфної фази (по площі дифузійного гало) з певною кількістю кристалічних фаз кварцу і кальциту (рис. 2.11).

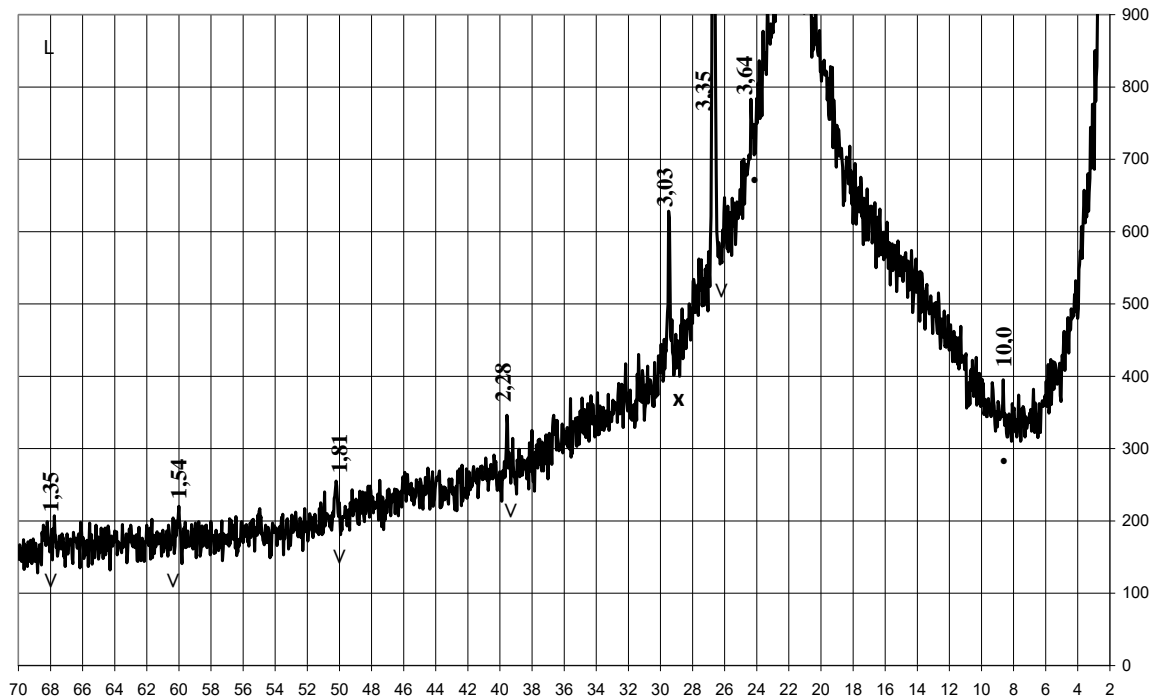


Рис. 2.11. Дифрактограма рисової лузги.

Позначення: v кварц; x кальцит

Скоп характеризується наявністю кристалічних фаз кальциту, каолініту, кварцу із включеннями польового шпату (рис. 2.12).

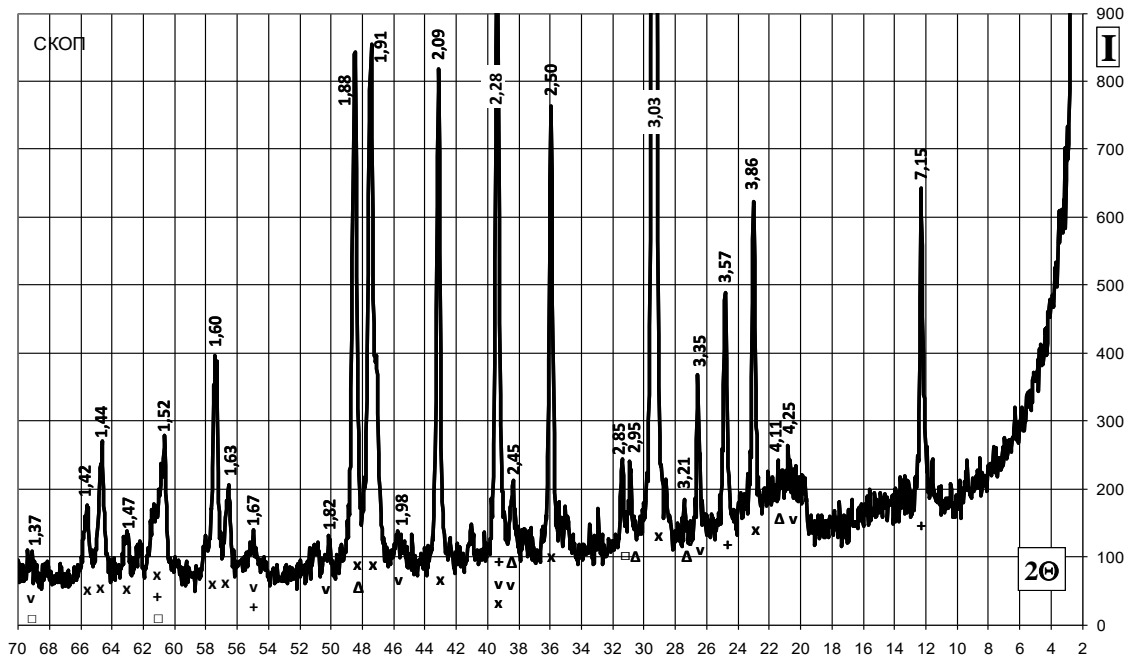


Рис. 2.12. Дифрактограма скопу

Позначення: + каолініт, x кальцит, v кварц, Δ польовий шпат

2.2. Особливості технології виготовлення зразків пористої кераміки

Виготовленні зразків пористої кераміки на основі шамоту здійснювалось із дотриманням технологічного регламенту інституту «НИИстройкерамика» щодо гранулометрії наповнювача (табл. 2.3) та складу маси (мас.%): 85 шамоту, 15 зв'язуючого (рідке скло).

Таблиця 2.3.

Гранулометричний склад шамоту

Вміст фракцій шамоту (мм), %				
3-2	2-1	1-0,5	0,5-0,2	< 0,2
10	20	25	25	20

Послідовними етапами виготовлення пористих матеріалів були:

- фракціонування досліджуваних інгредієнтів-наповнювачів за допомогою набору сит з діаметром отворів 3, 2, 1, 0,5, 0,2 мм;
- дозування фракцій наповнювача за масою;
- сухе змішування фракцій наповнювача;
- дозування зв'язуючого за масою;

- механічне змішування та гомогенізація фракціонованої суміші наповнювача із зв'язуючим;

- дозування наважок для формування за масою;

- напівсухе пресування пористих зразків.

Керамічні матеріали для випробувань формували на гідравлічному пресі з наступною сушкою та випалюванням з диференціацією умов та режимів:

- в промисловій роликовій газовій печі за швидкісними режимами: протягом 55-65 хвилин при максимальних температурах 1125 і 1200°C;

- в муфельній електричній печі за тривалим режимом випалу протягом 12 годин в інтервалі максимальних температур 800 – 1100°C.

Матеріали з дослідних мас, властивості яких порівнювали, сушили та випалювали разом, аби запобігти можливій різниці в ступенях термічної обробки.

2.3. Методи досліджень і тестувань

Вирішення поставлених задач здійснювалося зі застосуванням сучасних методологій дослідження керамічних матеріалів – комплексу фізико-хімічних методів інструментального аналізу і технологічних випробувань [141-145]:

- визначення хімічного складу матеріалів [146-150];

- визначення гранулометричного складу наповнювачів [151-153];

- визначення енергетичного стану та питомої поверхні частинок вихідних матеріалів і пористої кераміки [154-156];

- інфрачервона спектроскопія матеріалів за допомогою Specord-75 [145, 157-159];

- рентгенофазовий аналіз [145, 160-164] вихідних матеріалів і пористої кераміки (порошкові препарати) за допомогою дифрактометру ДРОН-4-0, підключеного через інтерфейс до комп'ютера, що дозволило проводити зйомку дифрактограм в чисельному вигляді в діапазоні 2-70 2 θ з

регулюванням кроку 0,05°; час експонування кожної точки - 6 секунд. При розшифровці фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS);

- електронно-мікроскопічний аналіз [145, 165, 170, 171] за допомогою растрового електронного мікроскопу SELMI РЭМ – 106И;
- визначення фізико-механічних властивостей кераміки [143, 144, 171-177];
- тестування виробів пористої кераміки [178, 179].

2.3.1. Аналіз енергетичного стану поверхні матеріалів

Ступінь змочування порошків і пористих тіл є одним з показників енергетичного стану їх поверхні. До величин, що пов'язані з цим процесом і шляхом замірів яких, можна дати кількісну оцінку змочуваності, відносяться швидкість, з якою рідина всмоктується в брикет з порошку [168], та тиск на межі рідина – газ в шар порошку, що перешкоджає подальшому просочуванню рідини в цей шар [169], висота підйому рідини в шар порошку.

В основу вибраної методики покладено метод замірів висоти підйому рідини в шар порошку. Метод базується на термодинамічній теорії капілярного просочування розробленої Б.В. Дерягіним [142] і уточнений стосовно до модифікованих дисперсних речовин [170].

Визначення змочування при натіканні по воді і бензолі проводилось на вдосконаленому приладі конструкції Б.В. Дерягіна. Коефіцієнт ліофільності β , що є об'єктивною оцінкою енергетичного стану поверхні, визначається за формулою

$$\beta = \frac{B_n}{B_n^1}$$

де B_n – змочування при натіканні по полярній рідині, B_n^1 - змочування при натіканні по неполярній рідині.

2.3.2. ІЧ-спектроскопія матеріалів

Об'єктивність та достовірність вивчення властивостей різних видів каолінів, оцінки їх реакційної здатності на різних етапах технологічного процесу приготування і використання шлікерів для виготовлення санітарної кераміки потребує комплексного використання сучасних методів фізико-хімічного аналізу. Чільне місце серед них займає метод ІЧ-спектроскопії [25, 171-175].

ІЧ-спектроскопічний аналіз заснований на поглинанні досліджуваною речовиною випромінювання в інфрачервоній області спектру, пов'язаному із збудженням валентних і деформаційних коливань в молекулі. Це дає можливість встановити наявність в речовині окремих структурних або функціональних груп атомів і їх відносний зміст. Значення максимумів в ІЧ-спектрах поглинання визначаються довжиною хвилі (λ , мкм) або хвильовим числом (ν , см^{-1}), пов'язаним між собою співвідношенням $\nu=1000/\lambda$. Інфрачервоні спектри знімалися на променевому спектрофотометрі SPECORD-JR-75. Зразки готувалися таблетуванням речовини із спектрально чистим KBr.

Відомо, що по частотах коливань, тих або інших зв'язків можливо зробити висновок про їх порядок і заряд іонів, оскільки силові постійні зв'язані хімічною залежністю з цими характеристиками хімічного зв'язку [176].

Поява смуги валентних антисиметричних коливань S-O-Si в області 1160-1200 см^{-1} свідчить про наявність в структурі силікату розпрямлених Si-O-Si містків з кутом Si-O-Si рівним 180° або близьким до того [177].

Стосується це в першу чергу об'єктів досліджень. Оpubліковані данні наведенні тільки для спеціально підготовлених препаратів мінералів

каолініту. Більш ранні методики дозволяють констатувати лише належність глинистих мінералів до певної різновидності шаруватих силікатів каолінітової групи (каолініта, діккіта та накріта). Інформація ця стосується, в основному, лише ступеня кристалохімічної досконалості структури каолініту без відслідковування взаємного зв'язку між останньою, хімічним складом та реакційною здатністю поверхні матеріалу.

РОЗДІЛ 3

ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СТАН ПОВЕРХНІ МАТЕРІАЛІВ-НАПОВНЮВАЧІВ

Для вирішення поставлених в даній роботі задач нами було досліджено енергетичний стан поверхні обраних для дослідження матеріалів-наповнювачів різного генезису для оцінки впливу цього фактору на ступінь ліофільності та фільтрувальної здатності [134, 191-194].

3.1. Властивості поверхні керамічного шамоту

Методом кількісної ІЧ-спектроскопії було оцінено кількісний вміст основних структуроутворюючих зв'язків Si-O-Si та Si-O-Al в складі шамоту, ступінь їх впорядкованості та ширину енергетичного спектра. Встановлено, що міцність силосанових зв'язків, судячи по положенню максимуму характеристичної смуги поглинання змінюється в такій послідовності: майдан-вильський дрібний > ШГЧПК1 > сумський > ШГЧ1 > лубенський > майдан-вильський крупний. Діапазон зміщення досягає 73 см^{-1} (рис. 3.1, табл.3.1).

Найбільша кількість таких зв'язків присутня в складі лубенського ($J_0/J=73,29$) та сумського шамоту ($J_0/J=72,00$). Для всіх інших видів шамоту цей показник перебуває в межах 14,50-17,50.

Визначена ширина спектру розподілу енергії зв'язків Si-O-Si за показником $\Delta\nu_{1/2}$ відповідних характеристичних смуг зменшується в ряду: ШГЧПК1 > сумський > майдан-вильський крупний.

В частині зв'язку Si-O-Al слід відмітити значно вужчий діапазон зміщення максимумів характеристичних смуг його поглинання (в 20 см^{-1} від 767 см^{-1} у майдан-вильського крупного до 787 см^{-1} у ШГЧПК1 і ШГЧ1). Концентрація цих зв'язків суттєво нижча в порівнянні з Si-O-Si (до 90 разів для лубенського шамоту) і складає за показником відношення J_0/J на рівні 0,50 (майдан-вильський дрібний) – 1,64 (сумський, ШГЧПК1).

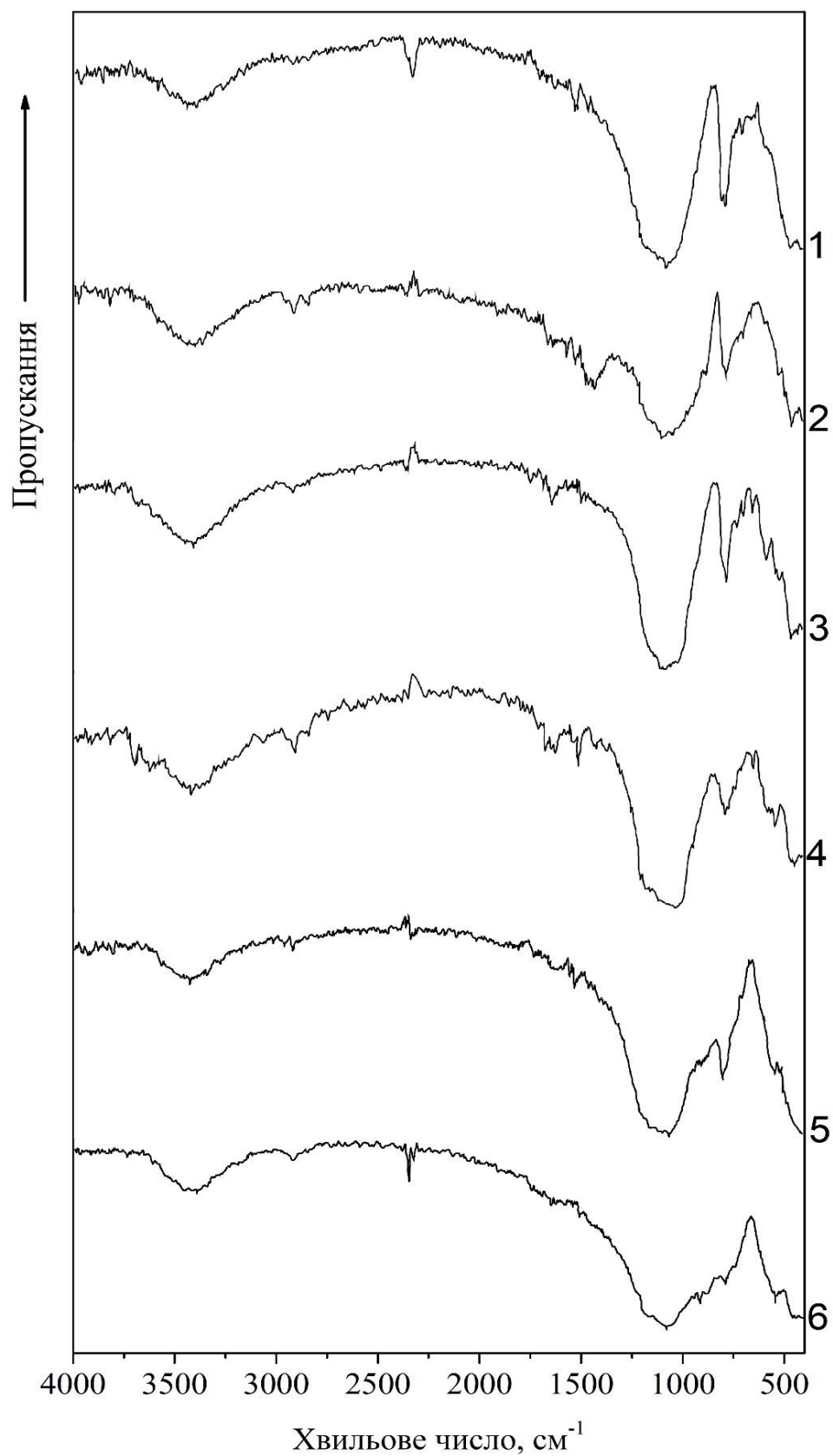


Рис. 3.1. ІЧ спектри шамоту: 1 – сумський (К); 2 – лубенський (Л);
3 – майдан-вільський (МВкр); 4 – майдан-вільський (МВдр);
5 – часівоярський (ЧПК1); 6 – часівоярський (Ч1)

Спектр розподілу енергії відміченого зв'язку зафіксовано тільки для ШГЧПК1 ($\Delta\nu_{1/2}=179,6\text{см}^{-1}$) та майдан-вильського крупного шамоту ($40,1\text{см}^{-1}$).

Широкий інтервал в розміщенні максимумів характеристичних смуг поглинання гідроксильних груп складу шамоту свідчить про різний рівень міцності їх зв'язку з матрицею. Найбільш міцно вони зв'язані у ШГЧ1 (3620см^{-1}), а найменше для сумського шамоту – 3860см^{-1} , тобто зміщення може досягати 240см^{-1} (табл.3.2).

Таблиця 3.1

**Параметри характеристичних смуг поглинання
валентних коливань зв'язків Si-O-Si (1027–1100 см^{-1})
та Si-O-Al (773–787 см^{-1}) шамоту**

Положення максимуму смуги поглинання, см^{-1}	Відношення J_0/J	$\Delta\nu_{1/2}$, см^{-1}
<i>Сумський</i>		
1073	72,00	613,2
773	1,64	–
<i>Лубенський</i>		
1093	73,99	–
773	0,82	–
<i>Майдан-вильський</i>		
крупний		
1100	14,80	386,6
767	1,00	40,1
дрібний		
7027	14,50	–
780	0,50	–
<i>Часівоярський</i>		
ШГЧПК1		
1053	17,50	739,0
787	1,64	179,6
ШГЧ1		
1080	15,33	–
787	1,30	–

В той же час слід відмітити присутність в складі шамоту двох видів ОН-груп. Перша з максимумом поглинання в діапазоні $3810\text{--}3827\text{см}^{-1}$ (майдан-вильський крупний, ШГЧПК1, лубенський) і друга – більш міцно зв'язана (сумський – 3715см^{-1} та майдан-вильський дрібний – 3708см^{-1}). Тільки у сумського шамоту присутні в складі гідроксильні групи з різним

рівнем міцності зв'язку з алюмосилікатним кістяком (характеристична смуга поглинання відповідно при 3860 та 3715 см^{-1}).

Найбільша кількість ОН-груп по відношенню до конкретної смуги поглинання відмічена для майдан-вильського дрібного шамоту ($J_0/J=0,217$), що в 2-3,3 рази більше, ніж у інших матеріалів.

Таблиця 3.2

**Параметри характеристичних смуг поглинання
валентних коливань зв'язків Si-O-Si (1077-1186 см^{-1})
та Si-O-Al (710-790 см^{-1}) шамоту**

Положення максимуму смуги поглинання, см^{-1}	Відношення J_0/J	$\Delta\nu_{1/2}$, см^{-1}
<i>Сумський</i>		
3860	0,096	–
3715	0,066	–
3400	0,250	453,2
2927	0,063	–
2900	0,049	–
2847	0,049	–
<i>Лубенський</i>		
3827	0,116	27,00
3408	0,500	667,0
2960	0,076	} 93,3
2926	0,141	
2853	0,076	92,0
<i>Майдан-вильський</i>		
крупний		
3870	0,081	–
3420	0,500	573,2
2927	0,080	–
дрібний		
3708	0,217	40,0
3427	0,500	560,0
3073	0,072	106,6
2914	0,212	93,3
2847	0,127	13,4
<i>Часівоярський</i>		
ШГЧПК1		
3814	0,080	–
3433	0,330	332,5
2966	0,040	–
2927	0,050	–
ШГЧ1		
3620	0,100	–
3400	0,262	–
2933	0,070	–

Цей же шамот має самий широкий енергетичний спектр для відмічених груп ($\Delta\nu_{1/2}$ досягає 40 см^{-1}) на фоні 27 см^{-1} з продуктом лубенського виробництва.

В діапазоні хвильових чисел 3400 (сумський, ШГЧ1) – з 433 (ШГЧПК1) см^{-1} знаходяться максимуми поглинання характеристичних смуг, відповідальних за валентні коливання адсорбованої води. Максимальна її кількість зафіксована в складі луганського та майдан-вильського шамоту ($J_0/J=0,900$ в порівнянні з $0,250$ у сумського та $0,330$ у ШГЧПК1).

Ступінь енергетичної неоднорідності цієї води досить високий і досягає максимуму у випадку лубенського шамоту ($\Delta\nu_{1/2}$ смуги при 3408 см^{-1} становить 667 см^{-1}). Всі інші матеріали, крім ШГЧ1, мають цей показник на рівні $332,5$ (ШГЧПК1) – $573,2$ (майдан-вильський крупний) см^{-1} .

Відмінною особливістю шамоту ШГЧ1 та майдан-вильського крупного являється прояв валентних коливань СН зв'язків у вигляді моносмуги відповідно при 2933 та 2927 см^{-1} . Всі інші його марки мають відповідно три (сумський $2847-2927$, лубенський $2853-2960$, майдан-вильський дрібний $2847-3073 \text{ см}^{-1}$) або дві (ШГЧПК1 $2927-2966 \text{ см}^{-1}$) характеристичні смуги поглинання.

Максимальна кількість таких зв'язків ($J_0/J=0,212$ для смуги при 2914 см^{-1}) зафіксована у майдан-вильського дрібного шамоту. Їх вміст для других видів перебуває на рівні $0,040$ (смуга при 2966 см^{-1} у ШГЧПК1) – $0,141$ (смуга при 2926 см^{-1} для лубенського шамоту).

Ступінь енергетичної однорідності СН зв'язків можливо оцінити лише для лубенського та майдан-вильського дрібного шамоту. В першому випадку стосовно смуг поглинання при $2853-2960 \text{ см}^{-1}$ $\Delta\nu_{1/2}$ складає $92,0-93,3 \text{ см}^{-1}$, а в другому цей показник змінюється від $13,4$ (смуга при 2847 см^{-1}) до $106,6 \text{ см}^{-1}$ (смуга при 3073 см^{-1}). Тобто розподіл енергії вуглеводневих зв'язків для відмічених видів шамоту в основному різниться несуттєво.

Поєднання перерахованих вище особливостей в частині хімічного і мінералогічного складів, кількості, міцності та ступеня енергетичної

однорідності структуроутворюючих зв'язків Si-O-Si, Si-O-Al, гідроксильних груп, адсорбованої води і органічної складової досліджуваних видів шамоту певним чином впливають на енергетичний стан їх поверхні.

Стосовно змочуваності водою при натіканні можливо виділити дві групи матеріалів. А саме, з мінімальним змочуванням (ШГЧПК1 – 0,63 та лубенський – 0,69) та максимальним ($\beta_n=0,79$ (майдан-вильський крупний) – 0,90 (той же шамот, тільки крупний) (табл.3.3) різниця при цьому досягає рівня в 1,25-1,43 рази.

Ксилолом шамот змочується гірше (від 1,38 разів для лубенського до 2,38 – сумський) при збереженні останнього в групі найгірше змочуваних. Окрім нього сюди ж входить і ШГЧПК1. Різниця в змочуваності досягає 1,26 рази. Згадані види шамоту займають відповідно останнє та перше місця в ряду оцінки коефіцієнта ліофільності (різниця в 1,72 рази). Для всіх інших цей показник різниться несуттєво і перебуває в межах від 1,65 (ШГЧПК1) до 1,90 (ШГЧ1).

Оцінка енергетичного стану поверхні шамоту за даними умовного tg кута діелектричних втрат відносно добре корелює із змочуваністю при натіканні шамоту. Чільне місце займає майдан-вильський дрібний, що в 3,33 рази більше, ніж у лубенського шамоту. Показник тангенса кута для всіх інших матеріалів перебуває в межах 0,022 (ШГЧПК1) – 0,035 (сумський).

Таблиця 3.3

Енергетичний стан поверхні шамоту

Шамот	Змочуваність при натіканні		Коефіцієнт ліофільності	Умовний tg кута діелектричних втрат
	вода	ксилол		
Сумський	0,88	0,37	2,38	0,035
Лубенський	0,65	0,47	1,38	0,018
Майдан-вильський крупний	0,79	0,45	1,76	0,028
дрібний	0,90	0,48	1,88	0,060
Часівоярський ШГЧПК1	0,63	0,38	1,65	0,022
ШГЧ1	0,82	0,43	1,90	0,030

Найбільш розвинена ефективна робоча поверхня по змочуваності водою для шамоту майдан-вильського дрібного (16,4 м²/г), а найменше для лубенського (9,0 м²/г) (різниця складає 1,8 рази). Слід також відмітити і сумський шамот (15,0 м²/г) (табл.3.4).

При змочуваності при натіканні ксилолом ефективна поверхня зменшується в 1,7 (лубенський, ШГЧ1) – 2,3 (ШГЧПК1) рази при збереженні відмічений вище особливостей. Виключення становить найменша поверхня (4,2 м²/г) для ШГЧПК1. Різниця при цьому між цим шамотом і майдан-вильським дрібним до 2,1 разів.

Таблиця 3.4

Ефективна питома поверхня і коефіцієнт фільтрації шамоту

Шамот	Ефективна питома поверхня, м ² /г		Коефіцієнт фільтрації, x 10 ⁶ см ³ •с/г	
	вода	ксилол	вода	ксилол
Сумський	15,4	7,2	1,03	0,58
Лубенський	9,0	5,4	1,52	1,05
Майдан-вильський крупний	12,3	6,2	1,32	0,69
дрібний	16,4	9,0	1,34	0,67
Часівоярський ШГЧПК1	9,7	4,2	1,33	0,68
ШГЧ1	11,1	6,6	2,30	0,72

Поєднання зазначених вище особливостей складу, структури шамоту, енергетичного стану поверхні та рівня її розвиненості призводять до певної диференціації фільтрувальних властивостей досліджуваних матеріалів.

Стосовно води найменший коефіцієнт фільтрації зафіксовано у сумського шамоту (1,03•10⁻⁶ см³•с/г), який більше, ніж у 2,2 рази поступається ШГЧ1. Для всіх інших матеріалів цей показник перебуває в межах 1,32 (майдан-вильський крупний) – 1,51 (лубенський шамот), що в три рази менше у порівнянні з гранітом.

Такі результати по оцінці фільтрації шамоту в дисперсному стані, стосовно його сумського різновиду, можуть бути зумовлені поєднанням відносно високих (стосовно інших його видів) значенням tg δ, коефіцієнта

ліофільності та ефективної питомої поверхні по воді. Співставлення двох останніх для ШГЧ1 і сумського шамоту показали наявність різниці відповідно в 1,25 та 1,39 рази.

Не виключено при цьому і вплив гідроксильних груп та адсорбованої води в їх складі. Так, для сумського шамоту характерна пористість двох видів ОН-груп різного ступеню міцності зв'язку з кістяком (смуги при 3860 ($J_0/J=0,096$) та 3715 cm^{-1} ($J_0/J=0,066$) при їх повній відсутності у ШГЧ1.

Адсорбована вода проявляється для ШГЧ1 у вигляді двох характеристичних смуг поглинання (при 3620 ($J_0/J=0,10$) та 3400 cm^{-1} ($J_0/J=0,26$)). Тоді як у сумського шамоту присутня тільки одна смуга (3400 cm^{-1} з відношенням J_0/J на рівні 0,25) з досить широким енергетичним спектром ($\Delta\nu_{1/2}$ сягає 453 cm^{-1}).

Заміна води на ксилол супроводжується зменшенням коефіцієнта фільтрації в 1,45 (лубенський шамот) – 3,19 (ШГЧ1) рази при збереженні його мінералогічних значень для сумського шамоту та різниці з першим 1,81 рази при 1,48 у випадку води.

Слід відмітити, що питома ефективна поверхня при цьому зменшується відповідно 1,67 та 2,14 рази, а коефіцієнт ліофільності складає 1,38 і 2,38, а $\text{tg } \delta$ 0,018 та 0,035. Тобто, як і до попереднього фільтрату є всі підстави стверджувати про значну роль останніх в процесах фільтрації.

Лубенський шамот при цьому має більш широкий діапазон поглинання ОН-груп (3860 ($J_0/J=0,096$) та 3715 ($J_0/J=0,066$) cm^{-1} проти 3827 cm^{-1} ($J_0/J=0,116$)) у лубенського при відносно вузькому їх енергетичному спектрі у останнього ($\Delta\nu_{1/2} = 27,0 \text{ cm}^{-1}$).

Вміст адсорбованої води в складі лубенського шамоту в два рази вищий у порівнянні з сумським. Енергетичний спектр її найбільш широкий серед досліджуваних марок шамоту і сягає 667 cm^{-1} проти 453 cm^{-1} у сумського. Майдан-вільський та часівоярський шамот мають коефіцієнти фільтрації ксилолу практично одного рівня ($0,67-0,72 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{c/g}$).

3.2. Властивості поверхні природних матеріалів-наповнювачів

Детальний кількісний ІЧ-спектральний аналіз досліджуваних природних матеріалів показав присутність в їх складі більш простих сполук, функціональних груп та хімічних зв'язків (рис. 3.2).

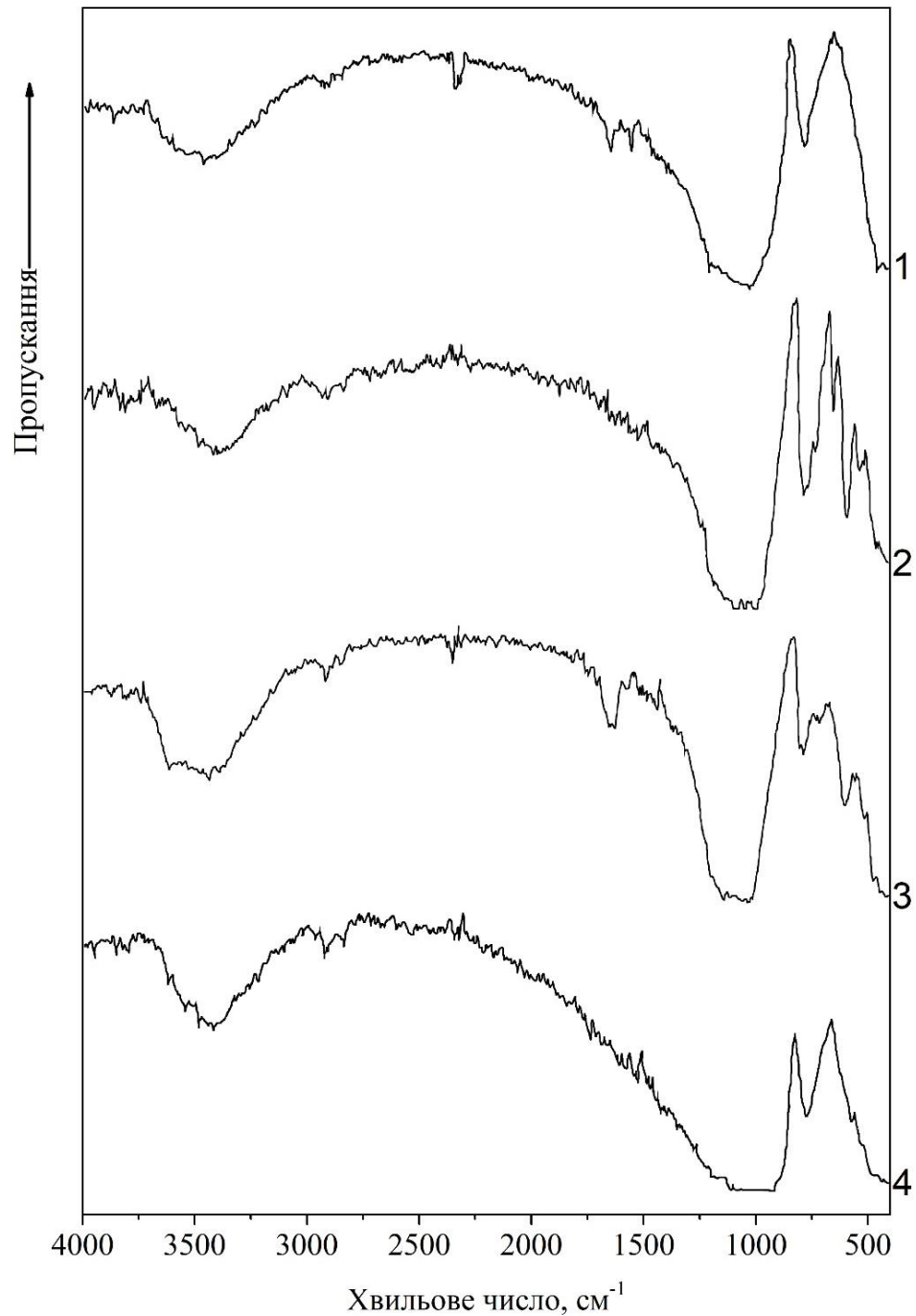


Рис. 3.2. ІЧ-спектри природних матеріалів:
1 – перліт; 2 – граніт; 3 – цеоліт; 4 – андезит

Серед останніх в першу чергу слід відмітити коливання структуроутворюючих місткових і немісткових зв'язків Si-O-Si (валентний інтервал 640-690 cm^{-1} , за виключенням цеоліту та 1000-1126 cm^{-1}), Si-O-Al (710-780 cm^{-1}). Присутні також характеристичні смуги поглинання, відповідальні за деформаційні коливання зв'язків Si-O⁻ (440-436 cm^{-1}) та Si-O-Al (507-593 cm^{-1}). При цьому слід відмітити наявність більш широкого спектру поглинання для останніх у випадку цеоліту і граніту.

Заслуговує також уваги присутність для цеоліту та граніту смуг поглинання в діапазоні 1426-1453 cm^{-1} , які можуть бути зв'язані з присутністю в матеріалах сполук кальцію.

Враховуючи відмічені особливості хімічного й мінералогічного складу досліджуваних матеріалів та ступінь достовірності фізико-хімічного аналізу для оцінки енергетичного стану та реакційної здатності було використано метод кількісної ІЧ-спектроскопії в частині валентних коливань зв'язків Si-O-Si та Si-O-Al, які зафіксовано для всіх досліджуваних матеріалів.

Порівняння здійснювались з використанням наступних параметрів характеристичних смуг поглинання валентних коливань відмічених зв'язків в складі ІЧ-спектрів:

- положення максимальної смуги поглинання, cm^{-1} ;
- відношення їх інтенсивностей до фонові (J_0/J);
- напівширина смуги поглинання ($\Delta\nu_{1/2}$, cm^{-1}).

Використання вказаних показників дозволяє отримати об'єктивну і об'ємну інформацію відносно стану досліджуваних зв'язків в складі неорганічних матриць. Це стосується їх відносної міцності, що визначається ступенем зміщення максимуму смуги поглинання, кількості за даними відношення інтенсивностей J_0/J , та розподілу енергетичного спектра по величині напівширини цієї ж смуги.

Аналіз положення максимумів смуг поглинання, характеристичних для валентних коливань зв'язків Si-O-Si, на ІЧ-спектрах природних матеріалів показав наявність відносно вузького їх інтервалу (1000-1080 cm^{-1}) для граніту

та перліту. У випадку андезиту він перебуває в межах 913-1100 cm^{-1} , а цеоліту 1027-1126 cm^{-1} (табл.3.5).

Наявність таких особливостей стосовно положення максимумів характеристичних смуг поглинання дозволяє стверджувати, що частина найбільш міцних зв'язків Si-O-Si перебуває в складі андезиту (смуга при 913 cm^{-1}). Дещо слабші зв'язки характерні граніту, перліту і частково цеоліту. В той же час слід відмітити, що найбільш міцні з них фіксуються для перліту (смуга при 1126 cm^{-1}) та андезиту (1100 cm^{-1}). В кількісному відношенні стосовно вказаних зв'язків досліджувані матеріали розмітити по мірі зменшення: граніт > андезит > перліт > цеоліт. При цьому різниця між крайніми членами цього ряду може досягати до десяти разів, а між гранітом і андезитом до 2 разів та гранітом і перлітом до 4,5 разів.

Таблиця 3.5

**Параметри характеристичних смуг поглинання
валентних коливань зв'язків
Si-O-Si (1913-1126 cm^{-1}) та Si-O-Al (710-780 cm^{-1})**

Положення максимуму смуги поглинання, cm^{-1}	Відношення J_0/J	$\Delta\nu_{1/2}$, cm^{-1}
<i>Перліт</i>		
1020	21,00	1064,0
773	0,73	113,0
<i>Граніт</i>		
1080	95,00	} 786,5
1040	98,00	
1000	99,00	
780	1,69	} 100,0
727	0,94	
<i>Цеоліт</i>		
1126	9,11	} 506,0
1027	10,12	
773	0,55	73,3
710	0,17	46,7
<i>Андезит</i>		
1100	51,00	–
913	53,00	–
773	1,24	–

Енергетичний спектр зв'язків Si-O-Si найбільш широкий для перліту ($\Delta\nu_{1/2} = 1064 \text{ см}^{-1}$). Його величина зменшується при переході до граніту (761 см^{-1}) і в два рази для цеоліту.

Стосовно структуроутворюючих зв'язків Si-O-Al найбільша відмінність в частині розташування максимумів їх характеристичних смуг поглинання зафіксовано для граніту (відповідно 780 та 727 см^{-1}) поступаються Si-O-Si. Максимум їх кількості відмічено у граніту. Потім йдуть андезит, перліт, цеоліт.

Енергетичний спектр цих зв'язків найбільш широкий для перліту (113 см^{-1}) і вузький для цеоліту ($\Delta\nu_{1/2}$ перебуває в межах від $46,7$ (смуга при 710 см^{-1}) до $73,3 \text{ см}^{-1}$ (смуга при 773 см^{-1})).

Окрім згаданих вище структуроутворюючих зв'язків за участю оксидів кремнію та алюмінію в складі досліджуваних природних матеріалів методом ІЧ-спектроскопії встановлено присутність цілого ряду функціональних груп (ОН), сполук (H_2O) та зв'язків (C-H). їх валентні коливання фіксуються відповідно в діапазонах $3620\text{-}3873$, $3560\text{-}3440$ та $2847\text{-}2980 \text{ см}^{-1}$.

Слід відмітити наявність смуг поглинання, відповідальних за диференційні коливання адсорбованої води при $1620\text{-}1640 \text{ см}^{-1}$ для перліту і цеоліту.

Відносно валентних коливань гідроксильних груп встановлено наявність високочастотних та низькочастотних смуг для цеоліту (3815 і 3620 см^{-1}) і андезиту (3867 і 3813 см^{-1}) (табл. 3.6).

Найбільша їх кількість стосовно високочастотних видів зафіксована для граніту ($J_0/J=0,24$ для смуги при 3820 см^{-1}) на фоні $0,07\text{-}0,08$ у всіх інших природних матеріалів. Півширина цієї смуги досягає $113,3 \text{ см}^{-1}$ при повній відсутності вказаного параметра для перліту і андезиту.

Максимальна концентрація низькочастотних ОН-груп спостерігається для цеоліту ($J_0/J=0,60$ для смуги 3620 см^{-1}) при півширині останньої 100 см^{-1} .

Таблиця 3.6

**Параметри характеристичних смуг поглинання валентних коливань
ОН-груп (3620–3873 см⁻¹), адсорбованої (3560-3400 см⁻¹)
та зв'язків С-Н (2847-2980 см⁻¹)**

Положення максимуму смуги поглинання, см ⁻¹	Відношення	$\Delta\nu_{1/2}$, см ⁻¹
<i>Перліт</i>		
3873	0,08	–
3466	0,50	–
2927	0,10	} 73,2
2853	0,06	
<i>Граніт</i>		
3820	0,24	113,3
3400	0,49	546,3
2925	0,16	–
2853	0,11	–
<i>Цеоліт</i>		
3815	0,07	–
3620	0,60	100,0
3440	0,76	380,0
2926	0,12	–
2853	0,07	–
<i>Андезит</i>		
3867	0,07	–
3817	0,07	–
3560	0,60	} 425,6
3500	0,58	
3433	0,60	
2980	0,06	–
2933	0,16	–
2847	0,08	–

Стосовно адсорбованої води найширший діапазон смуг її поглинання (3433-3560 см⁻¹) відмічено для андезиту. Інші матеріали за положенням максимуму характеристичних смуг розміщуються наступним чином: перліт (3466 см⁻¹) < цеоліт (3440 см⁻¹) < граніт (3400 см⁻¹).

Кількість адсорбованої води (за відношенням J_0/J смуг поглинання в діапазоні 3400-3560 см⁻¹) для досліджуваних матеріалів значно перевищує гідроксильні групи і перебуває в межах 0,49 (граніт) – 0,76 (цеоліт). Її енергетична однорідність зменшується в ряду: граніт ($\Delta\nu_{1/2}$ смуги при

3400 cm^{-1} складає 546,5 cm^{-1}) > андезит (425,6 cm^{-1} для смуг 3433, 3500, 3560 cm^{-1}) > цеоліт (380 cm^{-1} у смуги при 3440 cm^{-1}).

Валентні коливання зв'язків С-Н для природних матеріалів спостерігаються в інтервалі частот 2847-2980 cm^{-1} для андезиту та 2853-2927 cm^{-1} цеоліту, перліту і граніту.

В кількісному відношенні перевагу має граніт ($J_0/J=0,11$ (2853 cm^{-1}) – 0,16 (2925 cm^{-1})) та андезит по смузі поглинання при 2933 cm^{-1} (0,16) на фоні 0,07-0,12 у цеоліту та 0,06-0,10 для перліту. Тільки для останнього зафіксовано відносно вузький розподіл енергетичного спектру (до 73,2 cm^{-1}). У інших досліджуваних інгредієнтів вказаний параметр не зафіксовано.

Наявність в природних матеріалах вулканічного походження відмічених особливостей хіміко-мінералогічного складу, структуроутворюючих зв'язків, присутності гідроксильних груп, адсорбованої води та груп С-Н в певній мірі на склад та енергетичний стан їх поверхні.

Встановлено, що найкраще змочуються водою при натіканні цеоліт (0,71) та андезит (0,63). Їх перевага над гранітом і перлітом досягає відповідно 1,73-1,53 відсотки (табл. 3.7).

Таблиця 3.7

Енергетичний стан поверхні природних матеріалів

Матеріал	Змочуваність при натіканні		Коефіцієнт ліофільності	Умовний tg кута діелектричних втрат
	вода	ксилол		
Перліт	0,45	0,31	1,45	0,016
Граніт	0,41	0,36	1,14	0,013
Цеоліт	0,71	0,47	1,51	0,025
Андезит	0,69	0,35	1,97	0,027

Стосовно ксилолу незаперечну перевагу має тільки цеоліт. Його перевага перед перлітом складає 151% при відносно однаковому рівні його змочуваності з андезитом та перлітом (різниця складає відповідно 12,9 та 16,1 відсотки).

Співставлення змочуваності при натіканні полярною і неполярною рідинами показало суттєву різницю між андезитом та гранітом (в 1,73 рази, при відносно однакових показниках коефіцієнта ліофільності для перліту і цеоліту (1,45-1,51).

Схожа картина спостерігається і при оцінці енергетичного стану поверхні досліджуваних матеріалів за показниками умовного tg кута діелектричних втрат. У цеоліту і андезиту тангенс кута в 1,6-2,1 рази відповідно вищий, ніж для перліту і граніту.

Аналогічним чином для досліджуваних природних матеріалів співвідноситься і ефективна питома поверхня по воді. У цеоліту і андезиту вона в 2,2-7,0 разів більша, ніж у перліту та граніту і перебуває в межах від 2,6 до 18 м²/г (табл.3.8).

Таблиця 3.8

**Ефективна питома поверхня і коефіцієнт
фільтрації природних матеріалів**

Матеріал	Ефективна питома поверхня, м ² /г		Коефіцієнт фільтрації, х 10 ⁶ см ³ •с/г	
	вода	ксилол	вода	ксилол
Перліт	4,5	2,9	1,82	0,54
Граніт	2,6	1,1	4,73	1,18
Цеоліт	18,1	12,9	2,97	2,10
Андезит	10,1	5,0	1,35	0,63

У випадку змочування ксилолом поверхня дещо нижча і складає від 1,1 (граніт) до 12,9 м²/г (цеоліт). Різниця між відміченими матеріалами складає 1,7 (андезит/перліт) – 11,7 (цеоліт/перліт) рази. В порівнянні з водою зменшення ефективної питомої поверхні при застосуванні ксилолу складає від 1,4 (цеоліт) до 2,4 (граніт) рази. Пояснити такий факт можливо за рахунок відмінностей фізико-хімічних властивостей самих рідин та, як наслідок, різного ступеню змочуваності при натіканні мінеральних матриць, а також структурними особливостями останніх.

Наявність різного хіміко-мінералогічного складу досліджуваних природних матеріалів, присутності в їх структурі гідроксильних груп, адсорбованої води та зв'язків С–Н і в результаті диференціації при змочуванні водою і ксилолом та рівнях енергетичного стану поверхні призводить до прояву неоднозначної фільтруючої здатності. Визначення коефіцієнтів фільтрації згаданих рідин через дисперсії згаданих матеріалів показало наявність суттєвої різниці.

Так, у випадку води даний показник зменшується в ряду: граніт > цеоліт > перліт > андезит. Різниця між крайніми членами цього ряду досягає 350 %, а між першим та другим 159 %. Стосовно фільтрації ксилолу цей ряд має такий вигляд: цеоліт > граніт > андезит > перліт. Коефіцієнт фільтрації при цьому в 1,4 (цеоліт) – 4,0 рази менший в порівнянні з водою, а різниця між крайніми членами вказаного ряду складає до 3,9 разів.

Слід відмітити наявність певних закономірностей в зміні коефіцієнта фільтрації при використанні води та ксилолу. Мінімальні різниці його значень спостерігаються для цеоліту (в 1,4 рази) та андезиту (в 2,1 рази). В таких же межах змінюється і ефективна питома поверхня цих матеріалів. Коефіцієнт ліофільності складає відповідно 1,51 та 1,97.

Подальше його зменшення для перліту (до 1,45) і граніту (1,14) супроводжується збільшенням відмінностей в значеннях коефіцієнтів фільтрації води і ксилолу відповідно в 3,4 та 4,0 рази. Необхідно акцентувати, що ефективна питома поверхня відрізняється в 1,6-2,4 рази, тобто практично на рівні цеоліту та андезиту.

Наведені дані дають підставу стверджувати, що вирішальну роль в процесах фільтрації води і ксилолу природними матеріалами відіграє гідрофільно-гідрофобний баланс їх поверхні при значеннях β менше 1,50 зростає різниця в коефіцієнтах фільтрації при практично однакових рівнях питомої поверхні цих матеріалів.

Поясненням високої фільтруючої здатності граніту може слугувати поєднання найбільших змочуваності при натіканні, питомої ефективної

поверхні по воді і ксилолу та поверхневої енергії на фоні значно підвищеної концентрації гідроксильних груп в його складі (значення J_0/J при 3820 см^{-1} в 3,0-3,4 рази вищі у порівнянні з іншими матеріалами). Не виключається при цьому і вплив таких мінералів, як мікроклін та анортит, що присутні тільки в складі граніту.

Таким чином, представлені дані переконливо свідчать, що вибрані природні матеріали характеризуються різним хіміко-мінералогічним складом, кількістю та енергією структуроутворюючих зв'язків Si-O-Si і Si-O-Al, вмістом гідроксильних груп, адсорбованої води, органічної складової. Внаслідок відмічених особливостей стає можливим вибір інгредієнтів для пористої кераміки з необхідним гідрофільно-гідрофобним балансом та енергетичним станом їх поверхні і, як наслідок, забезпечення необмеженого рівня фільтруючих властивостей в дисперсному стані відносно рідин різної полярності.

Висновки до розділу 3

Проведені фізико-хімічні дослідження в частині оцінки відповідності природних матеріалів (граніт, цеоліт, перліт, андезит) та шамоту (сумський, лубенський, майдан-вільський (дрібний, крупний), часівоярський (ШГЧПК1, ШГЧ1)) в якості інгредієнтів для отримання пористої фільтрувальної кераміки дозволили отримати кількісні дані в частині визначення хімічного і мінералогічного їх складу, гідрофільно-ліофільного балансу та енергетичного стану їх поверхні, ступеня її розвитку.

Оцінено фільтруючу здатність (за коефіцієнтами фільтрації в дисперсному стані води і ксилолу) вказаних матеріалів.

Надано інтерпретацію отриманих результатів стосовно фільтруючої здатності досліджуваних матеріалів з врахуванням перерахованих вище їх особливостей та даних кількісної ІЧ-спектроскопії в частині структуроутворюючих зв'язків Si-O-Si, Si-O-Al, гідроксильних груп, адсорбованої води та фактичних компонентів їх структури.

РОЗДІЛ 4

ФОРМУВАННЯ СКЛАДУ І СТРУКТУРИ КЕРАМІКИ З ВИКОРИСТАННЯМ ШАМОТУ І МІНЕРАЛЬНИХ НАПОВНЮВАЧІВ

Метою наступного етапу даної роботи стало дослідження впливу різновидів наповнючів на формування порової структури кераміки [191-193, 195-198]. При виготовленні зразків пористої кераміки дотримувались технологічного регламенту інституту «НИИСтройкерамика» щодо гранулометрії наповнювача та складу маси: 85 % шамоту, 15 % зв'язуючого (рідке скло). Проте, як вказувалось вище, наповнювачами слугували шамот і природні матеріали різного генезису, хіміко-мінералогічного складу і властивостей поверхні та композиції цих матеріалів.

4.1. Пориста кераміка із мас на основі шамоту

Згідно зі сказаним вище, досліджувались зразки кераміки, виготовлені за однаковою методикою напівсухого пресування із мас із однаковим за типом і кількісним вмістом зв'язуючим та однаковим гранулометричним складом шамоту (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

Гранулометричний склад дослідного шамоту

Код проби	Вміст фракцій шамоту (мм), %				
	3-2	2-1	1-0,5	0,5-0,2	< 0,2
Л	10	20	25	25	20
К	10	20	25	25	20
ЧПК1	10	20	25	25	20
М	10	20	25	25	20
Ч1	10	20	25	25	20

Аналіз отриманих експериментальних даних показав суттєві відмінності у ступені спікання та фізико-механічних показниках зразків,

виготовлених із мас із різновидами шамоту (рис. 4.1-4.5). Встановлено, що при випалі протягом 15 годин в інтервалі максималь-них температур 800-1100 °С кераміка характеризується аналогічною кінетикою спікання при відмінностях у значеннях показників водопоглинання та густини. В першу чергу це стосується зразків із застосуванням лубенського шамоту (Л), отриманого з полімінеральної глини, випаленої на 950 °С (Рис. 4.1).

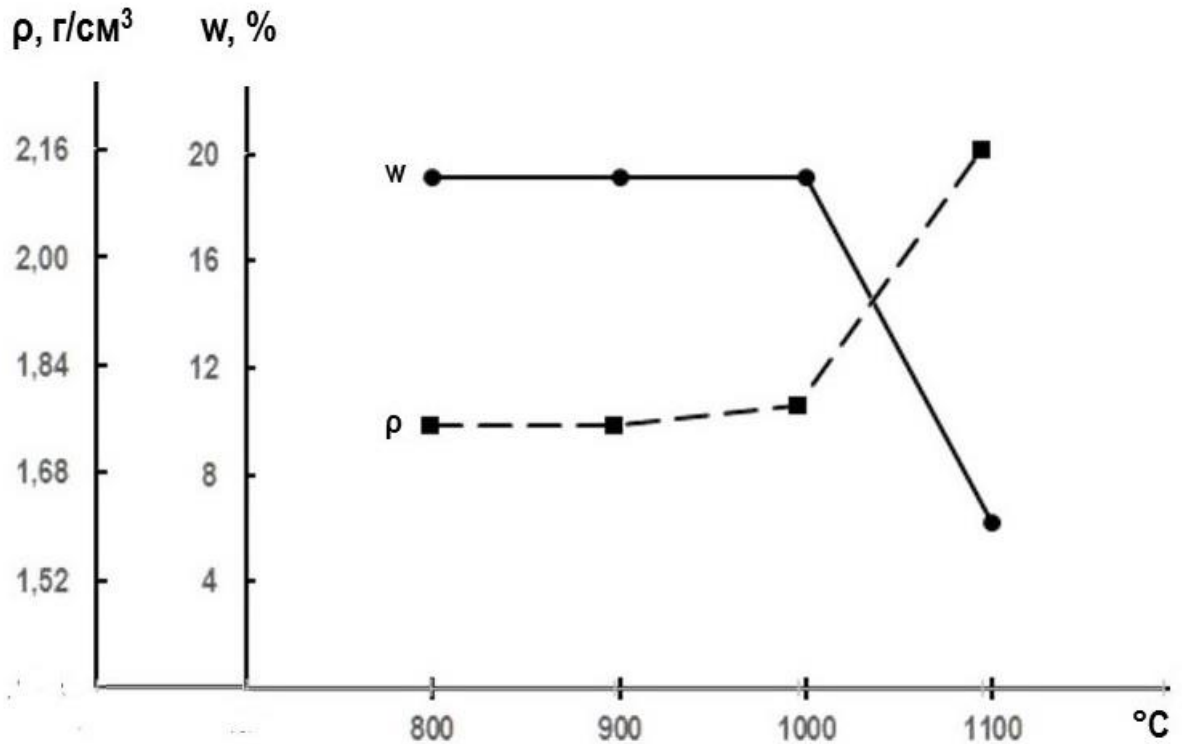


Рис. 4.1. Залежність водопоглинання (w) і густини (ρ) кераміки на основі лубенського шамоту від максимальної температури випалу

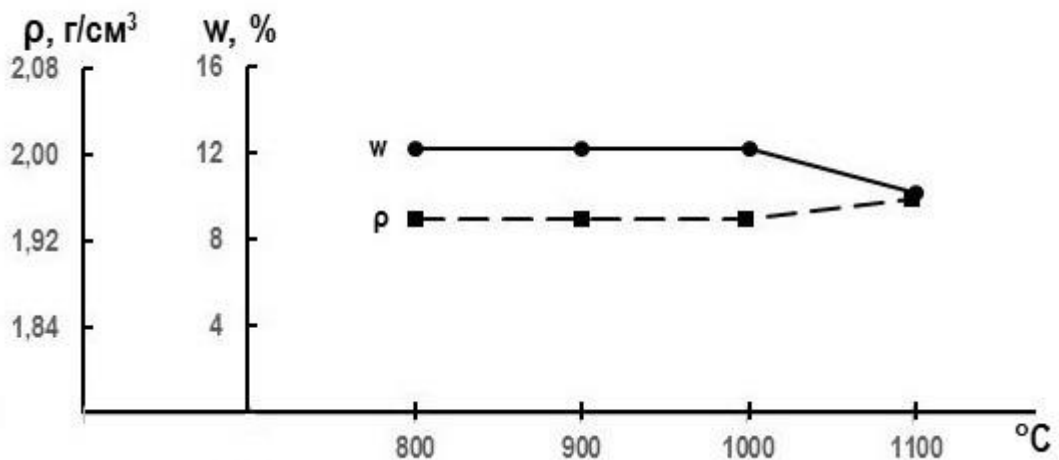


Рис. 4.2. Залежність водопоглинання (w) і густини (ρ) кераміки на основі сумського шамоту від максимальної температури випалу

Так, після випалу в інтервалі максимальних температур 800-1000 °С зразки проби Л характеризуються водопоглинанням 19,1 мас.% та густиною 1,95-1,98 г/см³. При збільшенні максимальної температури випалу до 1100 °С спікання інтенсифікується: водопоглинання зменшується до 6,2 мас.%, густина зростає до 2,16 г/см³.

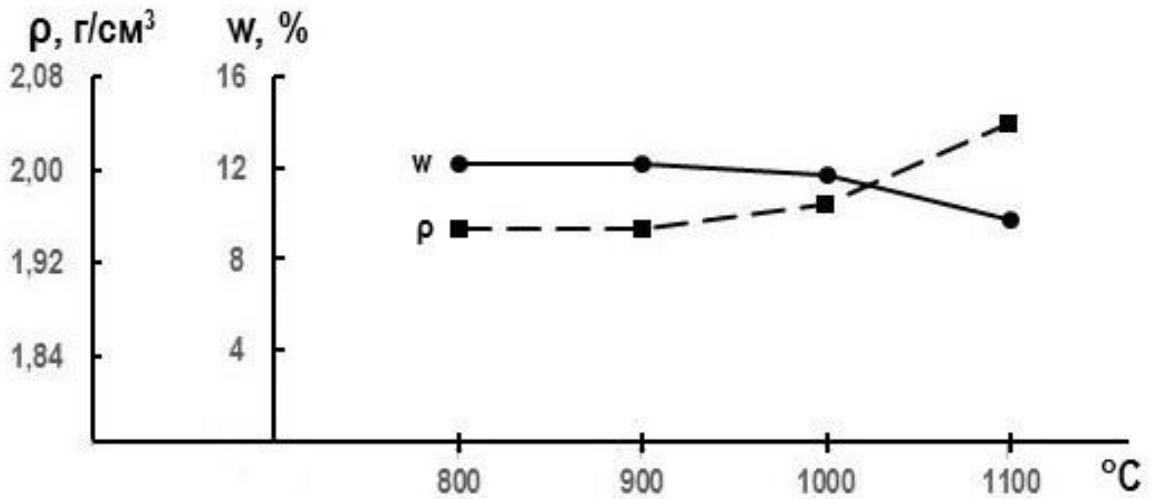


Рис. 4.3. Залежність водопоглинання (w) і густини (ρ) кераміки на основі майдан-вільського шамоту від максимальної температури випалу

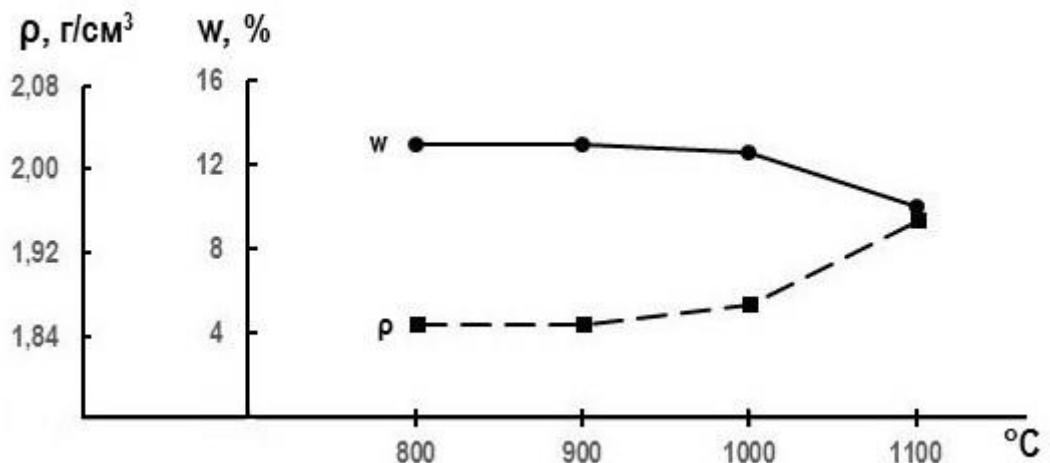


Рис. 4.4. Залежність водопоглинання (w) і густини (ρ) кераміки на основі шамоту ЧПК1 від максимальної температури випалу

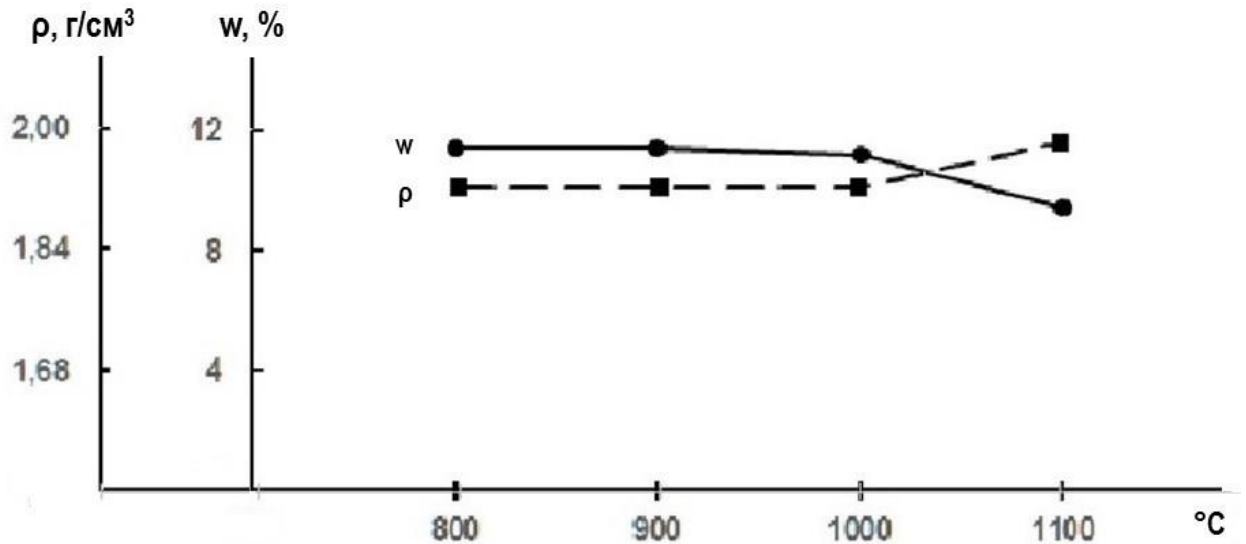


Рис. 4.5. Залежність водопоглинання (w) і густини (ρ) кераміки на основі шамоту Ч1 від максимальної температури випалу

Зразки проби на основі сумського шамоту К після випалу в інтервалі максимальних температур 800-1000 °С характеризуються водопоглинанням 12,2 мас.% та густиною 1,94 г/см³, при випалі на 1100 °С – зменшенням водопоглинання до 10,1 мас.%, зростанням густини до 1,96 г/см³ (рис. 4.2).

Зразки проби на основі шамоту ЧПК1 після випалу в інтервалі максимальних температур 800-1000 °С характеризуються водопоглинанням 13,0-12,6 мас.% та густиною 1,85-1,87 г/см³. Випал на 1100 °С – зменшує водопоглинання до 10,0 мас.% при зростанні густини до 1,95 г/см³ (рис. 4.3).

Зразки проби на основі шамоту Ч1 після випалу в інтервалі максимальних температур 800-1000 °С характеризуються водопоглинанням 11,4-11,2 мас.% та густиною 1,92 г/см³. Випал на 1100 °С – зменшує водопоглинання до 9,4 мас.% при зростанні густини до 1,98 г/см³ (рис. 4.4).

Зразки проби на основі майдан-вільського шамоту М після випалу в інтервалі максимальних температур 800-1000 °С характеризуються водопоглинанням 12,2-11,7 мас.% та густиною 1,95-1,97 г/см³. Випал на 1100 °С – зменшує водопоглинання до 9,7 мас.% при зростанні густини до 2,04 г/см³.

4.1.1. Пориста кераміка при швидкісному випалі

Відповідно до сучасної технології кераміки було проведено аналіз формування порової структури матеріалу з досліджуваних мас на основі різновидів шамоту при швидкісних режимах випалу на потоково-конвеєрних лініях протягом 55 хвилин при максимальній температурі 1125 °С та протягом 65 хвилин при максимальній температурі 1200 °С.

Отримані експериментальні дані свідчать про певні відмінності у ступені спікання та формування порової структури кераміки з досліджуваних мас при швидкісному випалі (табл. 4.2).

Так, після випалу на максимальну температуру 1125 °С зразки проби Л характеризуються водопоглинанням 9,2 мас.%, густиною 2,01 г/см³ та відкритою пористістю 18,49 % у порівнянні з відповідними показниками 6,2 мас.%, 2,16 г/см³ та 13,39 % при тривалому випалі на 1100 °С.

Таблиця 4.2

Характеристики пористої кераміки на основі шамоту після швидкісного випалу

Код проби	Показники при максимальній температурі випалу			
	1125 °С		1200 °С	
	водопоглинання, мас.%	густина, г/см ³	водопоглинання, мас.%	густина, г/см ³
Л	9,2	2,01		
К	13,2	1,85	12,0	1,67
ЧПК1	12,8	1,85	11,5	1,88
Ч1	10,6	1,91	9,3	1,95
М	9,7	2,05	8,4	2,08

Зразки проби К характеризуються водопоглинанням 13,2 мас.%, густиною 1,85 г/см³ та відкритою пористістю 24,42 % у порівнянні з відповідними показниками 10,1 мас.%, 1,96 г/см³ та 19,80 % при тривалому випалі на 1100 °С.

Зразки проби ЧПК1 характеризуються водопоглинанням 12,8 мас.%, густиною 1,85 г/см³ та відкритою пористістю 23,68 % у порівнянні з відповідними показниками 10,0 мас.%, 1,95 г/см³ та 19,50 % при тривалому випалі на 1100 °С.

Зразки проби Ч1 характеризуються водопоглинанням 10,6 мас.%, густиною 1,91 г/см³ та відкритою пористістю 20,25 % у порівнянні з відповідними показниками 9,4 мас.%, 1,98 г/см³ та 18,61 при тривалому випалі на 1100 °С.

Зразки проби М характеризуються водопоглинанням 9,6 мас.%, густиною 1,91 г/см³ та відкритою пористістю 17,60 % у порівнянні з відповідними показниками 9,7 мас.%, 2,05 г/см³ та 19,88 % при тривалому випалі на 1100 °С.

Отже, для більшості досліджуваних проб (окрім М на основі каолінового шамоту) застосування швидкісного режиму випалу при приблизно однаковій максимальній температурі з тривалим режимом забезпечує більший розвиток відкритих пор, що важливо для технології пористої кераміки.

4.1.2. Аналіз порової структури кераміки на основі шамоту

Результати випробувань свідчать, що досліджувані зразки після випалу при приблизно однаковому ступені спікання мають суттєві відмінності у характеристиках порової структури.

Показано (рис. 4.6). що після випалу за тривалим режимом на максимальну температуру 900 °С зразки кераміки на основі лубенського шамоту відрізняються від інших найбільшим розвитком пористості. При цьому у порівнянні з зразками Ч1 на основі високовипаленої часівоярської глини загальна пористість зростає до 33,4 проти 26,7 % або в 1,3 рази, відкрита пористість – до 33,4 проти 21,9 % або у 1,5 раз. При цьому зразки кераміки Л на характеризуються найбільшою питомою часткою відкритих

пор 98,4 проти 81,9 %, що важливо для практичного використання в системах фільтрації та рідино- і газоочищення.

Після випалу за швидкісним режимом на максимальну температуру 1125 °С відмінності протікання фізико-хімічних процесів при спіканні матеріалів на основі легкоплавкої та вогнетривкої глини проявляються наступним чином (рис. 4.7).

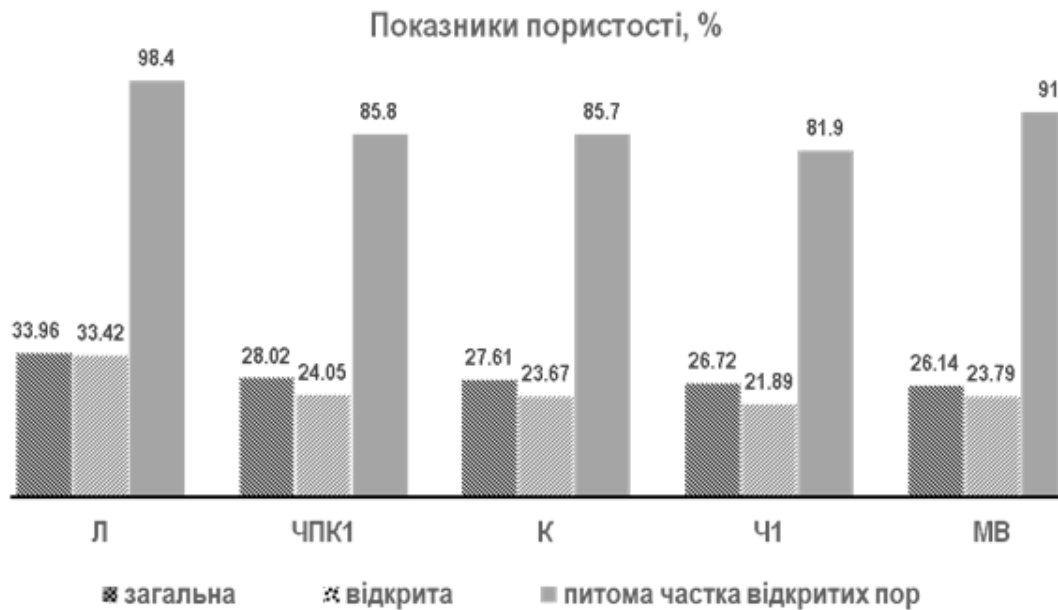


Рис. 4.6. Показники пористості кераміки на основі шамоту

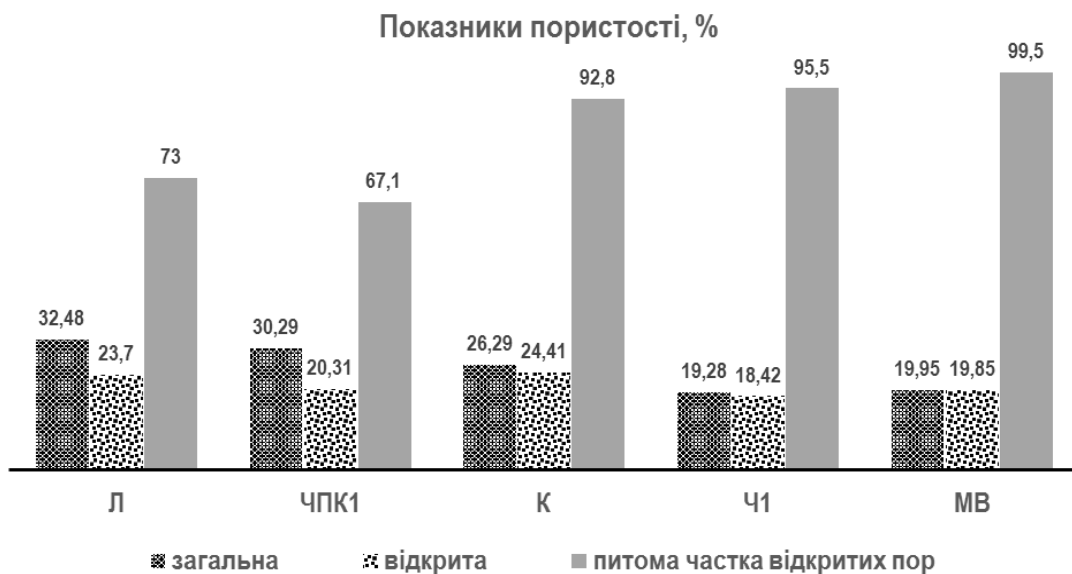


Рис. 4.7. Показники пористості кераміки на основі шамоту після швидкісного випалу на 1125 °С

При цьому зразки кераміки Л на основі лубенського шамоту у порівнянні з зразками Ч1 при менших значеннях загальної пористості зростає – 19,3 проти 30,3 % та відкритої пористості – 18,4 проти 20,3 % характеризуються найбільшою питомою часткою відкритих пор 95,5 проти 67,1 %.

Результати електронномікроскопічного аналізу дозволили наочно оцінити особливості порової структури досліджуваної пористої кераміки по морфології, генезису, величині та ступеню анізотропії [199].

Встановлено (рис. 4.8), зразки кераміки Ч1 на основі високовипаленого шамоту з гідрослюдисто-каолінітової глини характеризуються пористістю:

- за величиною (по І.М. Губкіну) – капілярною із переважним діаметром пор 15-20 мкм та окремими з діаметром 5-10 мкм;
- за генезисом – вторинною, що утворилася при випалі вихідної полі фракційної системи шамот-рідке скло;
- за морфологічними ознаками – міжзерною, що визначається просторовим співвідношенням частинок і осклованих агломератів наповнювача.

Зразки кераміки Л на основі низьковипаленого шамоту з полімінеральної глини характеризуються пористістю:

- за величиною (по І.М. Губкіну) – капілярною із переважним діаметром пор 5-10 мкм та окремими з діаметром 10-20 мкм;
- за генезисом – вторинною, що утворилася при випалі глини на шамот і вторинних, що утворилася при вихідної полі фракційної системи шамот-рідке скло;
- за морфологічними ознаками – між зерною, що визначається просторовим співвідношенням частинок і агломератів наповнювача.

Встановлена відмінність кераміки Л від Ч1 за суттєво меншим ступенем анізотропії мікробудови та просторового розподілу пор, що позитивно впливає на фільтраційні властивості [200].

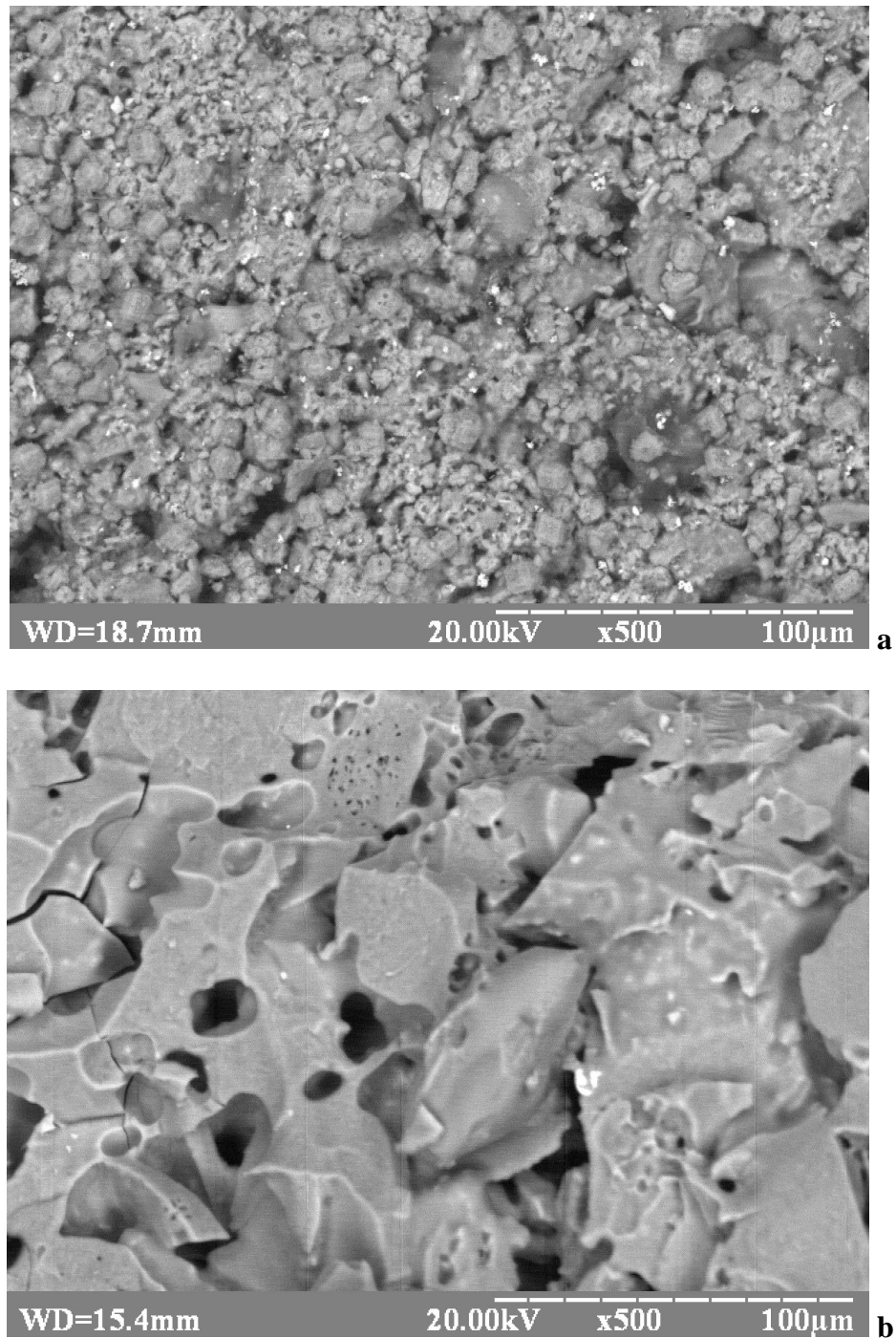


Рис. 4.8. Мікроструктура пористої кераміки з використанням шамоту Л (а) і Ч1 (б)

4.1.3. Фазовий склад кераміки на основі шамоту

Рентгенофазовий аналіз дозволив оцінити ступінь та особливості фізико-хімічних перетворень і структурних змін при випалі пористої кераміки, виготовленої на основі різновидів шамоту (рис. 4.9-4.13).

Так, проба кераміки Л після випалу на максимальну температуру 900 °С відрізняється від вихідного лубенського шамоту (див. рис. 2.1):

- руйнуванням ґраток породоутворюючих мінералів гідрослюди (9,9 Å) і кальциту (3,03 Å);
- утворенням кристалічних фаз волластоніту (2,97 Å) і геленіту (2,85 Å);
- модифікаційними перетвореннями польових шпатів (3,18, 3,20 Å) та кварцу із збільшенням кількості α -кристобаліту (4,04 Å).

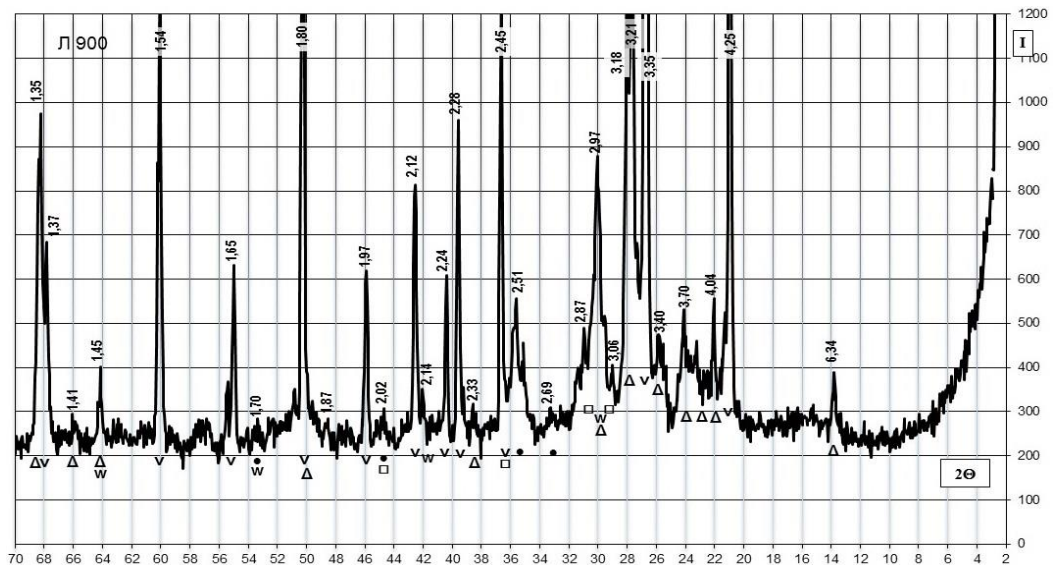


Рис. 4.9. Дифрактограма проби пористої кераміки на основі лубенського шамоту (Л).

Позначення: ∇ кварц, Δ польовий шпат, • гематит, □ геленіт, w волластоніт

Проба кераміки К після випалу на максимальну температуру 900 °С відрізняється від вихідного сумського шамоту (див. рис. 2.2):

- руйнуванням ґраток породоутворюючих мінералів гідрослюди (9,9 Å);
- збільшення кількості кристалічних фаз муліту (5,40, 3,40 Å) і алюмомагnezильної шпінелі $MgAl_2O_4$ (2,02, 1,65 Å);
- модифікаційними перетвореннями польових шпатів (3,18, 3,20 Å) та кварцу із збільшенням кількості α -кристобаліту (4,04 Å);
- збільшенням кількості скло фази (за площею дифузного гало).

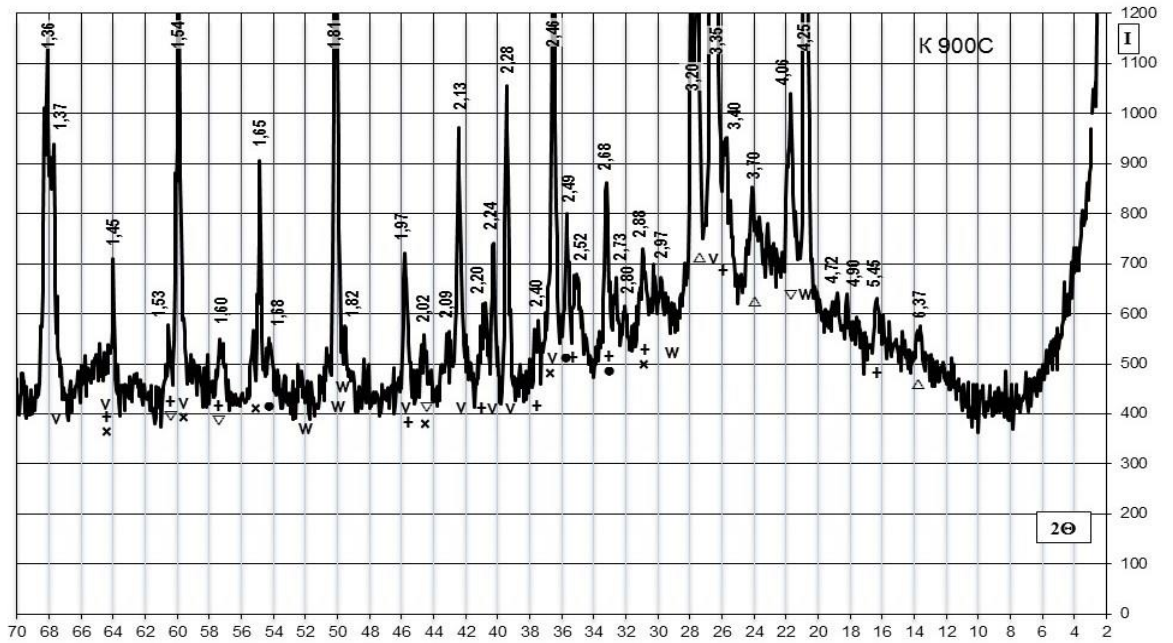


Рис. 4.10. Дифрактограма проби пористої кераміки на основі сумського шамоту (К).

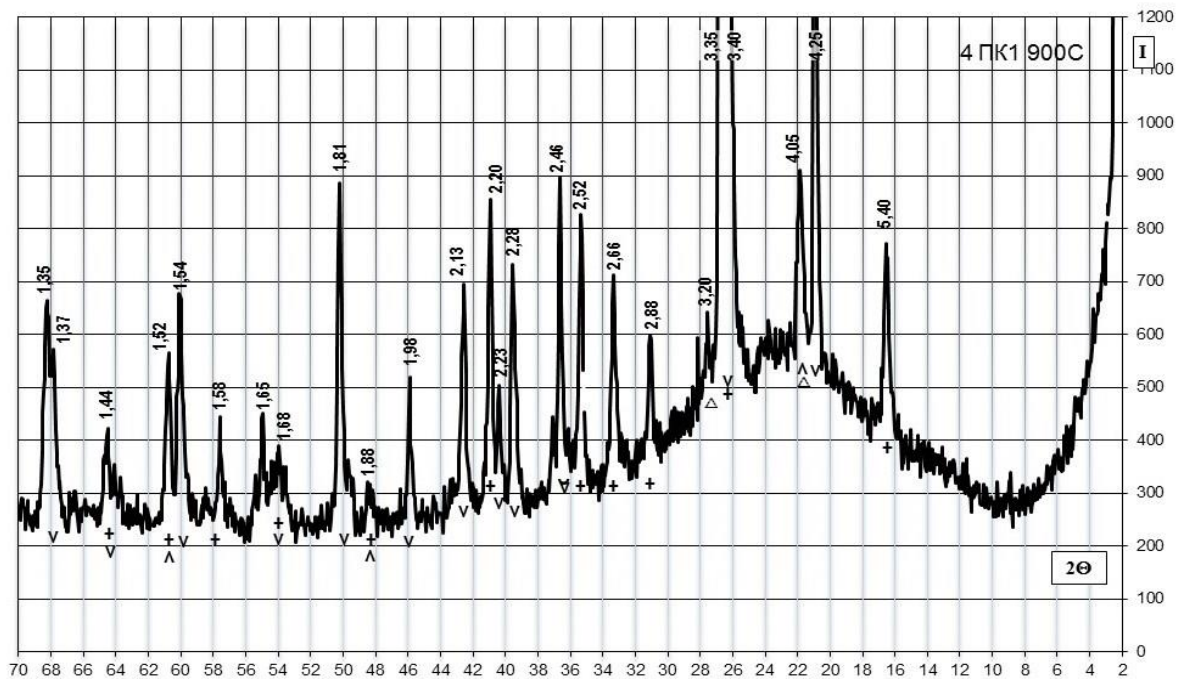


Рис. 4.11. Дифрактограма проби пористої кераміки на основі часівоярського шамоту (ЧПК1).

Позначення: + муліт, V кварц, Λ кристобаліт

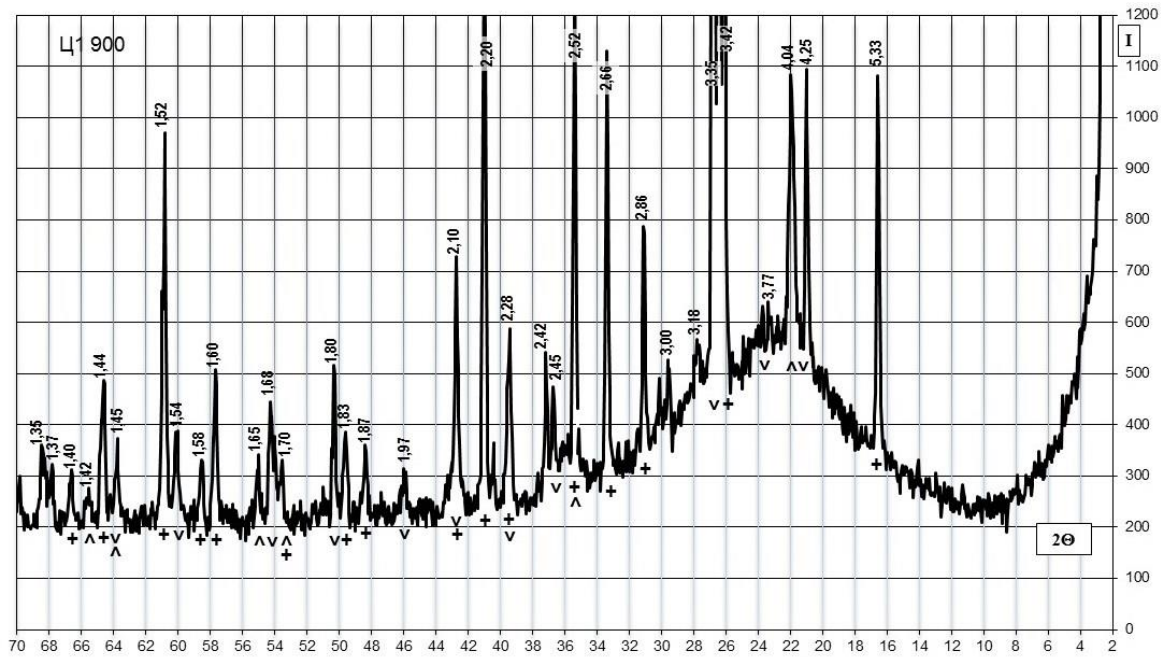


Рис. 4.12. Дифрактограма проби пористої кераміки на основі часівоярського шамоту (Ч1).

Позначення: + муліт, V кварц, ^ кристобаліт

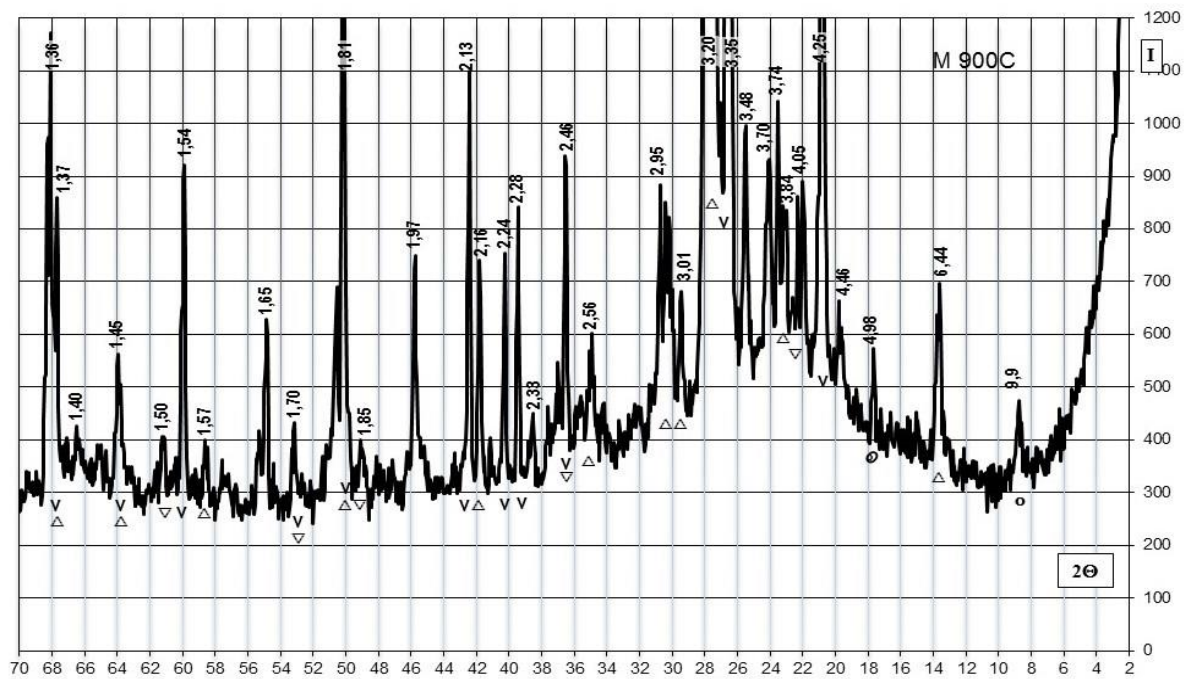


Рис. 4.13. Дифрактограма проби пористої кераміки на основі майданвільського каоїну (М).

Позначення: + муліт, V кварц, ^ кристобаліт

Проба кераміки ЧПК1 після випалу на максимальну температуру 900 °С відрізняється від вихідного одноіменного часівоярського шамоту (див. рис. 2.3):

- модифікаційними перетвореннями польових шпатів (3,18, 3,20 Å) та кварцу із збільшенням кількості α -кристобаліту (4,04 Å);
- збільшенням кількості скло фази (за площею дифузного гало).

Проба кераміки Ч1 після випалу на максимальну температуру 900 °С відрізняється від вихідного одноіменного часівоярського шамоту (див. рис. 2.4):

- модифікаційними перетвореннями домішок польових шпатів (3,18, 3,20 Å) та кварцу із збільшенням кількості α -кристобаліту (4,04 Å).

Проба кераміки М після випалу на максимальну температуру 900 °С відрізняється від вихідного майданвильського шамоту (див. рис. 2.5):

- руйнуванням ґраток породоутворюючих мінералів гідрослюди (9,9 Å) та каолініту (7,15 Å);
- модифікаційними перетвореннями польових шпатів (3,18, 3,20 Å) та кварцу із збільшенням кількості α -кристобаліту (4,04 Å);
- збільшенням кількості склофази (за площею дифузного гало).

4.2. Фізико-хімічні властивості і склад поверхні дисперсних керамічних матеріалів на основі шамоту

Стосовно фізико-хімічних властивостей поверхні дисперсних матеріалів, отриманих на основі системи шамот – рідке скло після випалу на 900 °С та наступного фракціонування до однакової дисперсності, слід відзначити, що рівень її розвитку значно нижчий у порівнянні із відповідним шамотом до випалу. Так за отриманими експериментальними даними (табл. 4.3) стосовно змочування водою кераміка на основі шамоту лубенського Л та часівоярського Ч1 характеризуються однаковим значенням

коефіцієнту фільтрації $V_n = 0,53-0,54$, суттєво більшими у порівнянні з іншими, для яких $V_n = 0,30-0,46$.

Таблиця 4.3

Властивості поверхні керамічних матеріалів на основі шамоту при випалі на 900 °С

Код проби	Змочування при натіканні Коефіцієнт фільтрації, $K \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{с} / \text{г}$		Питома ефективна поверхня, $\text{м}^2 / \text{г}$		Умовний $\text{tg} \delta$
	вода	ксилол	вода	ксилол	
Л	$\frac{0,53}{1,20}$	$\frac{0,46}{1,10}$	10,8	10,1	0,019
К	$\frac{0,30}{2,50}$	$\frac{0,23}{3,70}$	3,1	2,5	0,018
ЧПК1	$\frac{0,46}{4,10}$	$\frac{0,40}{4,40}$	3,7	2,8	0,021
Ч1	$\frac{0,54}{3,20}$	$\frac{0,46}{3,80}$	8,2	7,4	0,023
М	$\frac{0,38}{3,20}$	$\frac{0,31}{4,20}$	5,2	4,1	0,024

Неполярними рідинами (ксилол) досліджувані проби шамоту змочуються дещо гірше, ніж водою. При цьому проби сумського Л і Ч1 характеризуються значенням $V_n^1 = 0,46$ у порівнянні з іншими, для яких $V_n^1 = 0,23-0,40$.

За значеннями коефіцієнту ліофільності кераміка на основі високо випаленого шамоту Ч1 зі значенням 0,64 поступається пробі Л (0,76) та іншим (0,77-0,86).

Значення коефіцієнту фільтрації є найменшим для кераміки Л на основі лубенського шамоту. Встановлено, що показники останнього по воді $1,20 \cdot 10^{-6}$ проти $3,20 - 4,10 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{с} / \text{г}$ для зразків на основі часівоярського шамоту Ч1, ЧПК1, по ксилолу $1,10 \cdot 10^{-6}$ проти $3,80 - 4,40 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{с} / \text{г}$ для інших.

За результатами експериментів ефективна питома поверхня по воді та по ксилолу є найбільшою для кераміки Л на основі лубенського шамоту

10,8-10,1 м²/г проти 8,2-7,4 м²/г для Ч-1 та 5,2-4,1 (по воді) і 4,1-2,5 м²/г (по ксилолу) для інших.

Умовний тангенс кута діелектричних втрат для вихідного шамоту змінюється в широкому діапазоні 0,060 (майдан-вильський) – 0,018 (лубенський) порівняно з порошками після випалу 0,024 (майдан-вильський) – 0,018 (сумський). Заслуговує уваги для останніх наявність незначної різниці між крайніми членами цього ряду.

Встановлено, що спікання керамічних матеріалів на основі шамоту і рідкого скла при температурі 900 °С дозволяє суттєво підвищити коефіцієнт їх фільтрації в дисперсному стані води і ксилолу порівняно з вихідним шамотом. Так, максимальні його значення складають $4 \cdot 10^{-6}$ см³·с/г (ЧПК1) проти

$2,3 \cdot 10^{-6}$ см³·с/г (Ч1) для води та відповідно 4,40 (ЧПК1) і $1,05 \cdot 10^{-6}$ см³·с/г (лубенський шамот) для ксилолу. Мінімальні коефіцієнти фільтрації відрізняються менш суттєво і перебувають в межах для вихідного сумського шамоту 1,03 (вода) – $0,58 \cdot 10^{-6}$ см³·с/г (ксилोल) та 1,20 (вода) – $1,10 \cdot 10^{-6}$ см³·с/г (ксилोल) для матеріалів на основі лубенського шамоту.

Така різниця для фільтруючих властивостей відносно води і ксилолу дисперсних керамічних матеріалів після випалу може бути зумовлена співвідношенням між енергетичним станом їх поверхні (мінімальні значення tgδ (0,018-0,019) зафіксовано у сумського та лубенського шамоту), змочуваністю по воді та ксилолу, а також ефективною питомою поверхнею. Підтвердженням такого пояснення однозначно слугують дані по мінеральній фільтрації досліджуваних рідин вихідним сумським шамотом, тоді як всі відмічені вище характеристики його мають вищі значення порівняно з лубенським шамотом, який характеризується високими коефіцієнтами фільтрації.

Не слід при цьому виключати і вплив відносно високої закритої і відкритої пористості кераміки на базі останнього. Вона відповідно на 6-10 % вища порівняно з матеріалами, що містять сумський шамот.

Відмічені зміни при випалі в структурі і властивостях поверхні керамічних матеріалів можуть бути з перебудовою їх складу та зміною реакційної здатності, зокрема по відношенню до води.

В частині структуроутворюючих зв'язків Si-O-Si найбільш відчутні зміни відбуваються для кераміки на базі ЧПК1, яка характеризується самим високим серед досліджуваних коефіцієнтом фільтрації як води, так і ксилолу ($4,10-4,40 \cdot 10^{-6}$ см³·с/г). Встановлено, що зміщення максимуму характеристичної смуги поглинання на ІЧ-спектрах при цьому в бік більших частот досягає 16 см⁻¹, а приріст відношення інтенсивностей сягає 36,5, що свідчить про збільшення кількості таких зв'язків при зменшенні їх міцності. Аналогічні параметри мають зв'язки Si-O-Si і після випалу майдан-вильського шамоту при дещо більшому (на 15 см⁻¹) зміщенні максимуму поглинання (рис. 4.14, табл. 4.4).

Найбільші зміни в положенні характеристичної смуги поглинання зв'язків Si-O-Si серед досліджуваних матеріалів на основі шамоту зафіксовані для сумського продукту. Їх зміщення сягає 37 см⁻¹ в бік менших частот, що свідчить про зміщення цих зв'язків при зменшенні відношення I_0/I з 72,0 до 63,0 та енергетичного спектру розподілу.

Стосовно зв'язків Si-O-Al необхідно відмітити, що найбільш стабільне положення їх характеристична смуга займає у випадку кераміки на основі ЧПК1 і лубенського шамоту, які займають крайні положення в ряді по фільтраційній здатності. Зміщення в бік більших частот не перевищує 2 см⁻¹, а кількість вказаних зв'язків максимально зростає в останньому випадку ($\Delta I_0/I$ досягає 2,13).

Серед інших видів шамоту слід вказати на неоднозначність в зміні положення максимуму смуги поглинання Si-O-Al. Для майдан-вильського вона зміщується в бік менших частот, а Ч1 і сумського на 25-22 см⁻¹ – більших. Максимальна кількість відмічених зв'язків зафіксована після випалу у лубенського шамоту ($I_0/I = 2,95$) при наявності в єдиному випадку

серед досліджуваних матеріалів відносно широкого енергетичного їх спектру ($\Delta\nu_{1/2}$ для смуг поглинання при 775 та 700 cm^{-1} складає 108 cm^{-1}).

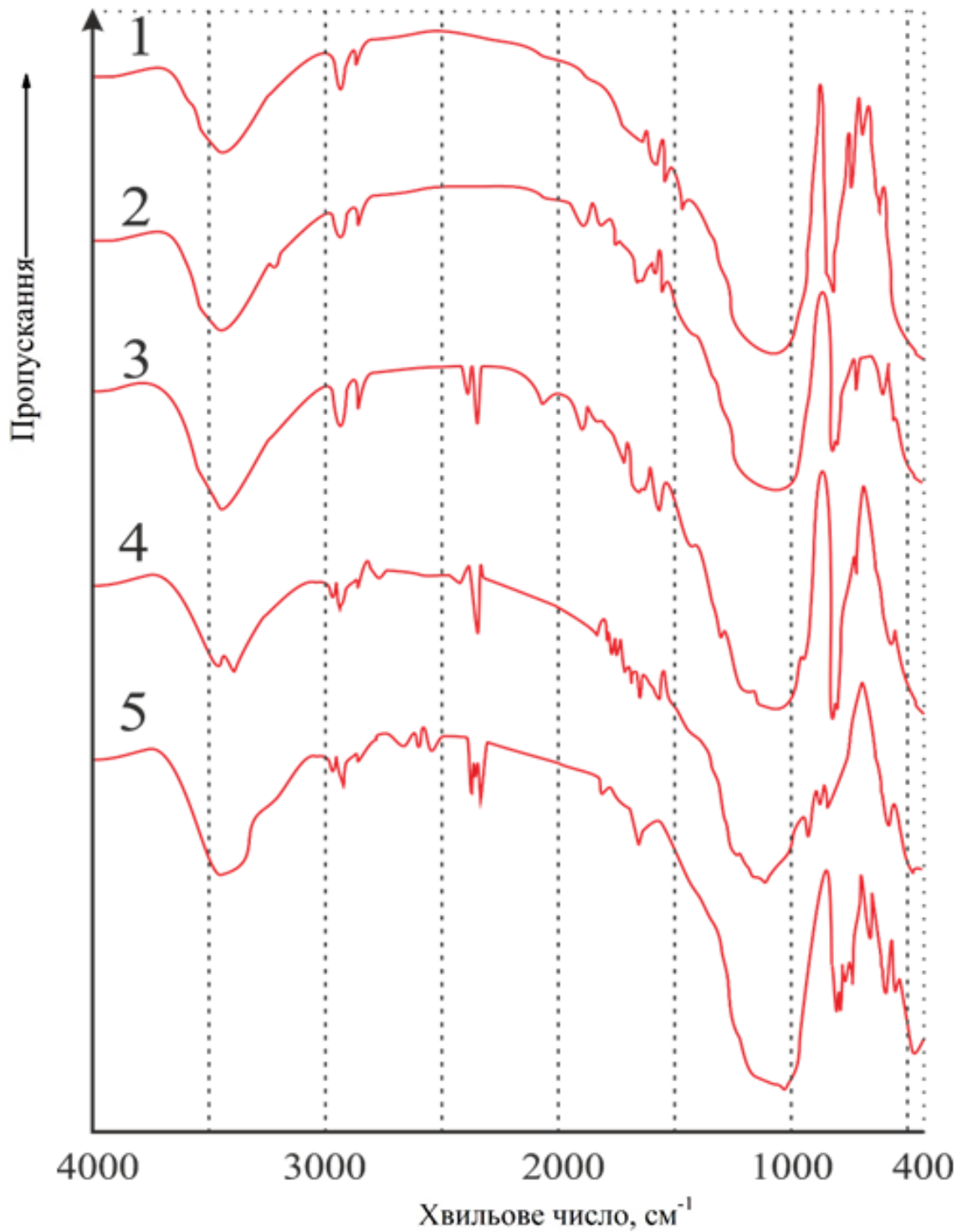


Рис. 4.14. ІЧ спектри проб пористої кераміки при випалі на 900 °С:
1 – Л; 2 – К; 3 – ЧПК1; 4 – Ч1; 5 – М

Таблиця 4.4

Параметри характеристичних смуг поглинання валентних коливань зв'язків Si-O-Si (912-1100 см⁻¹) та Si-O-Al (690-812 см⁻¹) керамічних матеріалів на основі шамоту після випалу на 900 °С

Положення максимуму смуги поглинання, см ⁻¹	Відношення I ₀ /I	Δν _{1/2} , см ⁻¹
Сумський		
1100	67,0	-
1000	63,0	-
795	3,5	-
Лубенський		
1100	78,0	82,5
1013	80,0	
988	81,0	
775	2,9	108
700	0,5	
Майдан-вільський		
1069	55,0	-
1013	54,5	-
756	1,4	-
719	0,9	-
ЧПК1		
1069	54,0	-
1012	53,0	-
912	3,1	-
789	2,5	-
690	0,5	-
Ч1		
1075	14,0	-
812	1,3	-

Отримана інформація відносно зміни в ІЧ-спектрах основних структуроутворюючих зв'язків пористої кераміки не дозволяє однозначно відповісти на деякі питання стосовно формування та рівня фільтраційних властивостей пористої кераміки на основі шамоту та рідкого скла.

Важливу роль в цих процесах, на наш погляд, відіграють сполуки та функціональні групи в складі поверхневого шару пористої кераміки, який має тісний контакт з рідиною, що фільтрується. В даному випадку це стосується полярної рідини – води і неполярної – ксилолу. Процес фільтрації реалізується шляхом використання пористої кераміки чітко регульованого гранулометричного складу у вільному режимі або при незначному розрідженні (до 10 см водяного стовпа).

В таких умовах передбачається, що найбільший вплив на процеси фільтрації шляхом формування певного рівня ліофільно-ліофобного балансу поверхні керамічної матриці можуть проявляти СН- і ОН-групи та адсорбована вода в її складі [188, 189].

Встановлено, що тільки в складі пористої кераміки на основі лубенського шамоту, що має мінімальні коефіцієнти фільтрації води і ксилолу ($1,20-1,10 \cdot 10^{-6}$ см³·с/г), зафіксовано присутність ОН- груп (смуга поглинання при 3825 см⁻¹). Відмічено також зміщення останньої на 2 см⁻¹ в низькочастотну частину спектру при зменшенні відношення I_0/I на 0,04 у порівнянні з вихідним шамотом. Звертає увагу факт відсутності вказаних груп в складі ЧПК1 тоді як пориста кераміка з його використанням має коефіцієнти фільтрації на рівні $3,20-3,80 \cdot 10^{-6}$ см³·с/г (табл. 4.5).

Стосовно С-Н груп в складі пористої кераміки слід відмітити, що їх кількість найбільше зростає у випадку ЧПК1 ($\Delta I_0/I = 0,15$). Для порівняння у лубенського шамоту цей показник зменшується на 0,02. Після випалювання міцність зв'язку С-Н зростає ($\Delta\nu$ максимуму характеристичної смуги поглинання в бік менших частот) максимальна (8 см⁻¹) у Ч1 та майданвильського шамоту (проти 1 см⁻¹ у лубенського). Слід відмітити, що тільки керамічні матриці зі застосуванням останнього на ЧПК1 характеризуються наявністю відносно широкого енергетичного спектру цих зв'язків ($\Delta\nu_{1/2}$ складає відповідно 12 та 125 см⁻¹).

Таблиця 4.5

Параметри характеристичних смуг поглинання валентних коливань зв'язків ОН- груп (3825 см^{-1}), адсорбованої води ($3587 - 3400 \text{ см}^{-1}$), та зв'язків С-Н ($2850-2925 \text{ см}^{-1}$) керамічних матеріалів на основі шамоту після випалу на $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Положення максимуму смуги поглинання, см^{-1}	Відношення I_0/I	$\Delta\nu_{1/2}$, см^{-1}
Сумський		
3581	0,34	450,0
3469	0,71	
2925	0,11	-
Лубенський		
3825	0,08	-
3450	0,45	262,5
3425	0,44	
2925	0,12	-
Майдан-вільський		
3437	0,63	450,0
2919	0,14	12,0
2850	0,08	-
ЧПК1		
3438	0,67	625,0
2925	0,20	125,0
2863	0,10	
Ч1		
3587	0,22	300,0
3400	0,43	
2925	0,11	-

Самі відчутні зміни характеристик вказаних груп і сполук в складі поверхні пористої кераміки за даними ІЧ-спектрскопії зафіксовано відносно

адсорбованої води. Це єдина сполука, яка в складі всіх матеріалів після випалу має досить широкий енергетичний спектр (від 625 см^{-1} у ЧПК1 до 262 см^{-1} для лубенського шамоту). Крім того, для останнього і сумського зафіксовано значне послаблення її зв'язку з матрицею. Зміщення максимуму смуги поглинання у високочастотну область досягає до 69 см^{-1} , тоді як для шамотних матеріалів з високим коефіцієнтом фільтрації цей показник не перевищує 10 см^{-1} (майдан-вільський шамот).

Кількість адсорбованої води у пористої кераміки після випалу змінюється неоднозначно, а саме від незначного зменшення ($\Delta I_0/I = 0,05$, лубенський шамот) до суттєвого збільшення ($\Delta I_0/I = 0,34$ ЧПК1).

Таким чином, отримані результати стосовно питомої ефективної поверхні по воді і ксилолу, її ліофільно-ліофобного балансу і енергетичного стану, а також змін для структуроутворюючих зв'язків і сполук в поверхневому шарі керамічних пористих матеріалів після випалу на $900\text{ }^\circ\text{C}$ дозволяють стверджувати наступне:

- встановлено, що фільтрація полярної (вода) і неполярної (ксилол) рідин через пористу кераміку в дисперсному стані чітко визначеного гранулометричного складу відбувається практично при однаковій послідовності розміщення видів шамоту в ряду за зростанням значень коефіцієнта фільтрації;

- чільне місце в цих рядах посягає пориста кераміка за застосуванням ЧПК1 ($K=4,10-4,40 \cdot 10^{-6}\text{ см}^3 \cdot \text{с}/\text{г}$), а останнє – лубенського шамоту ($K=1,10-1,20 \cdot 10^{-6}\text{ см}^3 \cdot \text{с}/\text{г}$). Значення коефіцієнта фільтрації води можуть бути до $1 \cdot 10^{-6}\text{ см}^3 \cdot \text{с}/\text{г}$ нижчими;

- можливо допустити, що рівень фільтрації пористою керамікою на основі шамоту і рідкого скла після випалу буде визначатись співвідношенням таких характеристик як питома густина, пористість, водопоглинання, питомої ефективної поверхні, її енергетичний стан та ліофільно-ліофобний баланс;

- показано, що в процесі синтезу пористої кераміки відбуваються суттєві зміни спектральних характеристик структуроутворюючих зв'язків

Si-O-Si (особливо у випадку ЧПК1 з найкращою фільтруючою здатністю). Зв'язки Si-O-Al в процесі випалу характеризуються більшою стабільністю в кількісному відношенні і значно поступаються в цьому плані Si-O-Si ($\Delta I_0/I$ може бути на 2-3 порядки менше);

- відмічено, що енергетичний стан поверхні керамічних композитів в дисперсному стані визначається внеском функціональних груп та сполук в її складі (ОН-, С-Н, H₂O). Зафіксовано чітку залежність їх фільтруючої здатності від вмісту останніх та їх спектральних характеристик зокрема стосовно ШЧПК1 та лубенського шамоту, пориста кераміка на основі яких має відповідно максимальні і мінімальні значення коефіцієнтів води і ксилолу.

4.3. Пориста кераміка із мас на основі природних матеріалів вулканічного походження

Синтез кераміки, здійснювався із мас на основі природних матеріалів вулканічного походження за однаковою методикою напівсухого пресування при однаковому виді і кількісному вмісті зв'язуючого та гранулометричним складом наповнювачів ідентичним шамоту (табл. 4.6).

Таблиця 4.6

Гранулометричний склад природних матеріалів-наповнювачів

Код проби	Вміст фракцій матеріалу (мм), %				
	3-2	2-1	1-0,5	0,5-0,2	< 0,2
Г	10	20	25	25	20
А	10	20	25	25	20
П	10	20	25	25	20
Z	10	20	25	25	20

Аналіз отриманих експериментальних даних показав суттєві відмінності у ступені спікання та фізико-механічних показниках зразків, виготовлених із мас із різновидами природних матеріалів як наповнювачами (рис. 4.15-4.18). Встановлено, що при випалі протягом 15 годин в інтервалі

максималь-них температур 800 – 1100 °С зразки кераміки із досліджуваних мас характеризуються відмінностями у кінетиці спікання та значеннях показників водопоглинання та густини.

Так, після випалу в інтервалі максимальних температур 800-1000 °С зразки проби Г характеризуються водопоглинанням 9,4-8,6 мас.% та густиною 2,07 г/см³. При збільшенні максимальної температури випалу до 1100 °С спікання інтенсифікується – водопоглинання зменшується до 7,6 мас.%, проте густина також зменшується до 1,81 г/см³, що вказує на початок спучування.

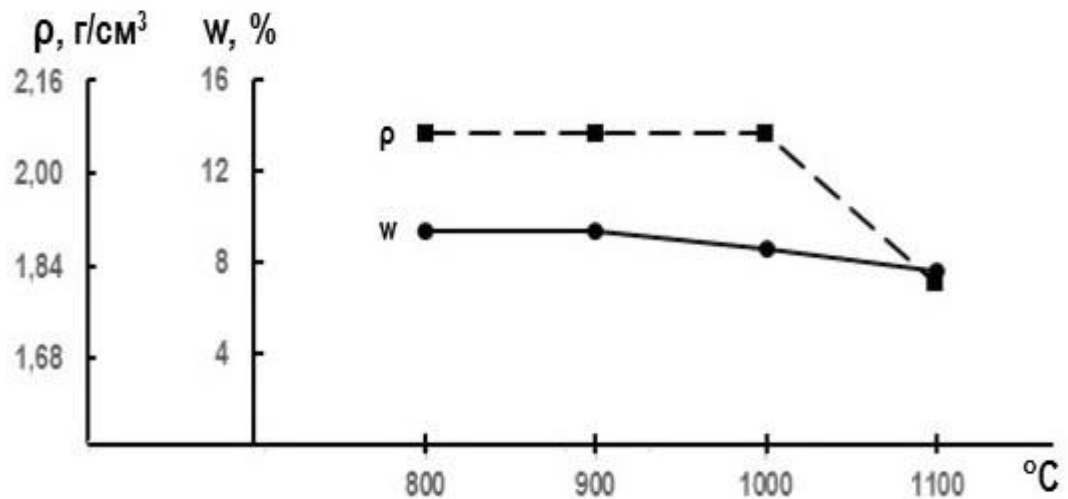


Рис. 4.15. Залежність водопоглинання (w) і густини (ρ) кераміки на основі граніту від максимальної температури випалу

Зразки проби А після випалу в інтервалі максимальних температур 800-1000 °С характеризуються водопоглинанням 9,9-9,0 мас.% та густиною 2,09-2,11 г/см³, при випалі на 1100 °С – зменшенням водопоглинання до 2,8 мас.%, при одночасному зменшенні густини до 1,88 г/см³, що вказує на спучування.

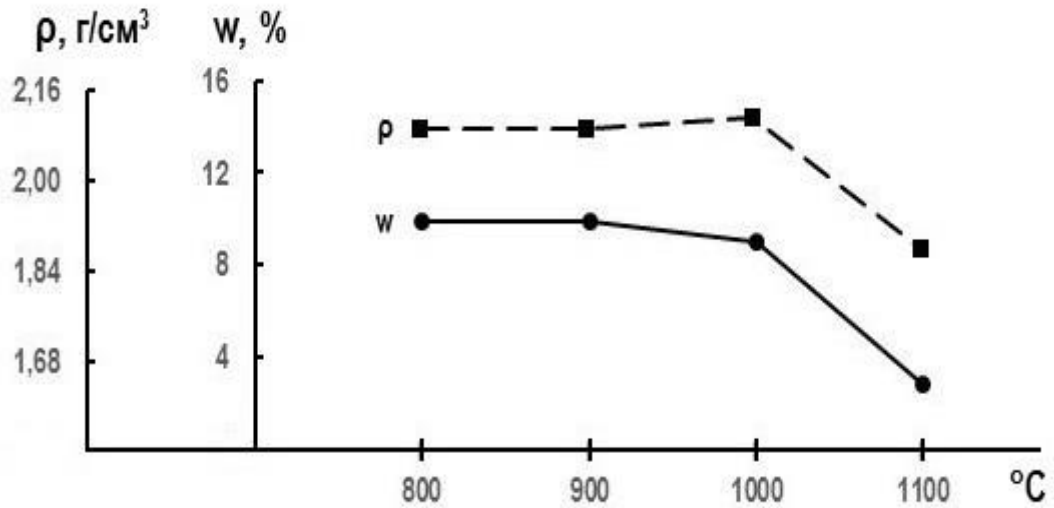


Рис. 4.16. Залежність водопоглинання (w) і густини (ρ) кераміки на основі андезиту від максимальної температури випалу

Зразки проби П після випалу в інтервалі максимальних температур 800-1000 $^{\circ}\text{C}$ характеризуються водопоглинанням 9,9-7,4 мас.% та густиною 1,79 г/см^3 , при випалі на 1100 $^{\circ}\text{C}$ – зменшенням водопоглинання до 1,1 мас.%, зростанням густини до 1,92 г/см^3 .

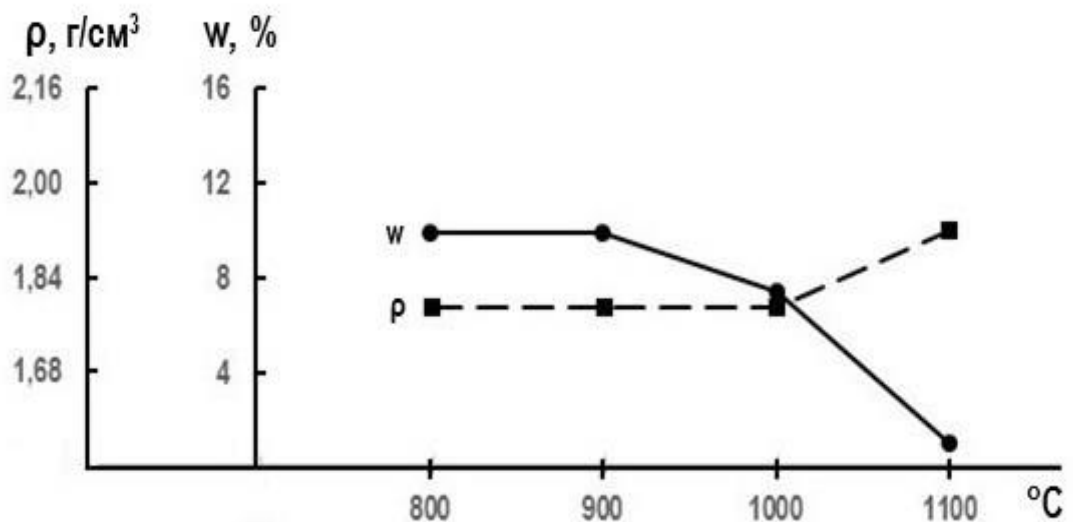


Рис. 4.17. Залежність водопоглинання (w) і густини (ρ) кераміки на основі перліту від максимальної температури випалу

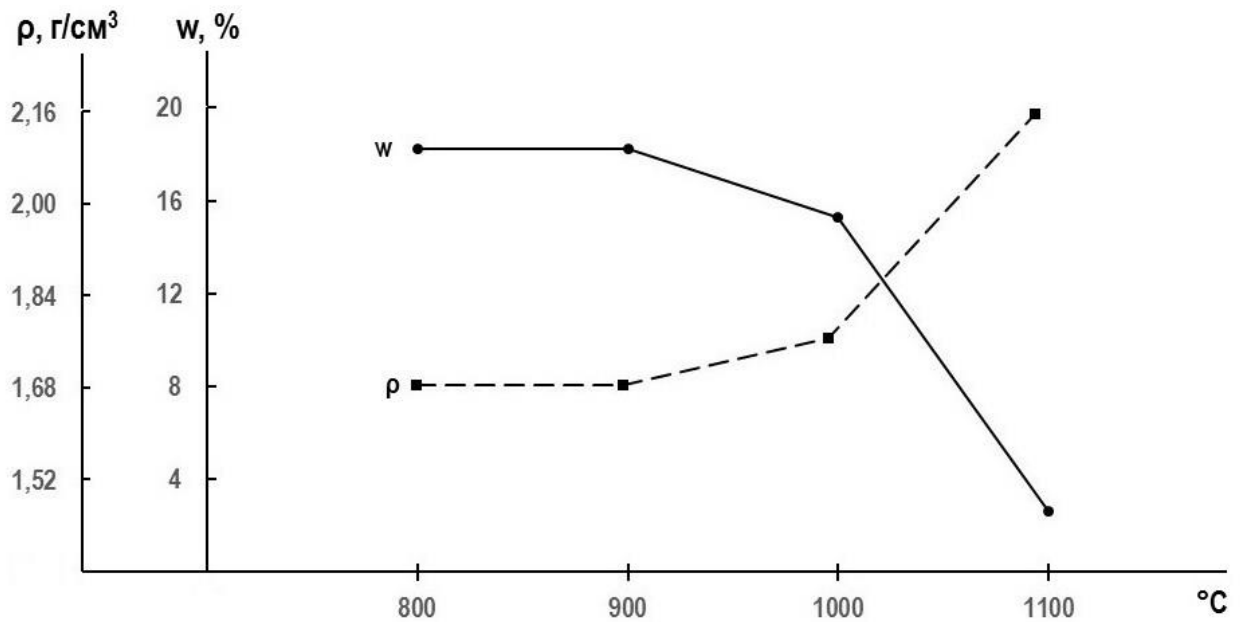


Рис. 4.18. Залежність водопоглинання (w) і густини (ρ) кераміки на основі цеоліту від максимальної температури випалу

Зразки проби Z після випалу в інтервалі максимальних температур 800-1000 °C характеризуються водопоглинанням 18,2-15,3 мас.% та густиною 1,69-1,77 г/см³, при випалі на 1100 °C – зменшенням водопоглинання до 2,6 мас.%, зростанням густини до 2,16 г/см³.

4.3.1. Пориста кераміка на основі природних матеріалів при швидкісному випалі

Відповідно до сучасної технології кераміки було проведено аналіз формування порової структури матеріалу з досліджуваних мас на основі різновидів природних матеріалів-наповнювачів при швидкісних режимах випалу на потоково-конвеєрних лініях протягом 55 хвилин при максимальній температурі 1125 °C та протягом 65 хвилин при максимальній температурі 1200 °C.

Отримані експериментальні дані свідчать про певні відмінності у ступені спікання та формування порової структури кераміки з досліджуваних мас при швидкісному випалі (табл. 4.7).

Так, після випалу на максимальну температуру 1125 °С зразки проби Г характеризуються водопоглинанням 12,0 мас.%, густиною 1,78 г/см³ та відкритою пористістю 21,36 % у порівнянні з відповідними показниками 7,6 мас.%, 1,81 г/см³ та 13,76 % при тривалому випалі на 1100 °С.

Таблиця 4.7

Характеристики пористої кераміки на основі природних матеріалів після швидкісного випалу

Код проби	Показники при максимальній температурі випалу			
	1125 °С		1200 °С	
	водопоглинання, мас. %	густина, г/см ³	водопоглинання, мас. %	густина, г/см ³
Г	12,0	1,78	9,3	1,56
А	11,2	1,78	-	-
П	6,5	1,56	0,7	1,48
Z	6,8	1,88	0,6	1,64

Зразки проби А характеризуються водопоглинанням 11,2 мас.%, густиною 1,78 г/см³ та відкритою пористістю 19,94 % у порівнянні з відповідними показниками 2,8 мас.%, 1,88 г/см³ та 5,26 % при тривалому випалі на 1100 °С.

Зразки проби П характеризуються водопоглинанням 6,5 мас.%, густиною 1,56 г/см³ та відкритою пористістю 10,14 % у порівнянні з відповідними показниками 1,1 мас.%, 1,91 г/см³ та 2,10 % при тривалому випалі на 1100 °С.

Зразки проби Z характеризуються водопоглинанням 6,8 мас.%, густиною 1,88 г/см³ та відкритою пористістю 12,78 % у порівнянні з відповідними показниками 2,6 мас.%, 2,16 г/см³ та 5,62 при тривалому випалі на 1100 °С.

Отже, для досліджуваних проб застосування швидкісного режиму випалу при приблизно однаковій максимальній температурі із тривалим

режимом забезпечує більший розвиток відкритих пор, що важливо для технології пористої кераміки (рис. 4.19, 4.20).

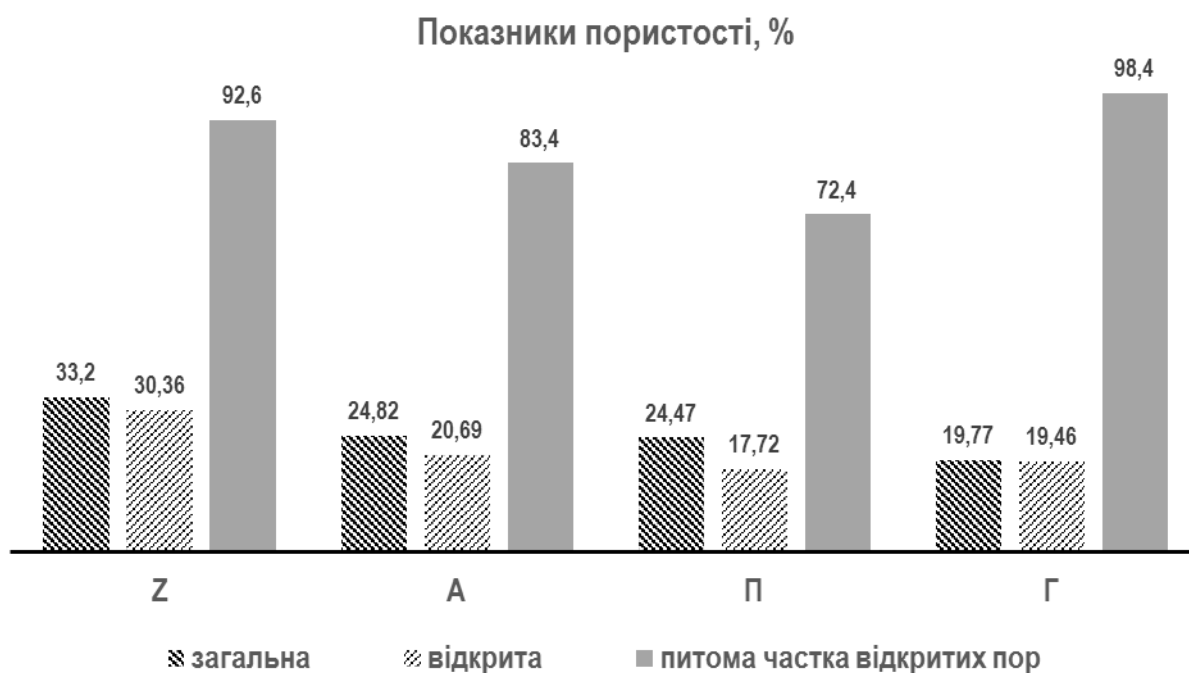


Рис. 4.19. Пористість кераміки на основі природних матеріалів після випалу на 900 °С

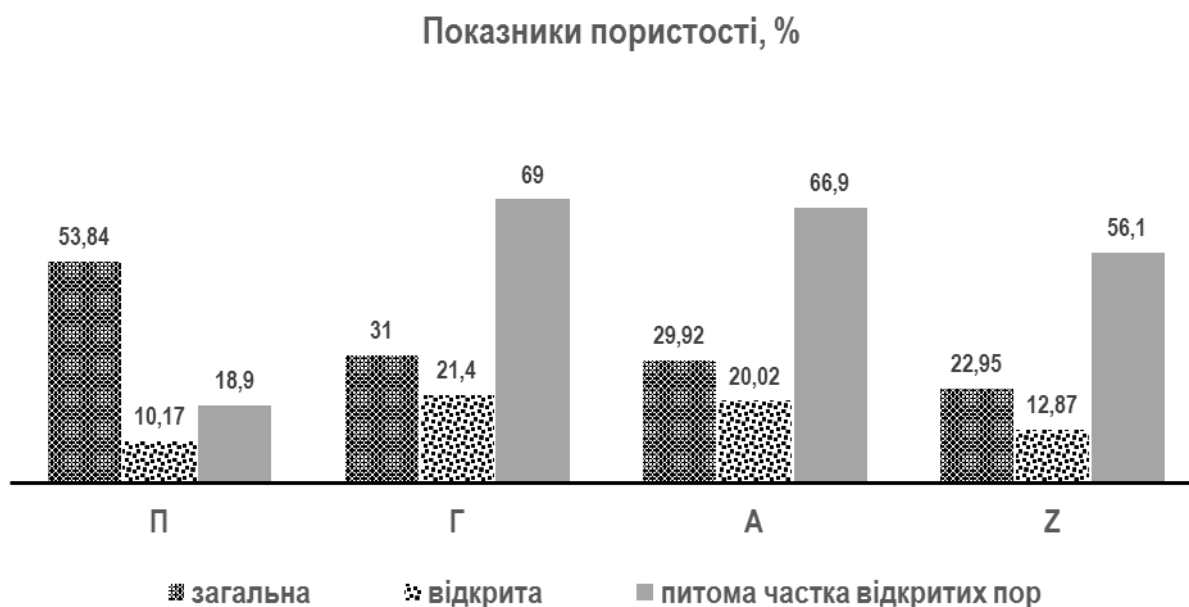


Рис. 4.20. Пористість (%) кераміки на основі природних матеріалів після швидкісного випалу на 1125 °С

Результати електронномікроскопічного аналізу дозволили наочно оцінити особливості порової структури досліджуваної пористої кераміки по морфології, генезису, величині та ступеню анізотропії.

Встановлено (рис. 4.21), зразки кераміки Z на основі природного цеоліту характеризуються пористістю:

- за величиною (по І.М. Губкіну) – капілярною із переважним діаметром пор 5-10 мкм та окремими з діаметром 10-15 мкм;
- за генезисом – первинною, що пов'язана із процесом природного утворення цеоліту, та вторинною, що утворилася при випалі вихідної поліфракційної системи цеоліт-рідке скло;
- за морфологічними ознаками – міжзерновою, що визначається просторовим співвідношенням частинок і агломератів наповнювача.

При цьому очевидно, що зразки кераміки Z також відрізняються від зразків Ч1 суттєво меншим ступенем анізотропії мікроб удови та просторового розподілу пор, що позитивно впливає на фільтраційні властивості.

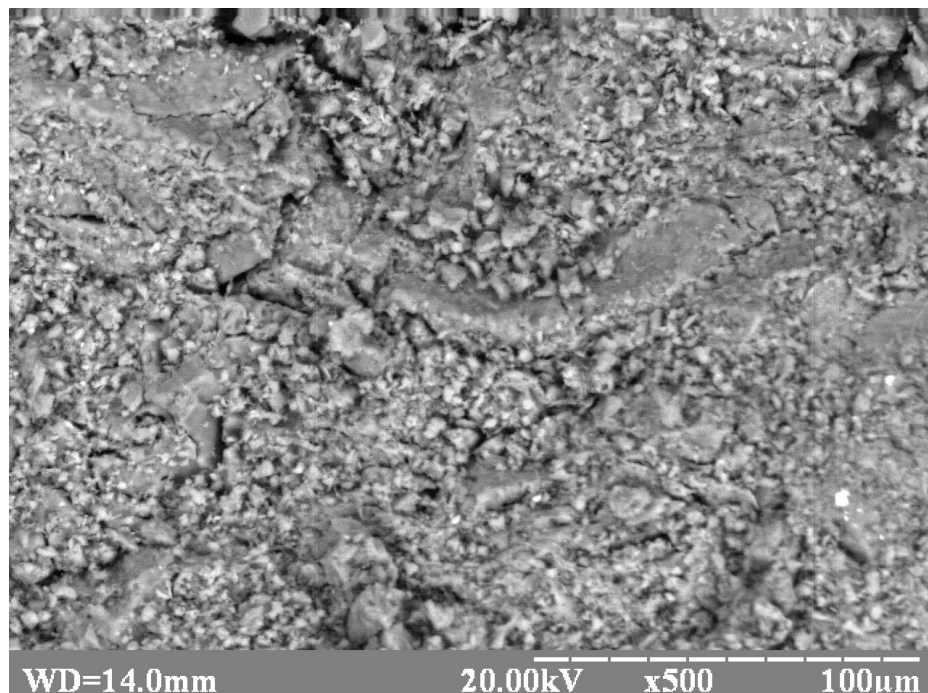


Рис. 4.21. Мікроструктура пористої кераміки Z

4.3.2. Фазовий склад кераміки на основі вулканічних порід

Рентгенофазовий аналіз дозволив виявити оцінити ступінь та особливості фізико-хімічних перетворень і структурних змін при випалі пористої кераміки, виготовленої на основі різновидів природних матеріалів вулканічного походження (рис. 4.22- 4.25). При цьому очевидна наявність наступних рядів проб кераміки:

- за загальним розвитком кристалічних фаз – $\Gamma > A > Z > \Pi$;
- за загальним розвитком скло фази – $\Pi > Z > A > \Gamma$.

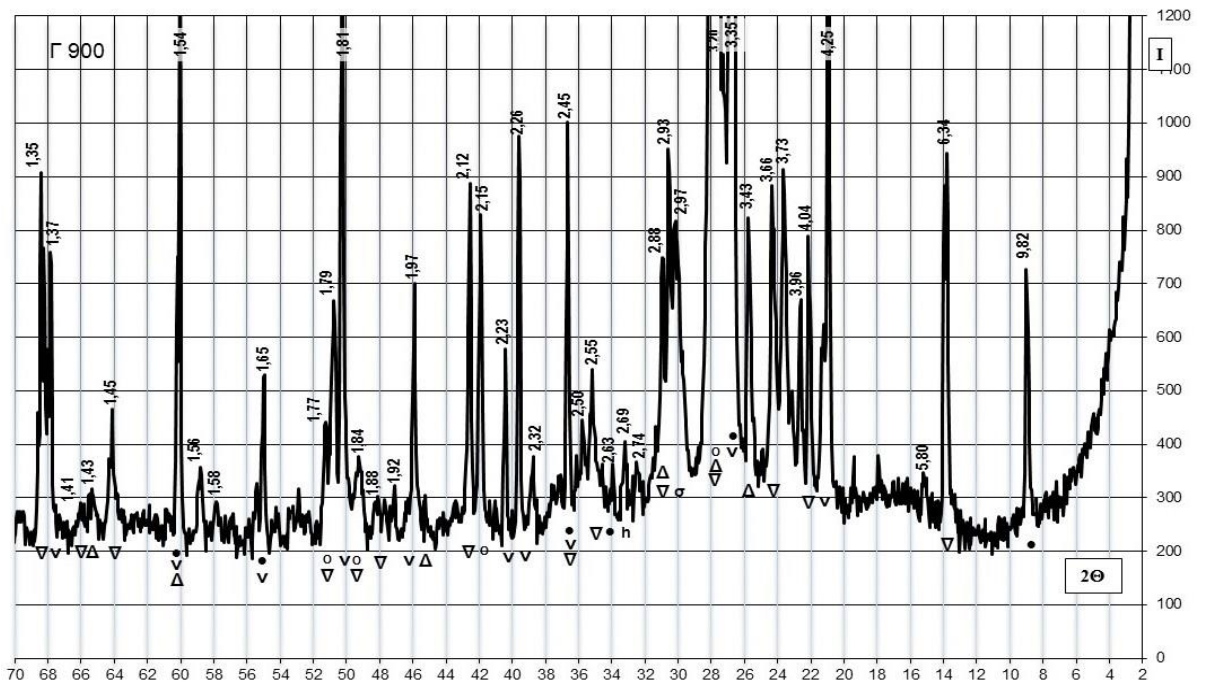


Рис. 4.22. Дифрактограма проби пористої кераміки на основі граніту (Г). Позначення: v кварц, • біотит, Δ мікроклін, o анортит, ∇ олігоклаз

Окрім вказаних загальних відмінностей у кількісному розвитку фаз, значно відрізняється їх якісний склад:

- щодо кераміки на основі граніту та андезиту це перш за все проявляється в різновидах польових шпатів;
- щодо кераміки на основі цеоліту це перш за все проявляється у вмісті клиноптилоліту.

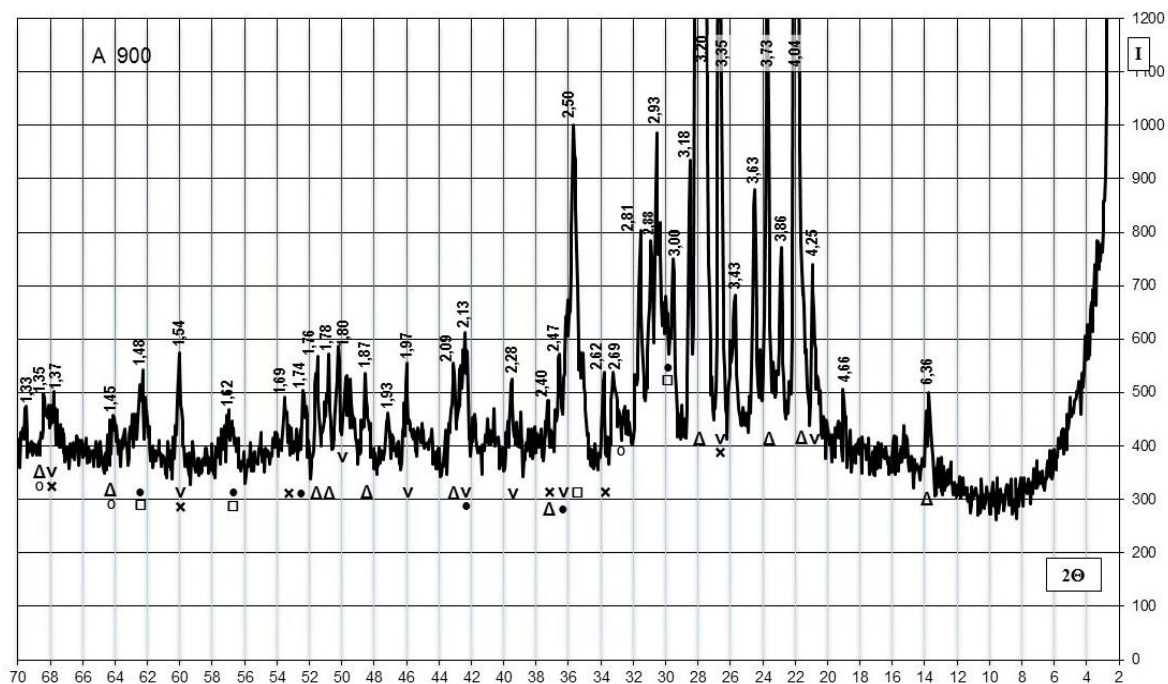


Рис. 4.23. Дифрактограма проби пористої кераміки на основі андезиту (А).

Позначення: Δ олигоклаз-андезин, ● авгіт, □ магнетит, ○ рогова обманка, x біотит

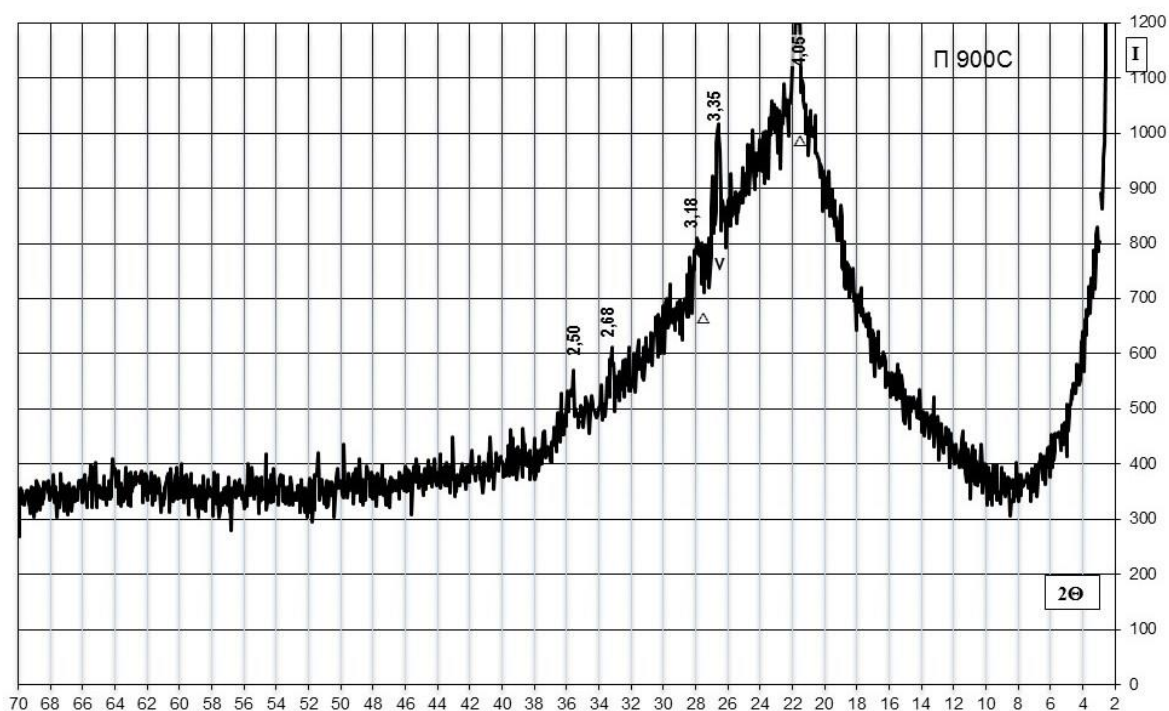


Рис. 4.24. Дифрактограма проби пористої кераміки на основі перліту (П).

Позначення: v кварц, Δ польовий шпат

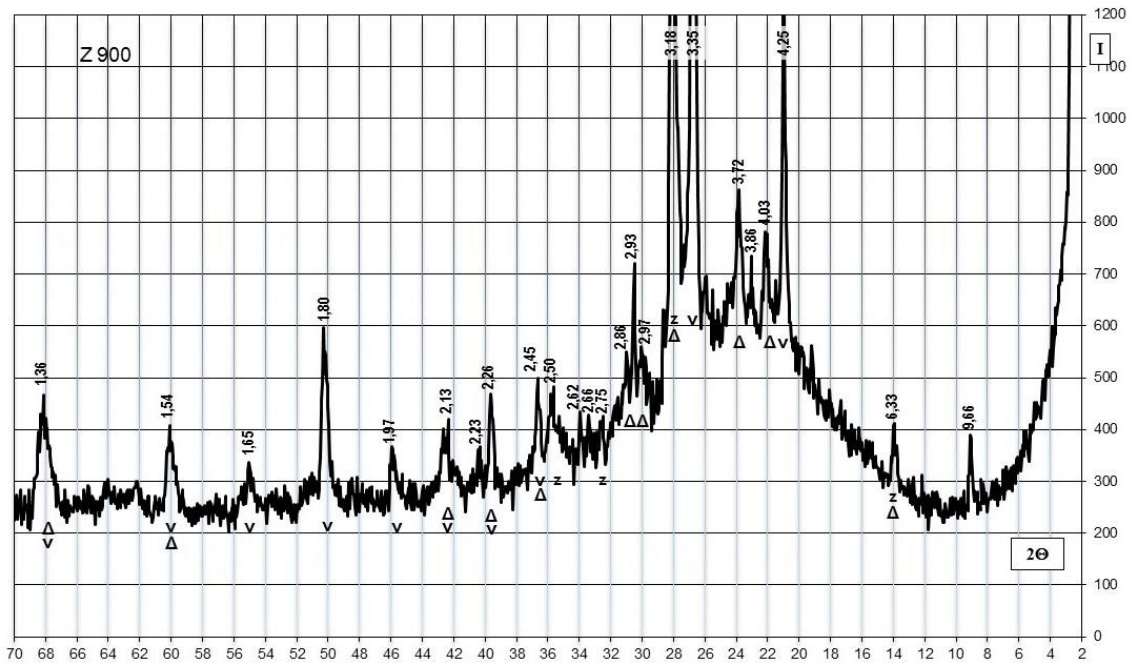


Рис. 4.25. Дифрактограма проби пористої кераміки на основі цеоліту (Z). Позначення: z клиноптилоліт, v кварц, • гідроліта, Δ польовий шпат

Окрім вказаних загальних відмінностей у кількісному розвитку фаз, значно відрізняється їх якісний склад:

- для кераміки на основі граніту та андезиту це перш за все проявляється в наявності різних видів польових шпатів;
- кераміка на основі цеоліту містить кліноптилоліт.

4.3.3. Властивості поверхні кераміки на основі природних матеріалів

Суміщення природних матеріалів в якості наповнювача з рідким склом та наступним випалом при 900 °С дозволяє отримати пористі композити, які характеризуються широким спектром фізико-хімічних властивостей. Встановлено, що випал при 900 °С з наступним диспергуванням та фракціонуванням композитів на основі природних матеріалів та рідкого скла сприяє більш чіткій диференціації властивостей їх поверхні. Це стосується змочуваності при натіканні по воді і бензолу, питомої ефективної поверхні по

тим же рідинам, умовного тангенсу кута діелектричних втрат і нарешті коефіцієнта фільтрації в порівнянні з вихідними інгредієнтами (табл. 4.8).

Таблиця 4.8

Властивості поверхні дисперсних композитів на основі природних наповнювачів при випалі на 900 °С

Код проби	Змочування при натіканні		Питома ефективна поверхня, м ² /г		Умовний tgδ
	Коефіцієнт фільтрації, К·10 ⁻⁶ см ³ ·с/г		вода	ксилол	
Г	<u>0,49</u> 2,10	<u>0,33</u> 3,70	4,0	2,9	0,026
А	<u>0,48</u> 1,60	<u>0,32</u> 2,20	8,3	6,2	0,024
П	<u>0,56</u> 2,20	<u>0,48</u> 2,95	8,5	6,5	0,031
З	<u>0,78</u> 2,70	<u>0,40</u> 2,30	13,1	8,8	0,029

Підтвердженням такого заключення слугують факти віднесення композитів з використанням андезиту і граніту до групи дисперсних матеріалів з мінімальними змочуваністю при натіканні води і ксилолу (відповідно 0,48-0,49 та 0,32-0,33), tg δ (0,024-0,026) та питомою ефективною поверхнею. У вихідних компонентів ця група розширюється за рахунок перліту.

Встановлено, що кераміка Z на основі природного цеоліту при взаємодії з полярною рідиною-водою відзначається найбільшими значеннями:

- по змочуваності при натіканні – 0,78 проти 0,49 для зразків Г та 0,48-0,56 для інших;
- по коефіцієнту фільтрації – 2,70 проти 2,10·10⁻⁶ см³·с/г для зразків Г та 1,60-2,20·10⁻⁶ см³·с/г для інших;
- по питомій ефективній поверхні – 13,1 проти 4,0 м²/г для зразків Г та 8,3-8,5 м²/г для інших.

При взаємодії з неполярною рідиною – ксилолом кераміка Z також характеризується найбільшим значенням по питомій ефективній поверхні – 8,8 проти 2,9 м²/г для зразків Г та 6,2-5,5 м²/г для інших, проте поступається по змочуваності при натіканні зразкам П на основі перліту – 0,40 проти 0,48 та по коефіцієнту фільтрації зразкам Г на основі граніту та П на основі перліту – 2,30 проти відповідно 3,70 і $2,95 \cdot 10^{-6}$ см³·с/г.

За коефіцієнтом ліофільності зразки пористої кераміки на основі природного цеоліту і перліту перевищують зразки на основі відсівів граніту і андезиту – 0,86-0,88 проти 0,67-0,68.

Лідуюче положення в частині перерахованих властивостей належать цеоліту та перліту. Їх змочуваність при натіканні становить 0,78-0,56 та 0,40-0,48 відповідно по воді і ксилолу, ефективна питома поверхня відповідно 13,1-8,5 і 8,8-6,9 м²/г, а умовний $\text{tg } \delta$ – 0,029÷0,031. Слід відмітити, що питома поверхня матеріалів на базі цеоліту поступається вихідному матеріалу, тоді як для всіх інших матеріалів зафіксовано зворотне явище.

Наявність вказаних особливостей властивостей поверхні композитів, а також мінімальні значення їх густини при використанні цеоліту та водопоглинання і пористості у випадку граніту призвели до того, що їх коефіцієнт фільтрації в дисперсному стані описується наступними рядами ($\cdot 10^{-6}$ см³·с/г):

вода - цеоліт (2,70) > перліт (2,20) > граніт (2,10) > андезит (1,60);

ксилол - граніт (3,70) > перліт (2,99) > цеоліт (2,30) > андезит (2,20).

Слід відмітити, що у вихідних інгредієнтів чільне положення займають при фільтрації води граніт, а ксилолу – цеоліт. Замикають ці ряди відповідно андезит і перліт. Стосовно кількісної оцінки необхідно акцентувати, що ксилол дисперсними композитами фільтрується ефективніше.

З метою пояснення отриманих результатів та з'ясування природи факторів, що впливають була здійснена кількісна оцінка характеристикних смуг поглинання композитів після випалу на 900 °С (рис. 4.26, табл. 4.9).

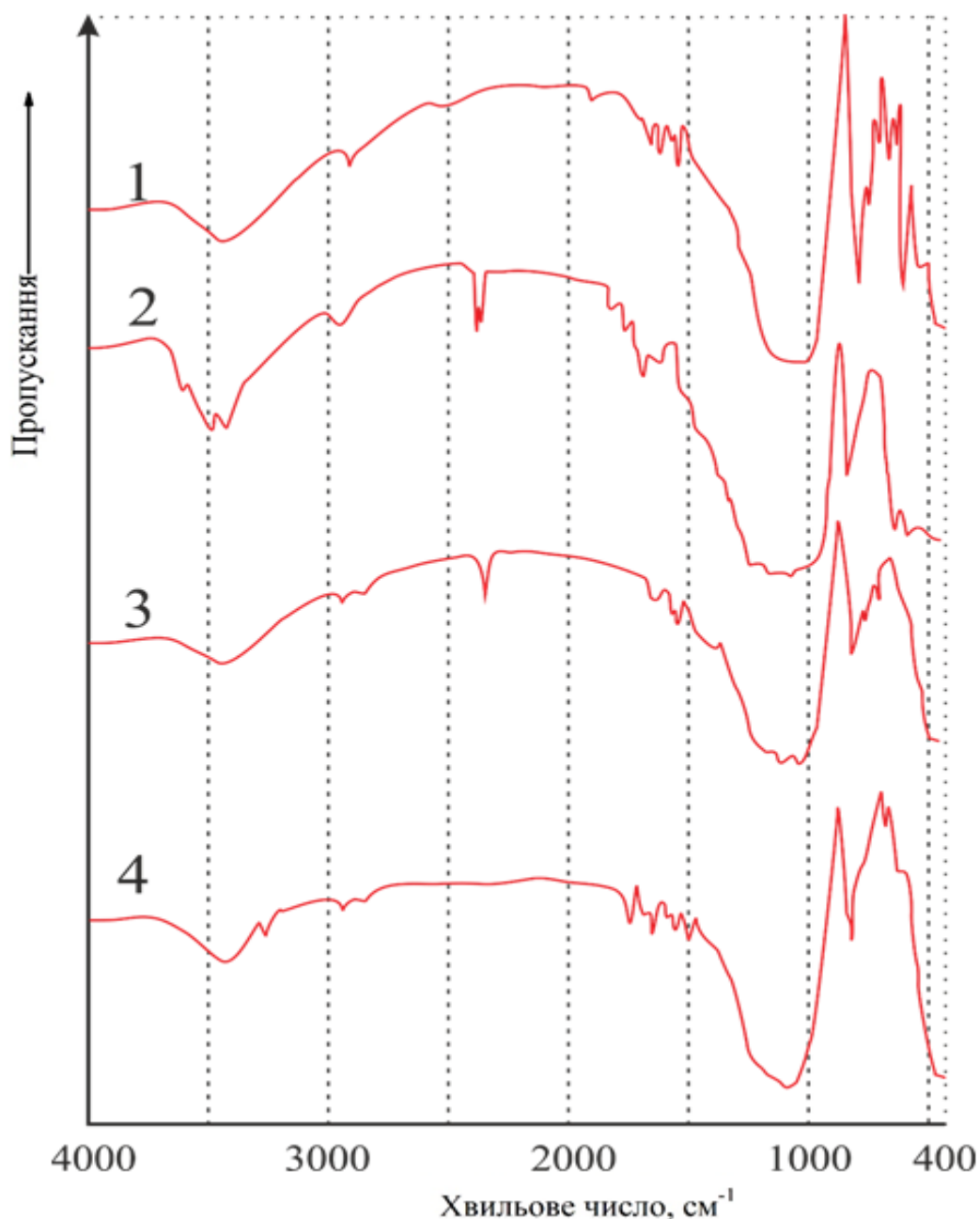


Рис. 4.26. ІЧ спектри проб пористої кераміки при випалі на 900 °С:

1 – Г; 2 – А; 3 – П; 4 – Z

Стосовно структуроутворюючих зв'язків Si-O-Si слід відмітити, що найбільше зміщення максимуму смуги їх поглинання фіксується у матеріалів з використанням андезиту, перліту і цеоліту ($77-56\text{ см}^{-1}$), а мінімальне у граніту ($5-15\text{ см}^{-1}$). Тоді як кількість таких зв'язків переважає у цеоліту і перліту ($\Delta I_0/I$ зростає до 34-69). Стосовно андезиту і граніту цей показник перебуває на рівні 5-15.

Таблиця 4.9

Параметри характеристичних смуг поглинання валентних коливань зв'язків Si-O-Si (985-1175 см⁻¹) та Si-O-Al (700-785 см⁻¹) композитів на основі природних матеріалів після випалу на 900 °С

Положення максимуму смуги поглинання, см ⁻¹	Відношення I ₀ /I	Δν _{1/2} , см ⁻¹
Перліт (П)		
1175	19,8	762,5
1063	88,0	
1020	90,0	
776	1,11	137,5
725	0,49	
Граніт (Г)		
1075	109,0	562,5
1025	113,0	
1000	105,0	
763	2,52	87,5
725	2,19	
Цеоліт (Z)		
1044	44,3	488,0
785	0,91	-
Андезит (А)		
1156	59,0	-
1044	58,0	-
985	57,	-
785	1,28	-
700	0,10	-

Доцільно також вказати, що всі композити, за виключенням використання андезиту, характеризуються широким енергетичним спектром вказаних зв'язків. Значення півширини характеристичної смуги поглинання складають у перлітових композитах 762,5 см⁻¹ (смуги при 1175, 1063, 1020 см⁻¹), гранітних 562,9 см⁻¹ (смуги при 1025 і 1075 см⁻¹) та цеолітових (смуга при 1044 см⁻¹).

Кількість зв'язків Si-O-Al в складі композитів на основі природних матеріалів значно поступається шамотам. Величина $\Delta I_0/I$ перебуває у межах від 0,04 (андезит) до 0,83-1,15 (граніт). При чому зростання їх міцності в процесі випалу фіксується тільки при застосування останнього. Зміщення максимуму смуги поглинання в бік менших частот складає 2-17 см^{-1} . Для всіх інших композитів переміщення сягає від 3 (перліт) до 12 (цеоліт, перліт) см^{-1} .

Композиційний матеріал на базі перліту має найбільш широкий енергетичний спектр зв'язків Si-O-Al при смугах поглинання 776 і 725 см^{-1} ($\Delta\nu_{1/2}$ =до 137,5 см^{-1}). Гранітні матеріали мають цей показник на рівні 87,5 см^{-1} .

В цілому можна констатувати, що в процесі випалу склад композитів в частині структуроутворюючих зв'язків може потерпати значних змін параметрів їх спектральних характеристик в ІЧ-області. Стосується це в першу чергу гранітних матеріалів (зв'язки Si-O-Al), цеолітних та перлітових.

Зміни в складі і властивостях структуроутворюючих зв'язків можуть бути тісно пов'язані з перебудовою поверхневого шару композитів. Так, стосовно ОН-груп в їх структурі виявлено повну відсутність останніх для композитів на базі граніту. Максимум значень спектральних характеристик ($\Delta\nu$ і $\Delta I_0/I$) після випалу спостерігається у андезитових матеріалів. А саме зміщення максимуму смуги поглинання в бік більших чисел сягає 70-85 см^{-1} . Величина збільшення відношень I_0/I при цьому досягає 0,07-0,11 (табл. 4.10). Далі, по мірі зменшення розміщуються матеріали з використанням цеоліту і перліту. Розподіл енергетичного спектру для смуг поглинання ОН-груп відсутній.

Стосовно спектральних характеристик зв'язків С-Н за даними ІЧ-спектроскопії слід відмітити їх мінімальні зміни у цеолітвмісних композитів після випалу серед досліджуваних. Зміщення максимуму поглинання відповідної смуги не перевищує 1 см^{-1} в низькочастотну частину спектру, а відношення I_0/I зменшується всього на 0,02. Розподіл енергії в цих зв'язках після випалу зникає.

Таблиця 4.10

Параметри характеристичних смуг поглинання валентних коливань зв'язків ОН- груп (3736-3956 см^{-1}), адсорбованої води (3382-3481 см^{-1}), та зв'язків С-Н (2844-2950 см^{-1}) композитів на основі природних матеріалів та рідкого скла після випалу на 900 $^{\circ}\text{C}$

Положення максимуму смуги поглинання, см^{-1}	Відношення I_0/I	$\Delta\nu_{1/2}$, см^{-1}
Перліт (П)		
3900	0,12	-
3825	0,12	-
3736	0,1	-
3382	0,50	-
2950	0,13	-
2944	0,12	-
Граніт (Г)		
3456	0,49	-
2913	0,11	-
Цеоліт (Z)		
3875	0,13	-
3750	0,09	-
3481	0,38	275,0
3412	0,46	
2925	0,10	-
Андезит (А)		
3956	0,18	-
3787	0,14	-
3456	0,65	-
2936	0,13	-

Найбільш відчутна перебудова в процесі термообробки відбувається з параметрами С-Н груп в складі перлітвмісних композитів. Зміщення у високочастотну частину спектру їх характеристичної смуги досягає 23 см^{-1} , а кількісний показник $\Delta I_0/I$ зростає на 0,03 при його зменшенні для всіх інших матеріалів до 0,02 (цеоліт) – 0,05 (граніт). Для останнього характерно відчутне зміщення смуги поглинання в бік низьких частот (до 12 см^{-1}). Тобто

в частині С-Н груп найбільш відчутні зміни при синтезі відбуваються для матеріалів на основі граніту і перліту, що може частково пояснити їх лідируюче положення в ряді ефективності фільтрації ксилолу.

Відносно адсорбованої води слід вказати про значне її зменшення в процесі переробки композитів на основі цеоліту. Відношення I_0/I зменшується на 0,38 в порівнянні зі зростанням на 0,05 у андезитвмісних матеріалів та незмінною концентрацією для перлітових та гранітних композитів. Найбільш міцно вода зв'язана з поверхнею перлітвмісних матеріалів (зміщення досягає до 84 см^{-1} в бік низьких частот). Всі інші матеріали характеризуються послабленням зв'язку між матрицею та водою в такій послідовності: граніт ($\Delta v = 56 \text{ см}^{-1}$) > цеоліт ($\Delta v = 41 \text{ см}^{-1}$) > андезит ($\Delta v = 23 \text{ см}^{-1}$). Тобто, таке положення адсорбованої води в структурі композитів зі вмістом природних матеріалів в поєднанні з гідроксидними і С-Н групами дозволяє стверджувати про їх значний вплив на процеси фільтрації рідин різної полярності.

Підсумовуючи викладене в частині впливу випалу при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ на порову структуру в поєднанні з густиною і водопоглинанням та властивостями поверхні і фільтруючою здатністю матеріалів на основі природних наповнювачів та рідкого скла можливо констатувати наступне:

- максимальна густина композитів досягається при використанні андезиту ($2,10 \text{ г/см}^3$), а мінімальна – цеоліту ($1,68 \text{ г/см}^3$). Матеріали з використанням останнього мають найбільше водопоглинання ($17,8 \text{ мас.}\%$) і загальну та відкриту пористість ($33,20$ і $30,36 \%$) на фоні $8,8 \text{ мас.}\%$ та $19,77$ і $19,46 \%$ при застосуванні в якості наповнювача граніту;

- випал при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ композитів на основі природних матеріалів дозволяє суттєво змінити властивості їх поверхні. В першу чергу це стосується погіршення змочування водою при натіканні андезиту і ксилолом перліту, а також зменшення їх питомої ефективної поверхні у випадку застосування цеоліту і андезиту (тільки по ксилолу);

- відмічені вище властивості структури і поверхні композитів з використанням природних наповнювачів можуть зумовлювати зменшення коефіцієнтів фільтрації у випадку введення граніту і цеоліту відносно води та їх зростання для всіх досліджуваних наповнювачів стосовно ксилолу;

- показано, що такі неоднозначні зміни фільтруючої здатності композиційних матеріалів можуть бути зв'язані з певним поєднанням як властивостей самих матеріалів (густина, водопоглинання, пористість), так і поверхні їх дисперсій, а також природи фільтрату;

- детальний кількісний ІЧ-спектральний аналіз в частині структуроутворюючих зв'язків Si-O-Si, Si-O-Al та складових інгредієнтів поверхневого шару композитів (ОН-, H₂O, C-H) дозволяє виявити значні фактори, що впливають на рівень фільтраційних властивостей пористих матеріалів.

Висновки до розділу 4

Показана можливість отримання на основі шамот-рідке скло пористої кераміки з широким спектром фізико-технічних властивостей. Так, після тривалого випалу на 900 °С густина (г/см³) зменшується в такій послідовності: Л (1,73) < ЧПК1 (1,84) < Ч1 (1,91) < К (1,93) < М-В (1,94); а водопоглинання (мас.%): Л(10,0) < Ч1 (11,5) < К = М-В (12,0) < ЧПК1 (12,3). Пористість (загальна / відкрита, %) при цьому зростає від 33,96 / 33,41 при використанні лубенського шамоту до 26,16 / 23,79 – майдан-вільського. Швидкісний випал на 1125-1200 °С дозволяє синтезувати пористу кераміку з густиною від 1,67 до 2,08 г/см³ і водопоглинанням в межах 8,4-13,2 мас.%.

Фільтрація води і ксилолу через дисперсні шамоти і пористу кераміку на його основі (t випалу 900 °С) протікає в однаковій послідовності при найвищих значеннях її коефіцієнта для ЧПК1, а мінімальних – лубенського шамоту. В першому випадку ефективність протікання може бути нижчою ($1 \cdot 10^{-6}$ см³·с/г).

Рівень фільтрації через дисперсну пористу кераміку визначеного гранулометричного складу визначається співвідношенням таких властивостей останньої як питома густина, пористість (загальна і відкрита), питома ефективна поверхня, її енергетичний стан, мінімальні значення $\text{tg } \delta$ (0,18-0,19) (зафіксовано у сумського та лубенського шамоту) та ліофільно-ліофобний баланс.

Процес синтезу пористої кераміки на основі шамоту супроводжується слабшими змінами спектральних характеристик (за даними ІЧ-спектроскопії) структуроутворюючих зв'язків Si-O-Si (особливо у випадку ШГЧПК1, що має найкращу фільтруючу здатність) порівняно з Si-O-Al (відношення $\Delta I_0/I$ може бути на 2-3 порядки меншим). Вказані зміни неоднозначно впливають на рівень фільтруючої здатності дисперсної кераміки. Зафіксовано чітку залежність останньої стосовно води і ксилолу від вмісту OH-, C-H, H₂O в складі кераміки з ЧПК1 та Л.

Застосування наповнювачів з природних матеріалів дозволяє отримати композити з густиною 2,10 (андезит) – 1,68 (цеоліт) г/см³. Матеріали з використанням останнього мають найбільше водопоглинання (17,8 мас.%) та загальну і відкриту пористість (33,20 / 33,36 %) проти 8,8 мас.% та 19,77 / 19,46 % при введенні граніту.

Випал на 900 °С кераміки на основі природних матеріалів супроводжується погіршенням змочуваності водою (А) і ксилолом (П) та зменшенням питомої ефективної поверхні (П). Неоднозначні зміни фільтруючої здатності дисперсних композитів (зменшення для граніту і цеоліту відносно води) та зростання при використанні ксилолу можуть бути зумовлені певним співвідношенням як властивостей самих матеріалів (густина, водопоглинання, пористість) так і поверхні їх дисперсій та природи фільтрату.

РОЗДІЛ 5

ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ ПОРИСТОЇ КЕРАМІКИ

З метою більш повної реалізації потенційних можливостей наповнювачів на основі шамоту і природних матеріалів в частині розширення якісного і кількісного спектру фізико-технічних властивостей пористої кераміки запропоноване сумісне використання останніх. Окрім того, для направлено збільшення пористості і вдосконалення структури розроблюваних фільтруючих матеріалів використані модифікуючі добавки на основі техногенних продуктів скопу та рисової лузги [201-210].

5.1. Пориста кераміка на основі композицій штучних і природних наповнювачів

Беручи до уваги отримані дані про суттєві відмінності у характеристиках пористої кераміки при використанні окремих досліджуваних матеріалів-наповнювачів, було проведено аналіз ефективності застосування їх композицій для регулювання пороутворення та властивості виробів (табл. 5.1). При цьому досліджено особливості характеристик спікання та пористості кераміки із мас на основі композицій керамічного шамоту (проба х), композицій природних матеріалів вулканічного походження (проби у6, у7), композицій шамоту та природних матеріалів (проби у3, х1, х2).

Досліджувалась пориста кераміка на основі суміші лубенського шамоту і часівоярського Ч1 (проба х), що обумовлено найбільшою серед видів шамоту різницю у ступені спікання та пороутворення.

Таблиця 5.1

Склад дослідних композицій наповнювачів

Код проби	Компоненти	Вміст компонентів по фракціям (мм), %				
		3-2	2-1	1-0,5	0,5-0,2	< 0,2
x	Ч1	5	10	12,5	12,5	10
	Л	5	10	12,5	12,5	10
y6	Z	5	10	12,5	12,5	10
	Г	5	10	12,5	12,5	10
y7	Z	5	10	12,5	12,5	10
	A	5	10	12,5	12,5	10
x1	Z	5	10	12,5	12,5	10
	Л	5	10	12,5	12,5	10
y2	A	5	10	12,5	12,5	10
	Л	5	10	12,5	12,5	10
y3	Г	5	10	12,5	12,5	10
	Л	5	10	12,5	12,5	10
x2	Z	5	10	12,5	12,5	10
	Ч1	5	10	12,5	12,5	10

Встановлено (рис. 5.1, 5.2), що заміна частини часівоярського шамоту з гідрослюдисто-каоолінітової вогнетривкої глини, випаленої на 1320 °С, на лубенський шамот з полімінеральної легкоплавкої глини, випаленої на 950 °С, призводить до позитивних змін характеристик пористої кераміки. Так, після випалу в інтервалі максимальних температур 800-1000 °С кераміка x у порівнянні з Ч1 характеризуються водопоглинанням 14,9-14,5 проти 11,4-11,2 мас.%, густиною 1,83-1,85 проти 1,92 г/см³, відкритою пористістю 27,53-27,31 проти 21,80-21,50 %. А при випалі на 1100 °С – водопоглинанням 11,3 проти 9,4 мас.%, густиною 1,95 проти 1,98 г/см³, відкритою пористістю 22,04 проти 18,61 %.

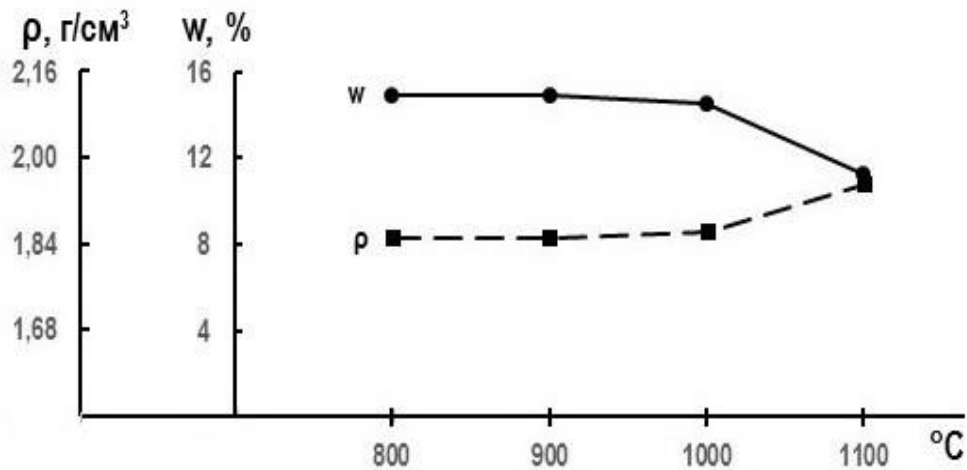


Рис. 5.1. Залежність водопоглинання (w) і густини (ρ) кераміки на основі композиції X від максимальної температури випалу

Отриманий позитивний ефект проявляється у збільшенні відкритої пористості кераміки -23,2 проти 18,4 і 20,3 % для матеріалів Л і Ч1 та у підвищенні питомої частки відкритих пор до 86,3 проти 67,1 % для останньої.

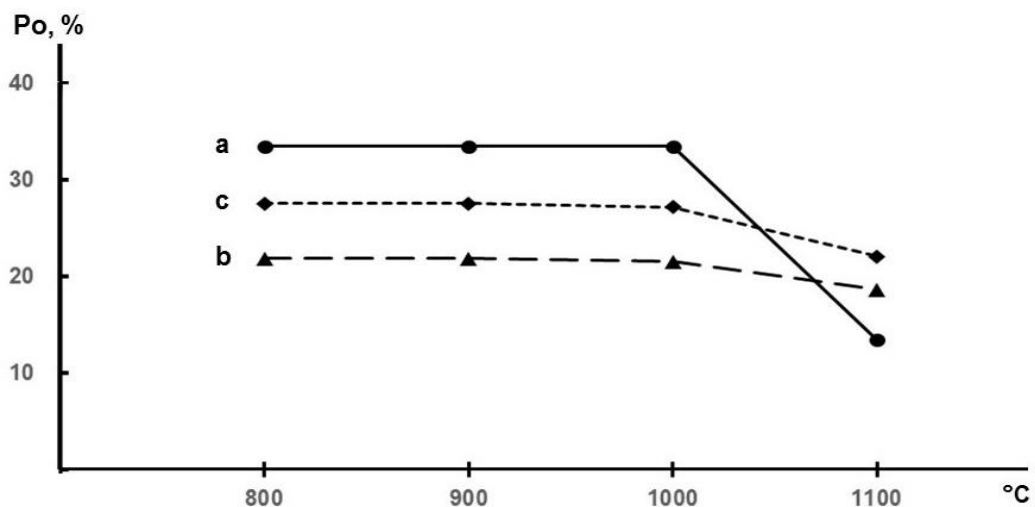


Рис. 5.2. Залежність відкритої пористості (P_o) кераміки на основі шамоту лубенського (а), Ч1 (б) та її композиції X (с) від температури випалу

Швидкісний випал в роликовій печі на 1125 °C проби x характеризуються, в порівнянні з Ч1 – водопоглинанням 12,3 проти 10,6 мас.%, густиною 1,90 проти 1,91 г/см³, відкритою пористістю 23,24 проти 20,31 % (табл. 5.2). Позитивний ефект проявляється також у підвищенні питомої частки відкритих пор до 86,3 проти 67,1 % для Ч1.

Таблиця 5.2

**Характеристики пористої кераміки на основі композиції х
після швидкісного випалу на 1125 °С**

Водопоглинання, мас.%	Середня густина, г/см ³	Істинна густина, г/см ³	Пористість, %		
			відкрита	загальна	питома частка відкритих пор
12,3	1,90	2,60	23,24	26,92	86,3

Вибір пористої кераміки на основі композицій природних матеріалів: граніту і цеоліту (проба у6) та андезиту і цеоліту (проба у7), обумовлений відміченими вище найбільшою різницею у ступені спікання та пороутворенні.

Встановлено (рис. 5.3 – 5.4), що заміна частини граніту або андезиту на цеоліт призводить до позитивних змін характеристик пористої кераміки. Так, після випалу при 800-1000 °С зразки проби у6 у порівнянні з Г характеризуються водопоглинанням 14,5-14,3 проти 9,4-8,6 мас.%, густиною 1,82 проти 2,07 г/см³, відкритою пористістю 26,43-26,07 проти 19,46-17,59 %. Збільшення температури до 1100 °С забезпечує водопоглинання 11,2 проти 7,6 мас.%, густину 1,88 порівняно з 1,81 г/см³ і відкрити пористість 21,06 на фоні 13,76 % .

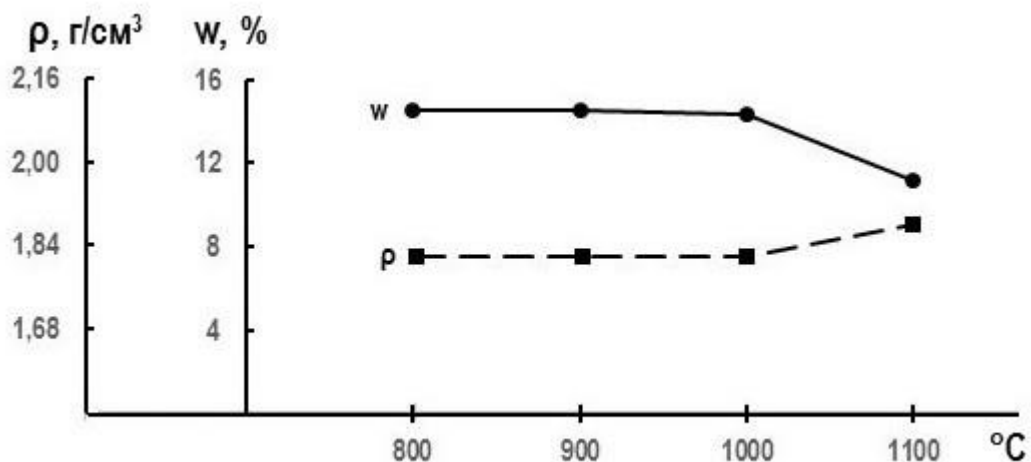


Рис. 5.3. Залежність водопоглинання (w) і густини (ρ) кераміки на основі композиції у6 від максимальної температури випалу

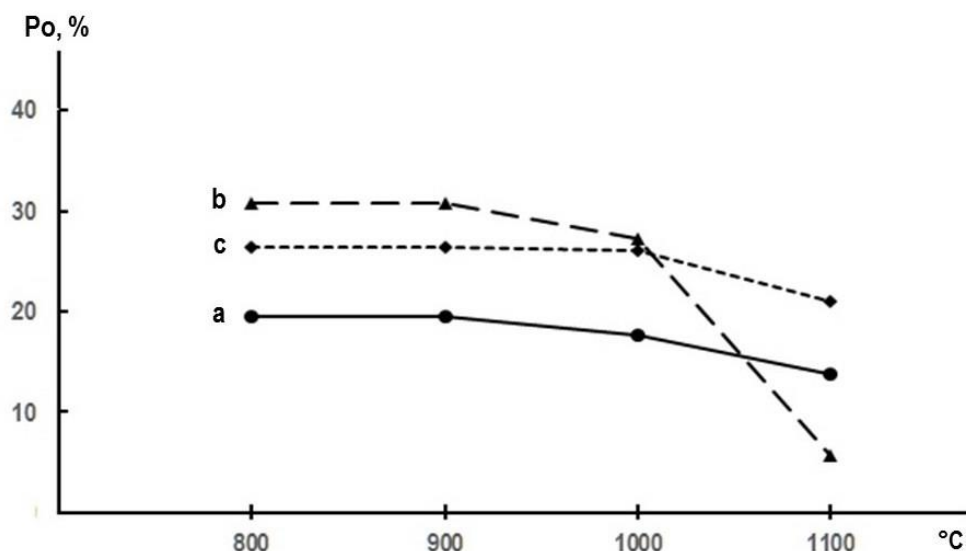


Рис. 5.4. Залежність відкритої пористості (P_o) кераміки на основі граніту (a), цеоліту (b) та їх композиції у6 (c) від температури випалу

Після випалу в інтервалі максимальних температур 800-1000 °C матеріал у7 у порівнянні з А характеризуються водопоглинанням 14,6-13,6 проти 9,9-9,0 мас.%, густиною 1,87-1,89 на фоні 2,09-2,11 г/см³, відкритою пористістю 27,01-25,04 у порівнянні з 20,89-19,00 % (рис. 5.5-5.6). Підвищення температури на 100 °C збільшує водопоглинання до 9,8 проти 2,8 мас.%, густину до 1,98 порівняно з 1,88 г/см³ і відкриту пористість (19,40 проти 5,26 %).

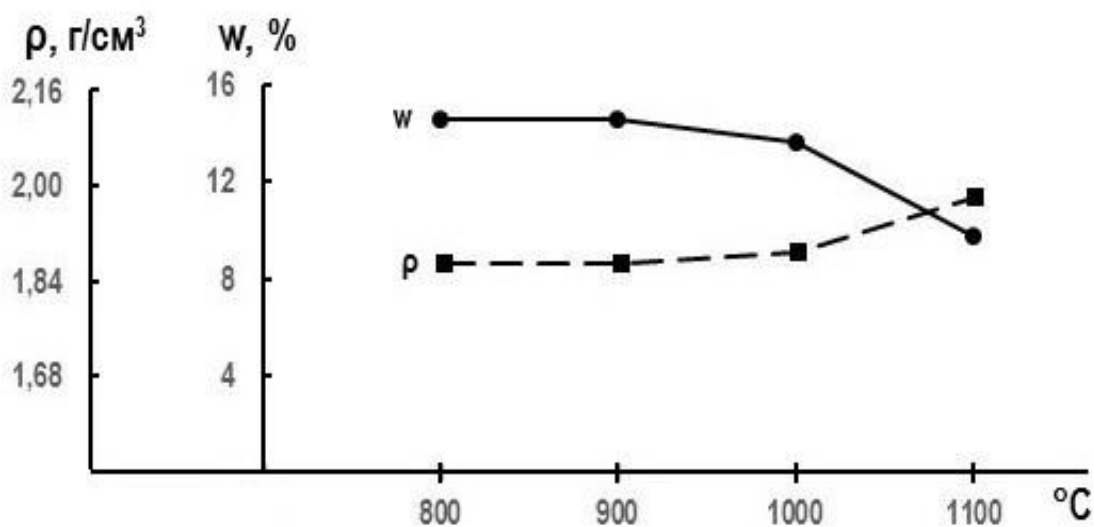


Рис. 5.5 Залежність водопоглинання (w) і густини (ρ) кераміки на основі композиції у7 від максимальної температури випалу

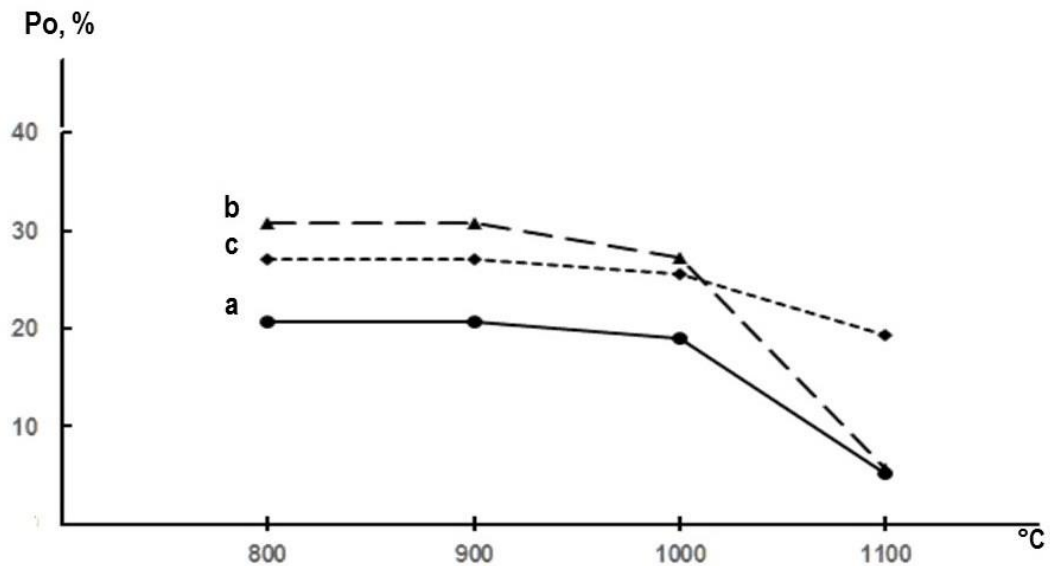


Рис. 5.6 Залежність відкритої пористості (P_o) кераміки на основі андезиту (а), цеоліту (b) та їх композиції у7 (с) від температури випалу

Швидкісний випал в роликовій печі на 1125°C кераміки у6 в порівнянні з Г забезпечує водопоглинання 13,1 проти 12,0 мас.%, густину 1,71 проти $1,78 \text{ г/см}^3$, відкриту пористість 22,40 проти 21,40 % (табл. 5.3). Позитивний ефект проявляється також у підвищенні питомої частки відкритих пор до 74,9 проти 69,0 % для Г.

Таблиця 5.3

Характеристики пористої кераміки на основі композицій наповнювачів після швидкісного випалу на 1125°C

Код проби	Водопоглинання, мас.%	Середня густина, г/см^3	Пористість, %		
			відкрита	загальна	питома частка відкритих пор
у6	13,1	1,71	22,40	29,92	74,9
у7	9,7	1,87	18,14	24,90	72,8

Матеріали складу у7 у порівнянні з А характеризуються водопоглинанням 9,7 проти 11,2 мас.%, густиною 1,87 проти $1,78 \text{ г/см}^3$ і відкритою пористістю 18,14 проти 20,02 %. Позитивний ефект проявляється у підвищенні питомої частки відкритих пор до 72,8 проти 67,1 % для А.

Дослідженнями пористої кераміки на основі композицій керамічного шамоту і природних матеріалів, що відрізняються за ступенем спікання та

пороутворенням встановлено, що заміна частини граніту або андезиту на лубенський шамот призводить до позитивних змін останньої (рис. 5.7 – 5.10).

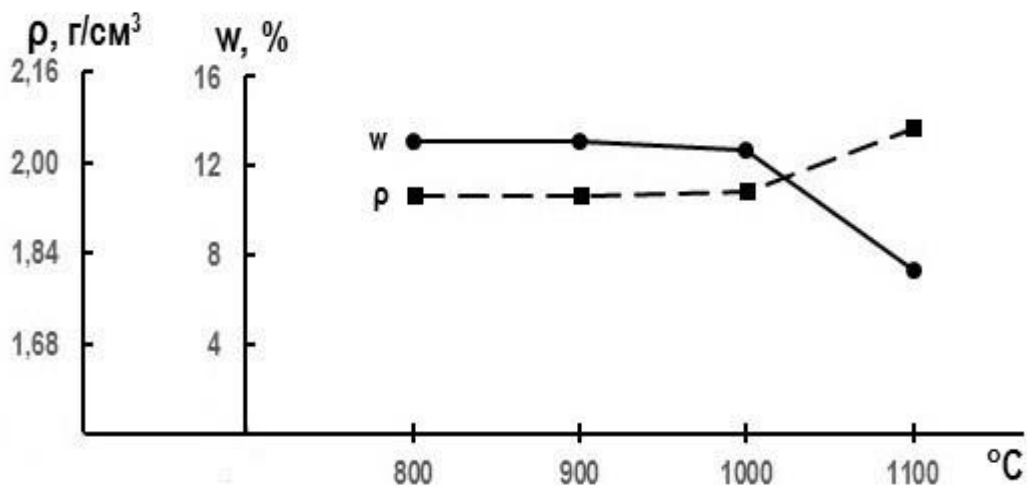


Рис. 5.7 Залежність водопоглинання (w) і густини (ρ) кераміки на основі композиції у3 від максимальної температури випалу

Випал при температурах 800-1000 °C кераміки складу у3 (порівняно з Г) забезпечує водопоглинання 13,1-12,7 проти 9,4-8,6 мас.%, густина 1,94-1,95 проти 2,07 г/см³, і відкритою пористістю 25,41-24,83 проти 19,46-17,59%. Збільшення температури до 1100°C супроводжується зміною водопоглинання з 7,3 до 7,6 мас.%, густиною 2,06 в порівнянні з 1,81 г/см³, відкритою пористістю 15,04 проти 13,76 % .

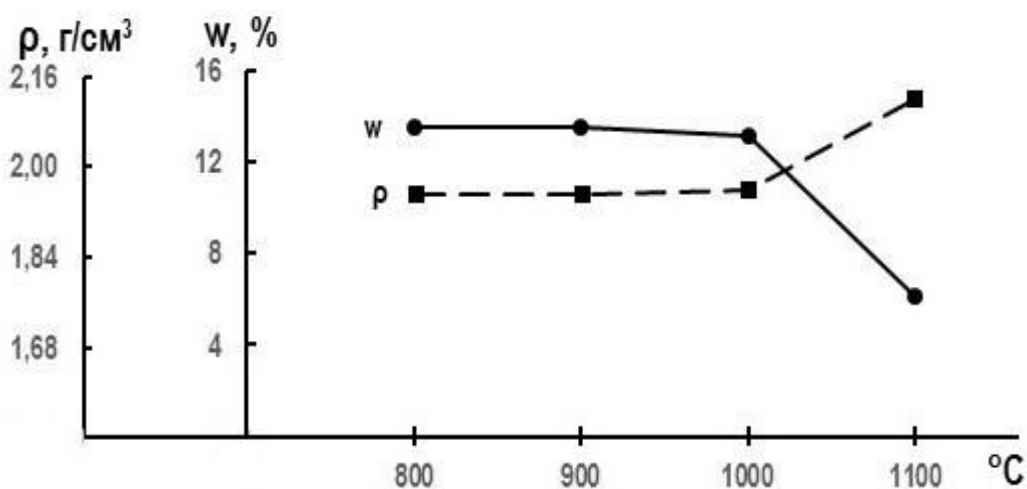


Рис. 5.8. Залежність водопоглинання (w) і густини (ρ) кераміки на основі композиції у2 від максимальної температури випалу

Після випалу в інтервалі максимальних температур 800-1000 °С кераміка у2 має (у порівнянні з А) водопоглинання 13,5-13,1 проти 9,9-9,0 мас.%, густину 1,95-1,96 проти 2,09-2,11 г/см³, відкриту пористість 26,32-25,74 проти 20,89-19,00 %. Термообробка на 1100 °С матеріал характеризується водопоглинанням 6,1 проти 2,8 мас.%, густиною 2,12 проти 1,88 г/см³, відкритою пористістю 12,93 проти 5,26 %.

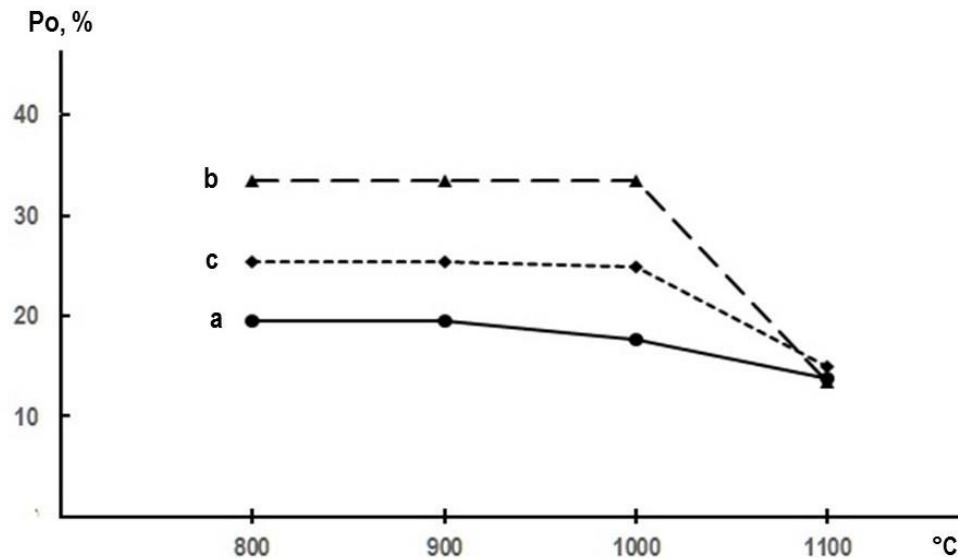


Рис. 5.9. Залежність відкритої пористості (Po) кераміки на основі граніту (а), лубенського шамоту (b) та їх композиції у3 (c) від температури випалу

Після швидкісного випалу в роликівій печі на 1125 °С властивості кераміки у3 співвідносяться з Г – водопоглинанням 8,7/12,0 мас.%, густина 1,94 проти 1,78 г/см³, відкрита пористість 16,78 проти 21,40 % (табл. 5.4). Питома частка відкритих пор становить 66,1 проти 69,0 %.

Таблиця 5.4

Характеристики пористої кераміки на основі композицій наповнювачів після швидкісного випалу на 1125 °С

Код проби	Водопоглинання, %	Середня густина, г/см ³	Пористість, %		
			відкрита	загальна	питома частка відкритих пор
у3	8,7	1,94	16,78	25,38	66,1
у2	9,8	1,92	18,72	24,71	75,8

Властивості кераміки у2 в порівнянні з А співвідносяться – водопоглинанням 9,8 проти 11,2 мас.%, густина 1,92 проти 1,78 г/см³, відкрита пористість 18,72 проти 20,02 %. Позитивний ефект проявляється у підвищенні питомої частки відкритих пор до 75,8 проти 67,1 % для А.

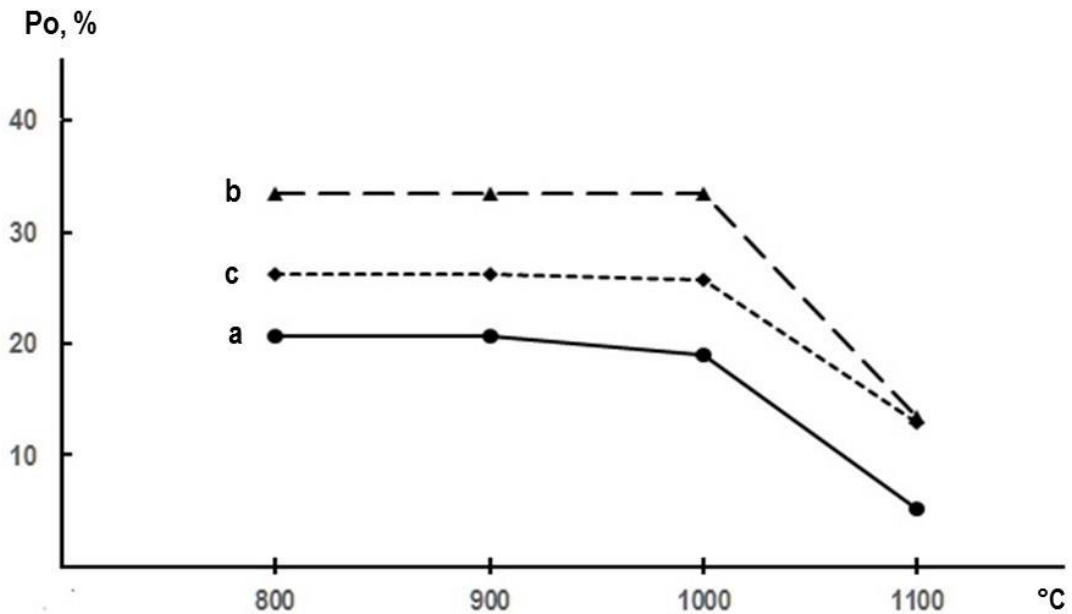


Рис. 5.10. Залежність відкритої пористості (Po) кераміки на основі андезиту (а), лубенського шамоту (b) та їх композиції у2 (с) від температури випалу

Встановлено (рис. 5.11, 5.12), що заміна частини часівоярського шамоту з гідрослюдиисто-каолінітової вогнетривкої глини, випаленої на 1320°C, на природний цеоліт призводить до позитивних змін характеристик пористої кераміки. Так, після випалу в інтервалі максимальних температур 800-1000 °C кераміка складу х2 у порівнянні з Ч1 характеризуються водопоглинанням 14,1-13,7 проти 11,4-11,2 мас.%, густиною 1,81-1,83 проти 1,92 г/см³, відкритою пористістю 25,52-25,09 проти 21,80-21,50 %. Випалювання на 1100 °C забезпечує водопоглинанням 12,1 проти 9,4 мас.%, густиною 1,85 в порівнянні з 1,98 г/см³, відкриту пористість 22,38 проти 18,61 %.

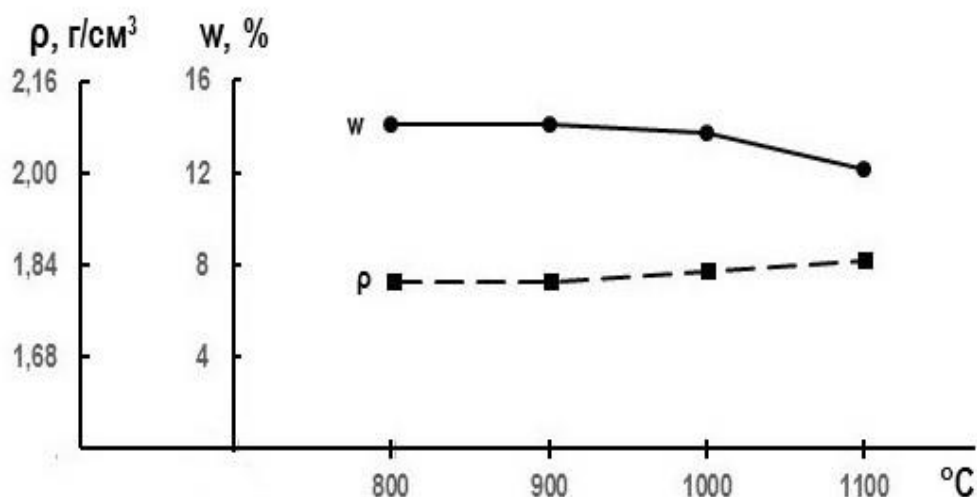


Рис. 5.11. Залежність водопоглинання (w) і густини (ρ) кераміки на основі композиції x_2 від максимальної температури випалу

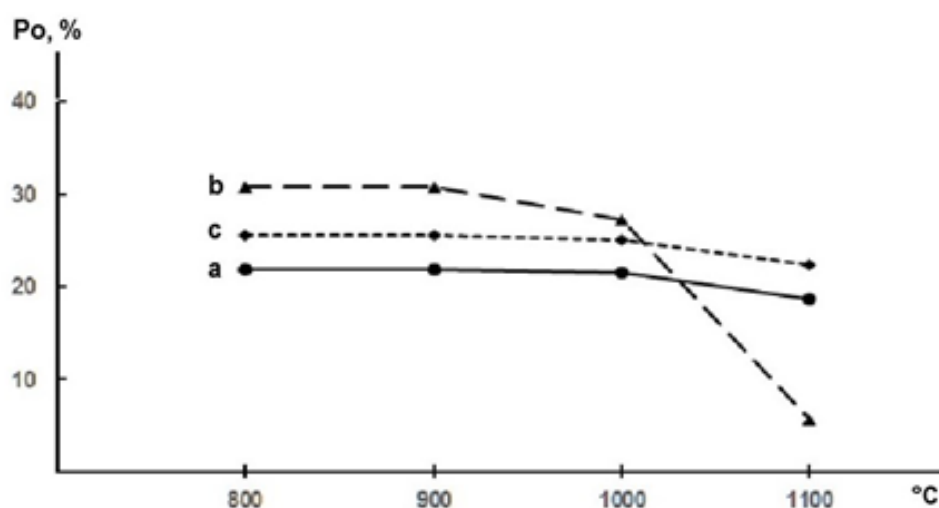


Рис. 5.12. Залежність відкритої пористості (P_o) кераміки на основі шамоту Ч1 (а), цеоліту (b) та їх композиції x_2 (c) від температури випалу

Характеристики матеріалу x_2 у порівнянні з Ч1 при швидкісному випалі в роликівій печі на $1125\text{ }^\circ\text{C}$ зразки проби характеризуються водопоглинанням 12,2 проти 10,6 мас.%, густиною 1,72 проти 1,91 г/см³, відкритою пористістю 20,78 проти 20,31 % (табл. 5.5). Питома частка відкритих пор становить 69,7 проти 67,1 % для Ч1.

Таблиця 5.5

**Характеристики пористої кераміки на основі композицій
наповнювачів після швидкісного випалу на 1125 °С**

Код проби	Водопоглинання, %	Середня густина, г/см ³	Пористість, %		
			відкрита	загальна	питома частка відкритих пор
x2	12,2	1,72	20,98	30,08	69,7
x1	10,4	1,82	18,93	27,78	68,1

Встановлено позитивні зміни властивостей пористої кераміки при використанні як наповнювача композиції лубенського шамоту і природного цеоліту (рис. 5.13, 5.14). Випалена (800-1000 °С) кераміка x1 у порівнянні з Ч1 має більше водопоглинання (відповідно 19,0-18,3 та 11,4-11,2 мас.%), та меншу густину 1,71-1,73 в порівнянні з 1,92 г/см³, і відкриту пористість 32,49-31,60 і 21,80-21,50 %; при випалі на 1100 °С – водопоглинанням 7,6 проти 9,4 мас.%, густиною 2,06 проти 1,98 г/см³, відкритою пористістю 15,66 проти 18,61 %.

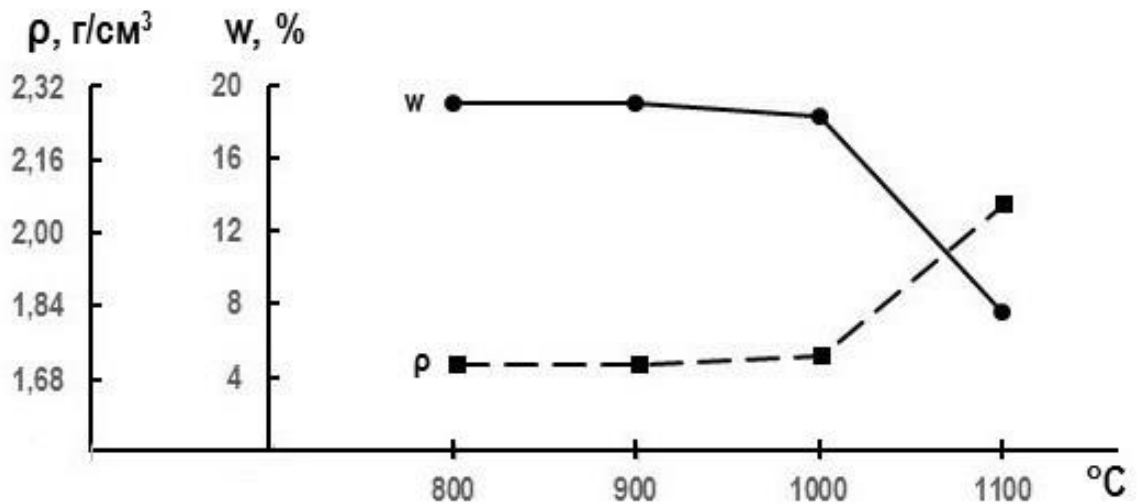


Рис. 5.13. Залежність водопоглинання (w) і густини (ρ) кераміки на основі композиції x1 від максимальної температури випалу

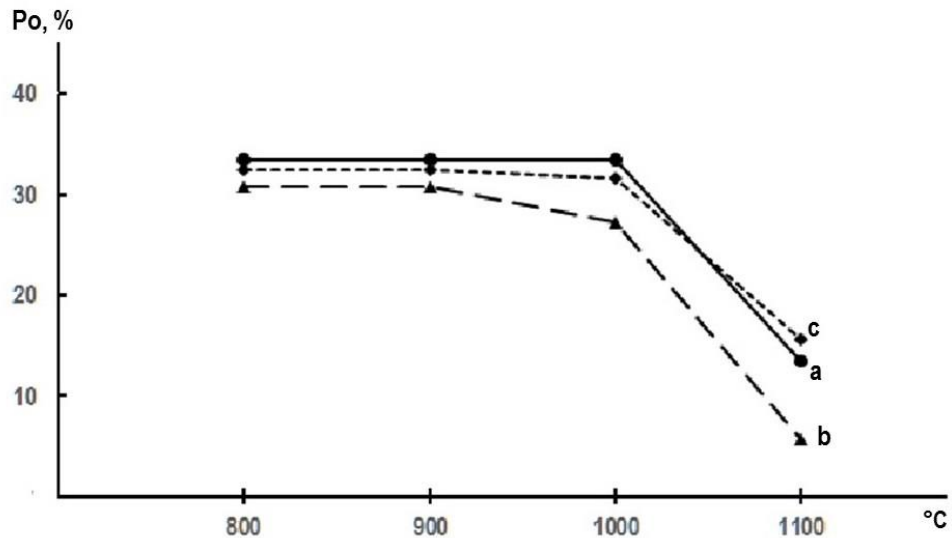


Рис. 5.14. Залежність відкритої пористості (P_o) кераміки на основі лубенського шамоту (a), цеоліту (b) та їх композиції x1 (c) від температури випалу

При швидкісному випалі в роликівій печі на $1125\text{ }^{\circ}\text{C}$ зразки проби x1 у порівнянні з Ч1 характеризуються – водопоглинанням 10,4 проти 10,6 мас.%, густиною 1,82 проти 1,91 г/см³, відкритою пористістю 18,93 проти 20,31 %. Питома частка відкритих пор становить 68,1 проти 67,1 % для Ч1.

Рентгенофазовий аналіз проб показав, що при однаковому ступені випалу досліджувані проби пористої кераміки мають відмінності в якісному фазовому складі та кількісному співвідношенні окремих фаз.

Так, склад кераміки x1 на основі композиції лубенського шамоту та природного цеоліту (рис. 5.15) відрізняється від кераміки на основі вказаного шамоту:

- збільшенням кількості склофаз (за площею дифузного гало) та відповідним зменшенням кількісного співвідношення кристалічних фаз і склофаз;
- зменшенням кількості волластоніту $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (2,97Å) і кварцу (4,25; 2,28; 1,97; 1,54 Å);
- появою кристалічної фази клиноптилоліту.

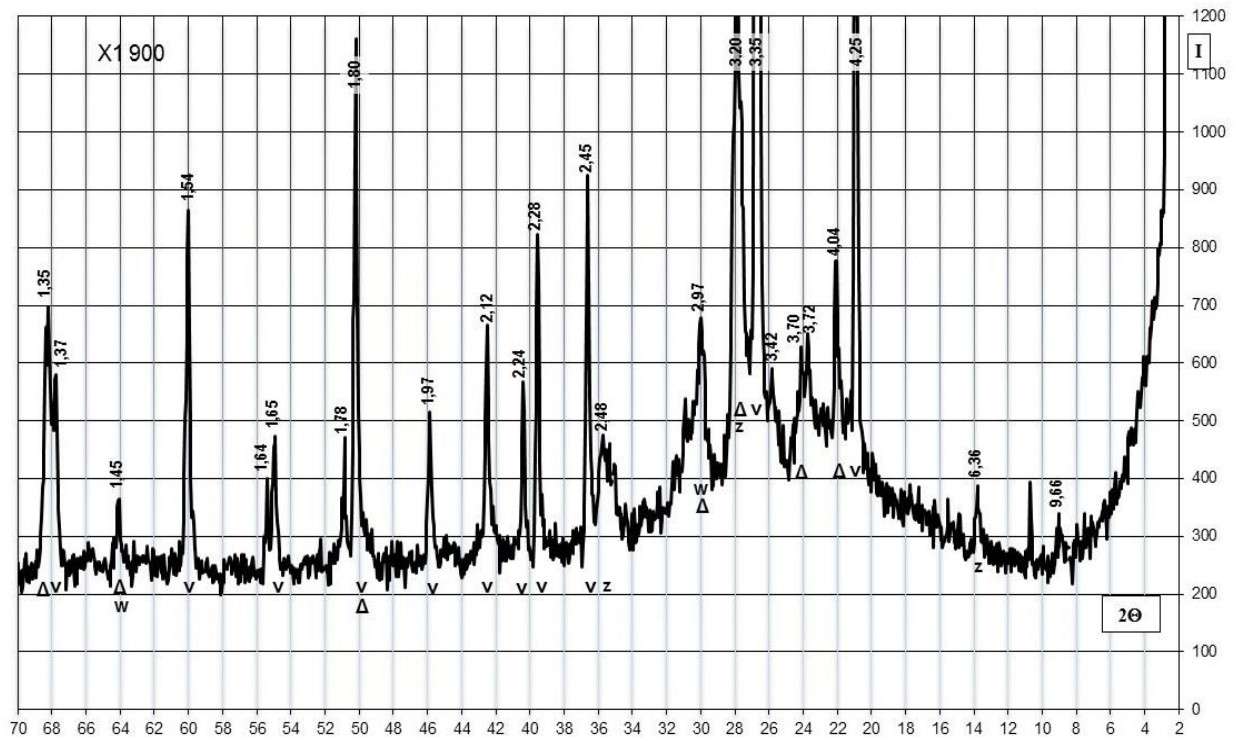


Рис. 5.15. Дифрактограма проби пористої кераміки x1
Позначення: z клиноптилоліт, v кварц, Δ польовий шпат, w волластоніт

Проба кераміки x на основі композиції лубенського та часівоярського шамоту (рис. 5.16) відрізняється від кераміки на основі лубенського шамоту:

- збільшенням кількості склофаз (за площею дифузного гало) та відповідним зменшенням кількісного співвідношення кристалічних фаз і склофаз;
- зменшенням кількості волластоніту $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (2,97 Å), кварцу (4,25; 2,28; 1,97; 1,54 Å) та польового шпату (3,20; 3,18 Å);
- введенням кристалічної фази муліту (5,40; 2,66; 2,20; 1,60 Å).

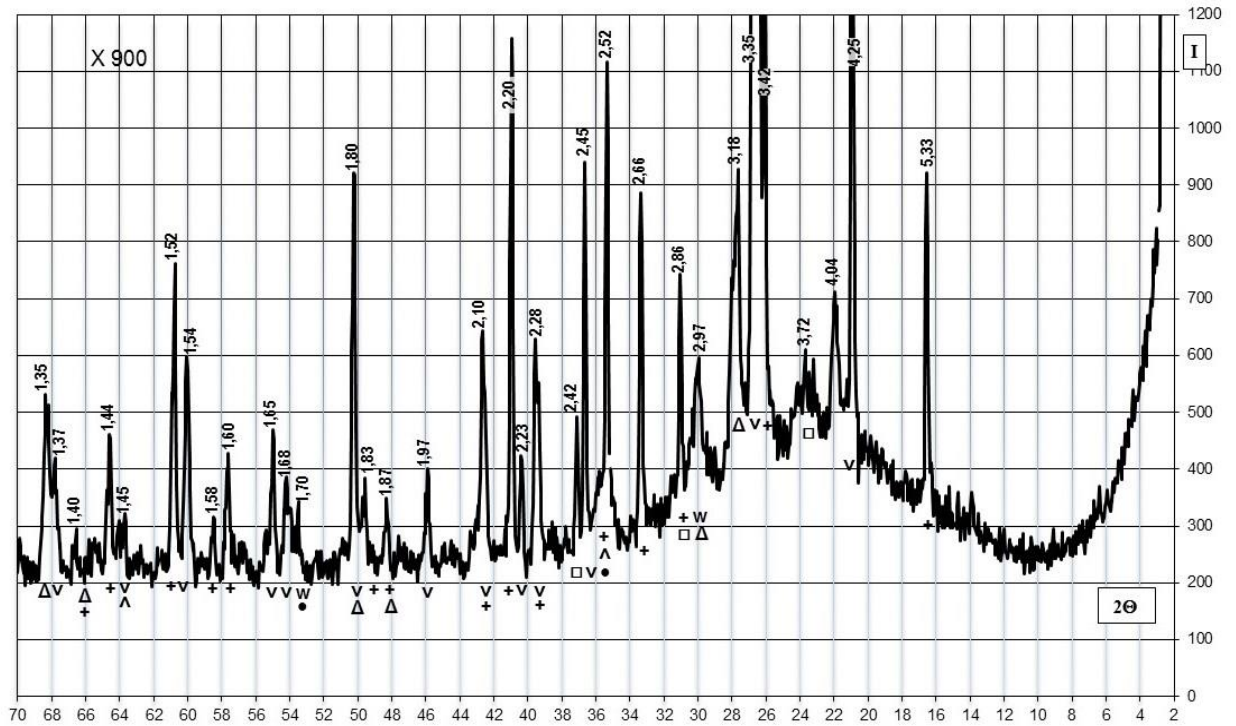


Рис. 5.16. Дифрактограма проби пористої кераміки x
 Позначення: v кварц, $+$ муліт, Δ польовий шпат, w волластоніт

Проба кераміки y_2 на основі композиції лубенського шамоту і андезиту (рис. 5.17) відрізняється від кераміки на основі лубенського шамоту:

- збільшенням кількості склофази (за площею дифузного гало) та відповідним зменшенням кількісного співвідношення кристалічних фаз і склофази;
- зменшенням кількості волластоніту $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (2,97 Å), кварцу (4,25; 2,28; 1,97; 1,54 Å) та польового шпату (3,20; 3,18 Å);
- збільшенням різновидів польових шпатів із введенням олігоклазандезину (4,04; 3,70; 3,20; 3,18 Å).

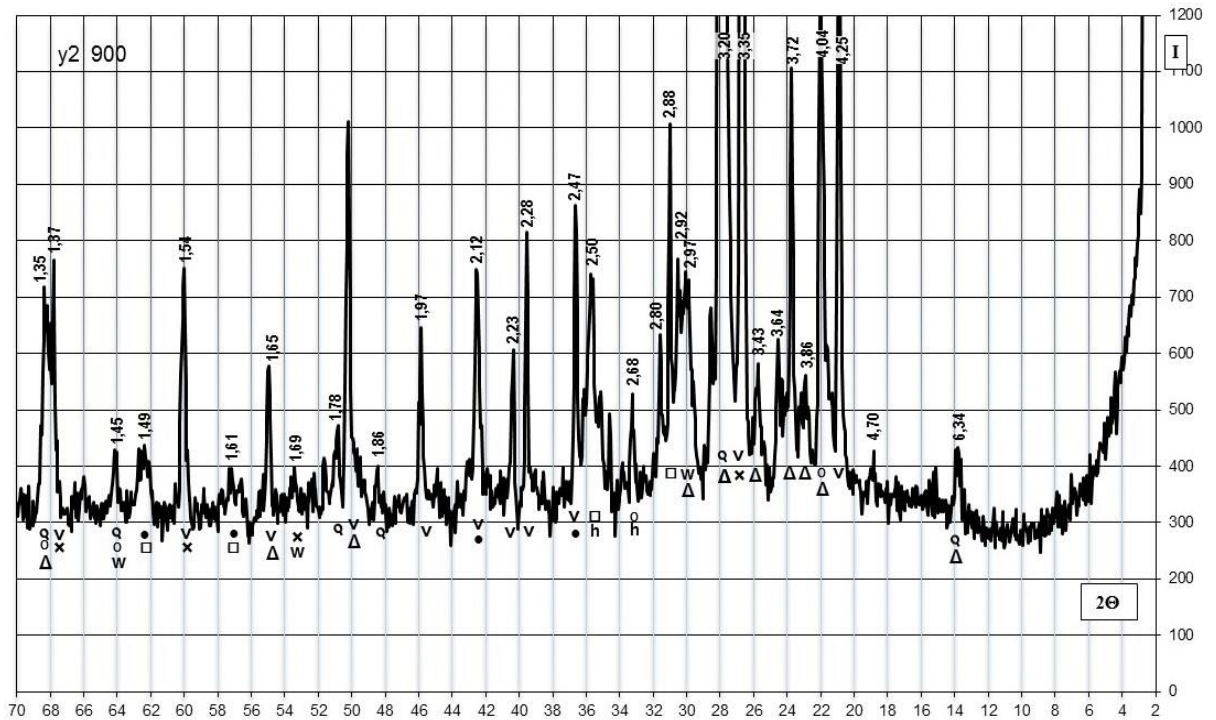


Рис. 5.17. Дифрактограма проби пористої кераміки у2
 Позначення: v кварц, • авгіт, o олігоклаз-андезин,
 Δ польовий шпат, w волластоніт

Отримані результати експериментів свідчать про суттєві відмінності показників властивостей поверхні та ліофільності між керамікою на основі композицій досліджуваних різновидів наповнювачів (табл. 5.6).

Встановлено, що серед досліджених композицій кераміка х1 на основі композиції лубенського шамоту та природного цеоліту при взаємодії з полярною та неполярною рідиною відзначається найбільшими значеннями:

- по змочуваності при натіканні – по воді 0,51 проти 0,21-0,44 для інших, по ксилолу 0,42 проти 0,06-0,38 для інших;
- по питомій ефективній поверхні – по воді 10,1 проти 3,3-9,5 м²/г для інших, по ксилолу 9,8 проти 1,8-7,6 м²/г для інших.

Кераміка на основі композицій х лубенського та часівоярського шамоту та у2 на основі лубенського шамоту та андезиту відзначається найбільшими значеннями: по коефіцієнту фільтрації – по воді 2,30-2,40 проти 1,10-1,60·10⁻⁶ см³·с/г для інших та по ксилолу 3,30-3,40 проти 1,80-2,40·10⁻⁶ см³·с/г для інших.

Різниця в значеннях $\text{tg } \delta$ для таких систем відносно невелика і складає 0,08 між системами цеоліт-граніт та цеоліт-андезит.

Таблиця 5.6

Властивості поверхні кераміки на основі композицій наповнювачів

Код проби	Змочування при натіканні Коефіцієнт фільтрації, $K \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{с} / \text{Г}$		Питома ефективна поверхня, $\text{м}^2 / \text{Г}$		Умовний $\text{tg} \delta$
	вода	ксилол	вода	ксилол	
x	$\frac{0,43}{2,40}$	$\frac{0,34}{3,30}$	3,6	2,4	0,017
y6	$\frac{0,39}{1,50}$	$\frac{0,22}{2,00}$	6,7	5,9	0,022
y7	$\frac{0,21}{1,10}$	$\frac{0,06}{1,80}$	9,5	7,6	0,014
x1	$\frac{0,51}{1,60}$	$\frac{0,42}{1,90}$	10,1	9,6	0,017
y2	$\frac{0,22}{2,30}$	$\frac{0,07}{3,40}$	5,6	3,8	0,015
y3	$\frac{0,27}{1,40}$	$\frac{0,11}{2,40}$	6,7	6,0	0,017
x2	$\frac{0,44}{1,30}$	$\frac{0,38}{2,20}$	3,3	1,8	0,017

Слід відмітити, що саме мінімальні змочуваність по воді і ксилолу та значення $\text{tg } \delta$ можуть зумовлювати найменші серед досліджуваних матеріалів рівні фільтруючої здатності по воді і ксилолу для систем цеоліт-андезит (відповідно 1,10 та $1,80 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{с} / \text{Г}$) проти 2,40 і $3,40 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{с} / \text{Г}$ (системи Л-Ч1 та Л-А).

Відслідковуючи послідовність зміни значень коефіцієнтів фільтрації слід відмітити лідируюче положення матеріалів з використанням

лубенського шамоту, а серед природних наповнювачів суміші цеоліту з гранітом.

ІЧ-спектральні дослідження композиції x1 після випалу на 900 °С в порівнянні з лубенським шамотом і цеолітом показали досить вагомі зміни спектральних характеристик зв'язку Si-O-Si (рис. 5.18).

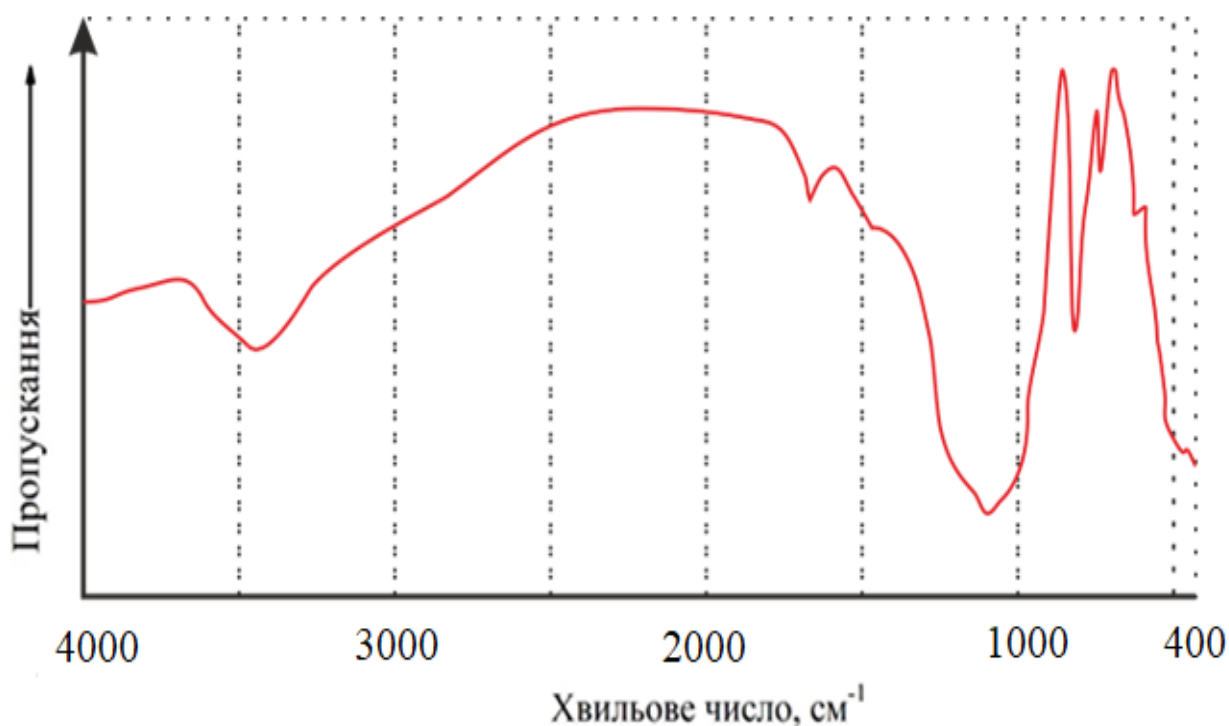


Рис. 5.18 ІЧ-спектр композиції x1 після випалу на 900 °С

Зміщення смуги при 1094 см^{-1} відбувається в бік менших частот на 6 см^{-1} проти шамоту і на 50 см^{-1} у високочастотну область відносно цеоліту. Зростання величини $\Delta I_0/I$ складає відповідно 13 і 47. Півширина смуги перебуває в проміжному положенні між досліджуваними наповнювачами (табл. 5.7).

Таблиця 5.7

Параметри характеристичних смуг поглинання на ІЧ-спектрі зв'язків Si-O-Si (1094 см⁻¹) та Si-O-Al (787 см⁻¹), груп ОН (3875 см⁻¹), адсорбованої води (3456 см⁻¹) і С-Н (2925 см⁻¹) композиції х1 після випалу на 900 °С

Максимум смуги поглинання, см ⁻¹	Відношення інтенсивностей I ₀ /I	Півширина смуги поглинання, Δν _{1/2} , см ⁻¹
1094	91,0	612,5
787	1,4	75,0
3875	0,16	-
3456	0,64	-
2925	0,14	-

Стосовно зв'язку Si-O-Al зафіксовано його однозначне послаблення порівняно з наповнювачами. Зміщення в бік більших частот досягає від 12 см⁻¹ (наповнювач - шамот лубенський) до 2 см⁻¹ (наповнювач - цеоліт) тоді як їх кількість в першому випадку зменшується (ΔI₀/I = 1,56), а в другому зростає (0,48). Збільшується і енергетичний спектр розподілу (до 75 см⁻¹ проти 108 см⁻¹ у шамоту в той час, як у цеоліту останній не спостерігається). Тобто шамот лубенський і цеоліт неоднозначно впливають на параметри характеристичних смуг поглинання структуроутворюючих зв'язків в складі кераміки на їх основі.

Відносно складових поверхневого шару кераміки х1 в дисперсному стані уваги заслуговує адсорбована вода. Її спектральні характеристики значно переважають відповідні параметри для гідроксильних груп та зв'язків кремній-водень. Особливо це стосується їх кількісного вмісту. Співвідношення I₀/I складає 19-22 в порівнянні з 0,03-0,08 для першої групи та 0,02-0,04 для другої.

Відмічений факт може слугувати вагомим аргументом в частині забезпечення максимального змочування кераміки х1 водою і ксилолом та

розвитку її ефективної питомої поверхні в порівнянні з іншими наповнювачами.

Співставлення отриманих результатів в частині фізико-технічних властивостей пористої кераміки з різними наповнювачами після випалу на 900°C показало, що мінімальна ($1,68 \text{ г/см}^3$) і максимальна ($1,94 \text{ г/см}^3$) густина досягається для сумішей лубенського шамоту відповідно з цеолітом і перлітом. Композиції природних наповнювачів забезпечують отримання матеріалів з густиною $1,73$ (цеоліт+граніт) – $1,90 \text{ г/см}^3$ (цеоліт+андезит) в порівнянні з $1,84 \text{ г/см}^3$ для сумішей лубенського та часівоярського шамоту.

Водопоглинання такої кераміки сягає $13,2$ (суміш лубенського шамоту з гранітом та андезитом) – $18,8$ (той же склад з цеолітом) мас.% проти $14,4$ мас.% (Л+Ч1) та $14,0-14,6$ мас.% для сумішей цеоліту з часівоярським шамотом, гранітом і андезитом.

Відкрита пористість таких систем складає від $25,0$ (Л+Г) – $32,5$ % (Л+А) до $25,6$ (цеоліт+граніт) – $26,3$ (цеоліт+андезит) проти $27,5\%$ для суміші шамоту.

Така ситуація в змінах фізико-технічних властивостей пористої кераміки з використанням різних видів наповнювачів в поєднанні з появою нових видів мінералів (авгіт, олігоклаз-андезит для систем Л+А, клиноптилоліт – лубенський шамот+цеоліт та муліт – Л+Ч1) зумовлює появу значних відмінностей у властивостях їх поверхні в дисперсному стані.

5.2. Особливості застосування відходів виробництва паперу для виготовлення пористої кераміки

З метою розробки методів ефективного регулювання фізико-механічних властивостей і параметрів порової структури кераміки було проаналізовано ефективність введення у дослідні системи мінеральний наповнювач-рідке скло добавок техногенної сировини, що за хімічним складом при високих значеннях в.п.п. відзначається можливістю додаткового пороутворення в процесі випаду. В якості останніх використовували багатотоннажні відходи

виробництв паперу – скоп і рису – лузгу, що дозволило комплексно вирішувати задачі хімічної технології пористої кераміки та ресурсозбереження. Аналіз ефективності використання добавок техногенної сировини проводився при диференціації вмісту у вихідних масах та режимів випалу - тривалого і швидкісного.

Отримані результати експериментів дозволили оцінити ступінь впливу добавок скопу на властивості пористої кераміки на основі шамоту та природних матеріалів. При цьому проявляються аналогічні закономірності зміни характеристик при відмінностях динаміки.

Так, при введенні скопу в масу на основі лубенського шамоту (табл. 5.8) після тривалого випалу на максимальну температуру 900 °С із збільшенням вмісту добавки до 10 мас.% спостерігається зростання водопоглинання від 19,1 до 23,5 мас. % або в 1,42 рази, загальної пористості від 33,96 до 39,03 % або в 1,2 рази, відкритої пористості від 33,42 до 38,54 % або в 1,2 рази (рис. 5.19). Подальше збільшення вмісту скопа до 20 мас.% супроводжується зростанням водопоглинання до 27,6 мас.% або в 1,4 рази, загальної пористості – до 43,64 % або у 1,3 рази, а відкритої пористості – до 42,78 % або в 1,3 рази. Питома частка відкритих пор при цьому знаходиться на рівні 95,3-98,7 %.

Таблиця 5.8

Склади мас на основі системи лубенський шамот - скоп

Код проби	Вміст наповнювача по фракціям (мм), %					Вміст скопа, мас. %
	3-2	2-1	1-0,5	0,5-0,2	< 0,2	
Л	10	20	25	25	20	-
s	10	20	25	25	15	5
s3	10	20	25	25	10	10
s1	10	20	25	25	-	20

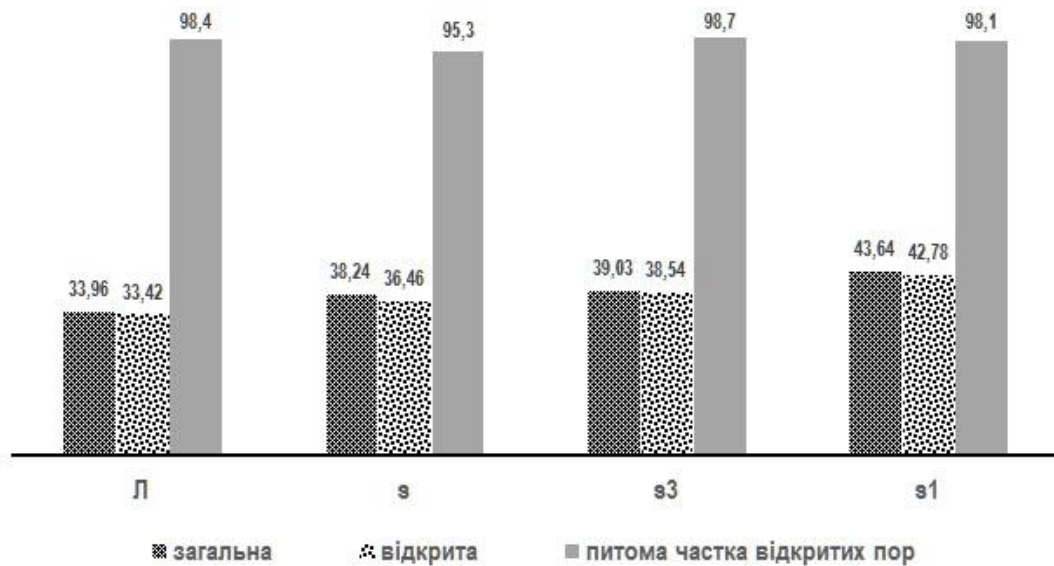


Рис. 5.19. Пористість кераміки на основі лубенського шамоту з добавкою скопу після випалу на 900 °С

Після швидкісного випалу на максимальну температуру 1125 °С спостерігається зростання водопоглинання від 9,2 до 16,0 мас.% або в 1,7 раз, загальної пористості від 19,28 до 35,98 % або і 1,9 раз, відкритої пористості від 18,42 до 27,04 % або в 1,5 раз (табл. 5.9). Проте питома частка відкритих пор зменшується з 95,5 до 73,5 %.

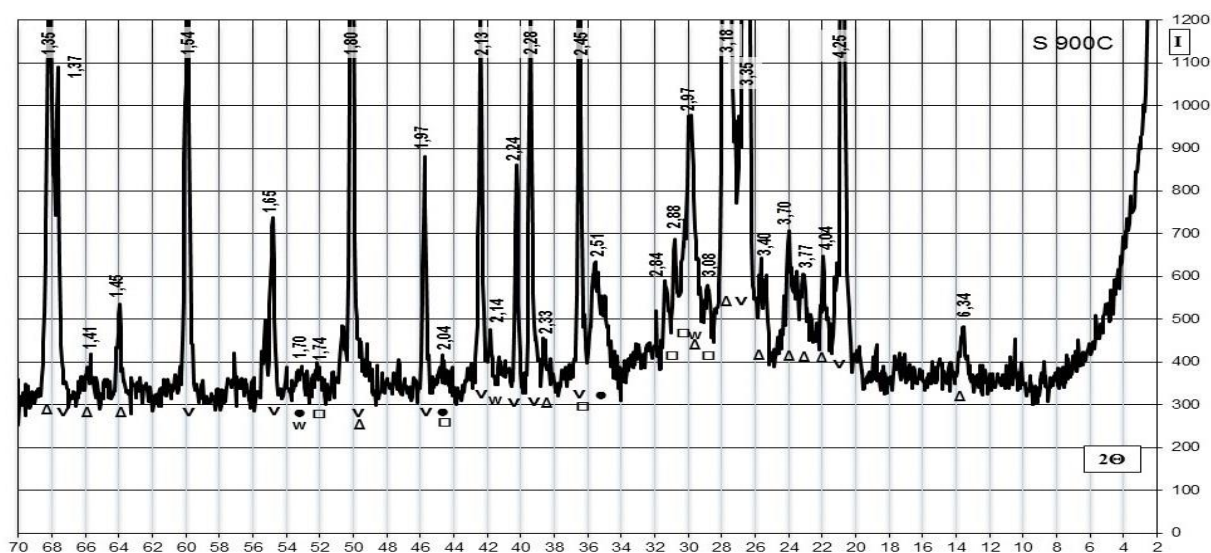
Рентгенофазовий аналіз дозволив виявити оцінити ступінь та особливості фізико-хімічних перетворень і структурних змін при випалі пористої кераміки, виготовленої з використанням добавок техногенної сировини.

Таблиця 5.9

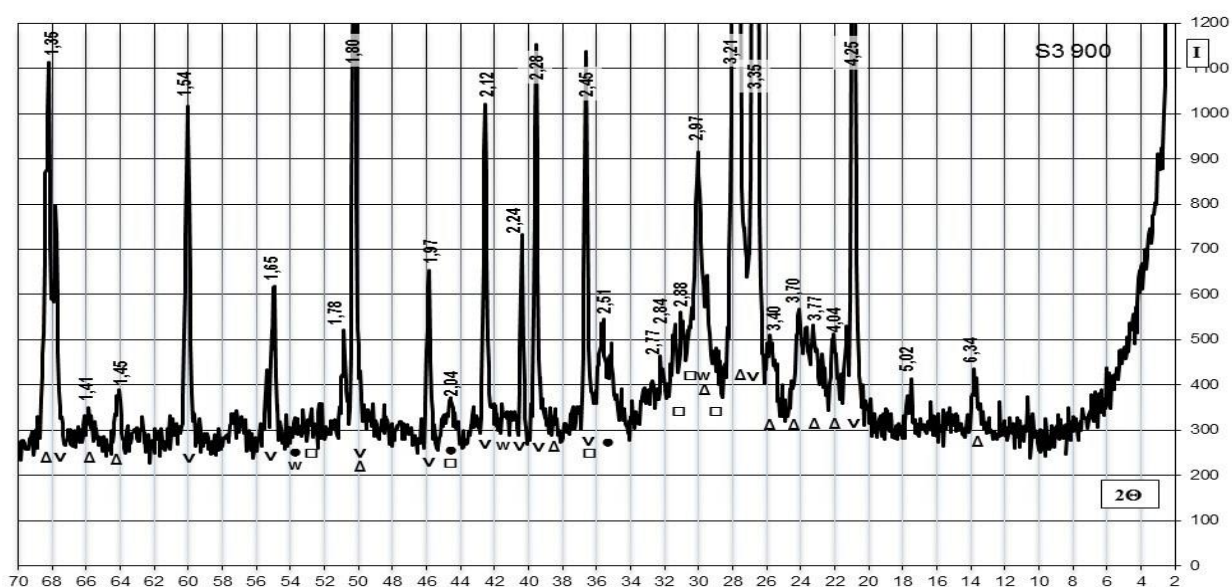
Характеристики пористої кераміки після швидкісного випалу на 1125 °С

Код проби	Водопоглинання, мас. %	Середня густина, г/см ³	Пористість, %		
			відкрита	загальна	питома частка відкритих пор
Л	9,2	2,01	18,42	19,28	95,5
s	11,4	1,94	22,12	25,10	88,1
s3	12,2	1,84	22,08	30,04	73,5
s1	16,0	1,69	27,04	35,98	75,2

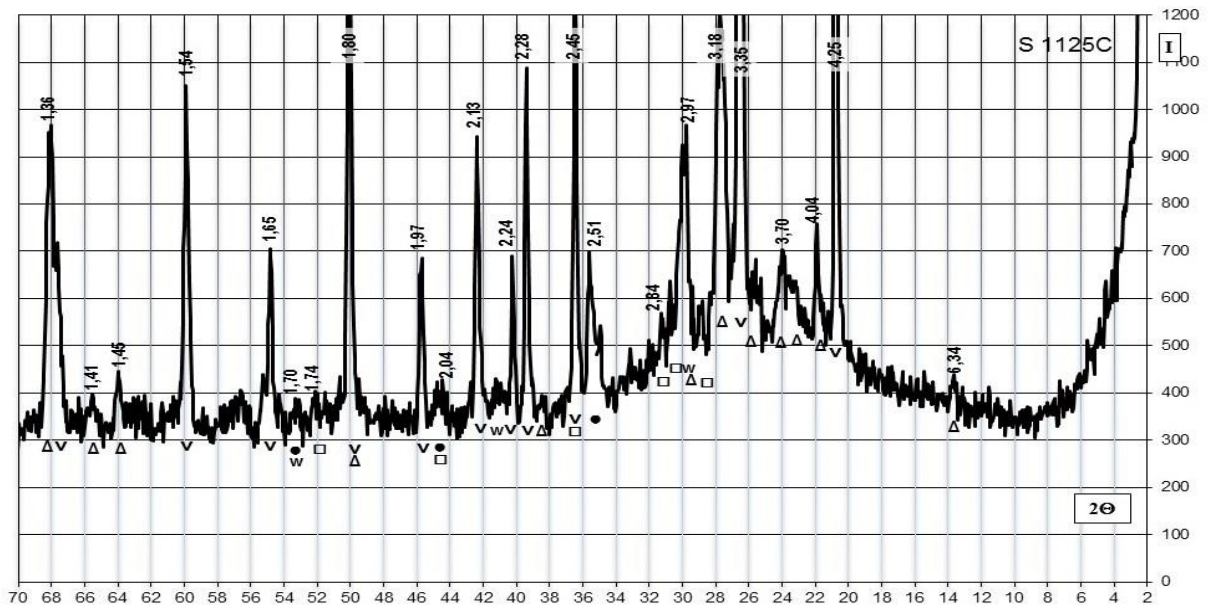
Встановлено, що після випалу за однаковим режимом протягом 15 годин на максимальну температуру 900 °С пориста кераміка із маси на основі лубенського шамоту з добавкою скопу і без нього (рис. 5.20) за якісним складом кристалічних фаз ідентичні. Разом з тим відмічається різниця в більшому розвитку амортизованої складової та відповідно меншому кількісному співвідношенні кристалічних і склофаз. Ще в більшій мірі вказані відмінності проявляються після випалу за швидкісним режимом на 1125 °С. Мінералогічний склад представлений кварцом, польовим шпатом, гематитом, геленітом та воластонітом.



(1)



(2)



(3)

Рис. 5.20. Дифрактограма проби кераміки s (1) і s3 (2) після випалу на 900 °С та s (3) після швидкісного випалу на 1125 °С

Позначення: ∇ кварц, Δ польовий шпат, • гематит, □ геленіт, w волластонит

Встановлено, що введення скопу в кількості 5 мас.% дозволяє покращити змочуваність при натіканні (до 0,47-0,66 проти 0,46-0,53 у шамоту), збільшити поверхневу енергію (значення $\text{tg } \delta$ збільшуються на 0,015) та, як наслідок, коефіцієнт фільтрації з 1,10-1,20 до $2,90-3,40 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{с} / \text{г}$ дисперсної кераміки (табл. 5.10).

Таблиця 5.10

Властивості поверхні кераміки на основі лубенського шамоту і скопу після випалу на 900 °С

Код проби	Змочування при натіканні Коефіцієнт фільтрації, $\text{К} \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{с} / \text{г}$		Питома ефективна поверхня, $\text{м}^2 / \text{г}$		Умовний $\text{tg } \delta$
	вода	КСИЛОЛ	вода	КСИЛОЛ	
Л	$\frac{0,53}{1,20}$	$\frac{0,46}{1,10}$	10,8	10,1	0,019
s	$\frac{0,66}{2,90}$	$\frac{0,47}{3,40}$	7,4	6,7	0,034
s3	$\frac{0,30}{1,40}$	$\frac{0,21}{3,20}$	10,6	6,9	0,019

Слід відмітити, що питома ефективна поверхня при цьому зменшується до рівня 6,4-7,4 м²/г на фоні 10,1-10,8 м²/г у кераміки з шамоту без добавок.

Дисперсна кераміка з добавками скопу характеризується різними спектральними характеристиками як структуроутворюючих зв'язків так і сполук в складі поверхні (рис. 5.21, табл. 5.11). Зміщення характеристичної смуги для зв'язку Si-O-Si в бік більших частот складає від 50 (5мас.% скопу) до 24 см⁻¹ (10 мас.%). Відношення I₀/I зменшується відповідно на 22-60, а енергетичний спектр звужується до 762,5 см⁻¹.

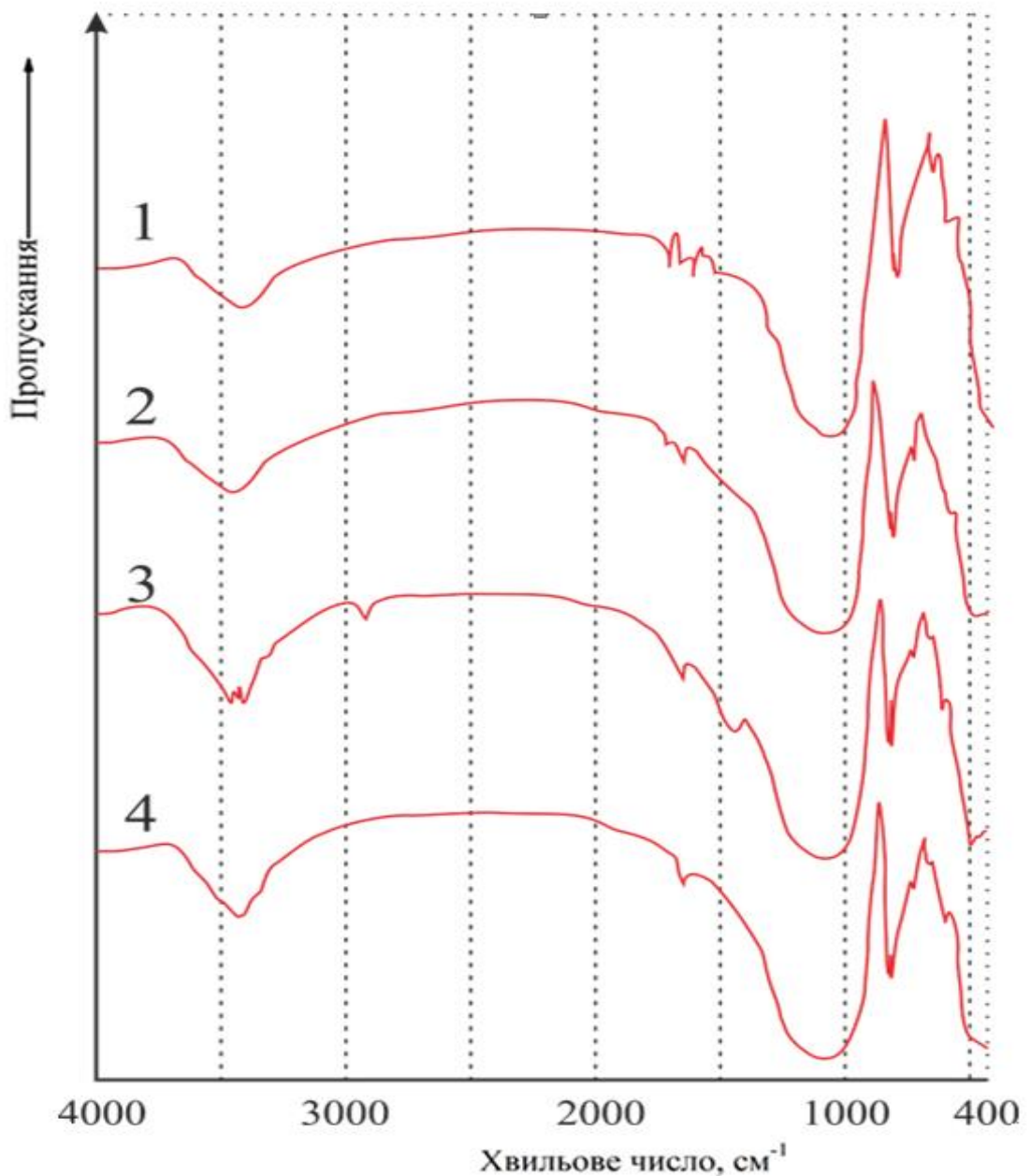


Рис. 5.21. ІЧ спектри проб пористої кераміки при випалі на 900 °С:
1 – Л; 2 – s; 3 – s3; 4 – p

Зміщення для смуги ν Si-O-Al не спостерігається, а зменшення відношення інтенсивностей досягає при 10 мас.% скопу 1,12 при збільшенні її півширини до 125 см^{-1} . Тобто кількісні зміни спектральних характеристик структуроутворюючих зв'язків найбільш відчутні при збільшенні концентрації добавки.

Таблиця 5.11

Параметри характеристичних смуг поглинання на ІЧ-спектрі зв'язків Si-O-Si ($1037\text{-}1063 \text{ см}^{-1}$), Si-O-Al (775 см^{-1}), груп ОН ($3650\text{-}3868 \text{ см}^{-1}$), адсорбованої води ($3437\text{-}3448 \text{ см}^{-1}$) і С-Н ($2919\text{-}2975 \text{ см}^{-1}$) кераміки на основі лубенського шамоту і скопу після випалу на $900 \text{ }^\circ\text{C}$

Максимум смуги поглинання, см^{-1}	Відношення інтенсивностей I_0/I	Півширина смуги поглинання, $\Delta\nu_{1/2}$, см^{-1}
Лубенський шамот + 5 мас.% скопу		
1063	58,0	-
775	2,33	-
3868	0,11	-
3448	0,58	-
2919	0,18	-
Лубенський шамот + 10 мас.% скопу		
1037	20,0	762,5
775	1,83	125,0
3650	0,11	-
3437	0,45	137,5
2975	0,13	-

Аналогічна картина спостерігається і при аналізі складових поверхневого шару пористої кераміки (ОН, H_2O , СН). Особливо в частині зміни міцності їх зв'язку зі субстратом (для гідроксильних груп зміщення максимуму смуги поглинання в низькочастотну частину спектру досягає 175 см^{-1} , а зв'язків СН у високочастотну – 56 см^{-1} . Остання змінюється менш

відчутно при введенні 5 мас.% скопу при дещо вищому вмісті вказаних інгредієнтів. Серед відмічених сполук найширший спектр має адсорбована вода ($\Delta v_{1/2}$ смуг поглинання при 3437 см^{-1} складає $137,5 \text{ см}^{-1}$).

Введення скопу в масу на основі часівоярського шамоту (табл. 5.12) до 10 мас.% після тривалого випалу на максимальну температуру $900 \text{ }^\circ\text{C}$ забезпечує зростання водопоглинання від 11,4 до 13,4 мас.% або в 1,2 рази, загальної пористості від 26,72 до 29,43 % або в 1,1 рази, а відкритої від 21,89 до 25,00 % або в 1,1 рази (рис. 5.22). При цьому питома частка відкритих пор зростає від 81,9 до 85,2 %.

Таблиця 5.12

Склади мас на основі системи часівоярський шамот - скоп

Код проби	Вміст наповнювача по фракціям (мм), %					Вміст скопа, мас. %
	3-2	2-1	1-0,5	0,5-0,2	< 0,2	
Ч1	10	20	25	25	20	-
sch	10	20	25	25	15	5
sch3	10	20	25	25	10	10

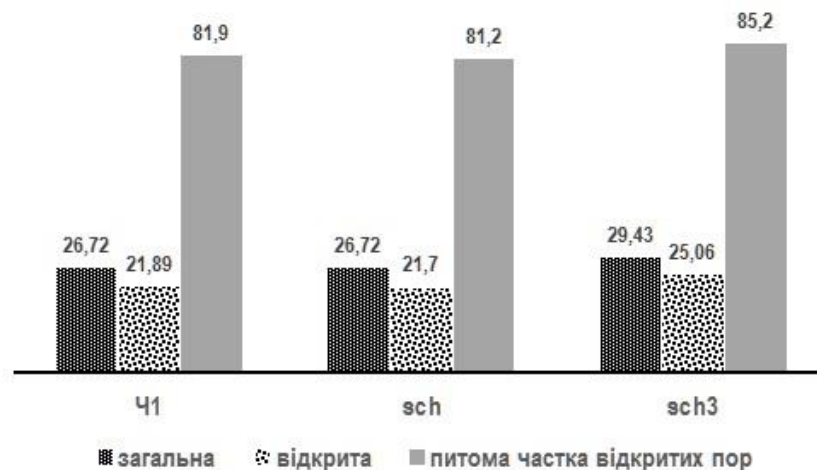


Рис. 5.22. Пористість кераміки на основі часівоярського шамоту з добавкою скопу після випалу на $900 \text{ }^\circ\text{C}$

Після швидкісного випалу на максимальну температуру $1125 \text{ }^\circ\text{C}$ спостерігається зростання водопоглинання від 10,6 до 12,1 мас.%, зменшення

загальної пористості від 30,29 до 28,62 % та збільшення відкритої від 20,31 до 22,63 % або в 1,1 раз (табл. 5.13). Проте при цьому питома частка відкритих пор збільшується від 67,1 до 79,1 %.

Таблиця 5.13

Характеристики пористої кераміки після швидкісного випалу на 1125 °С

Код проби	Водопоглинання, мас. %	Середня густина, г/см ³	Пористість, %		
			загальна	відкрита	питома частка відкритих пор, %
Ч1	10,6	1,91	30,29	20,31	67,1
sch	10,4	1,87	27,24	19,45	71,4
sch3	12,1	1,87	28,62	22,63	79,1

За даними рентгенофазового аналізу після випалу за однаковим режимом протягом 15 годин на максимальну температуру 900 °С пориста кераміка із маси на основі часівоярського шамоту з добавкою скопу за якісним складом кристалічних фаз аналогічна зразкам без скопу, проте відрізняються:

- більшим розвитком амортизованої складової (за площею дифузного гало);
- інтенсифікацією мулітоутворення (5,40; 3,40; 2,88; 1,52 Å);
- зменшенням кількості кристалічного кварцу (4,25; 3,35; 1,97; 1,54 Å) та крестобаліту (4,04 Å) (рис. 5.23).

Встановлено, що введення скопу (10 мас.%) суттєво впливає на властивості поверхні дисперсної кераміки. Особливо відчутно це проявляється в зменшенні розмірів останньої (до 5 м²/г) незалежно від виду змочуючої рідини. В той же час коефіцієнт фільтрації зростає на 1,5 (вода) – 0,6 (ксилол) · 10⁻⁶ см³·с/г (табл. 5.14).

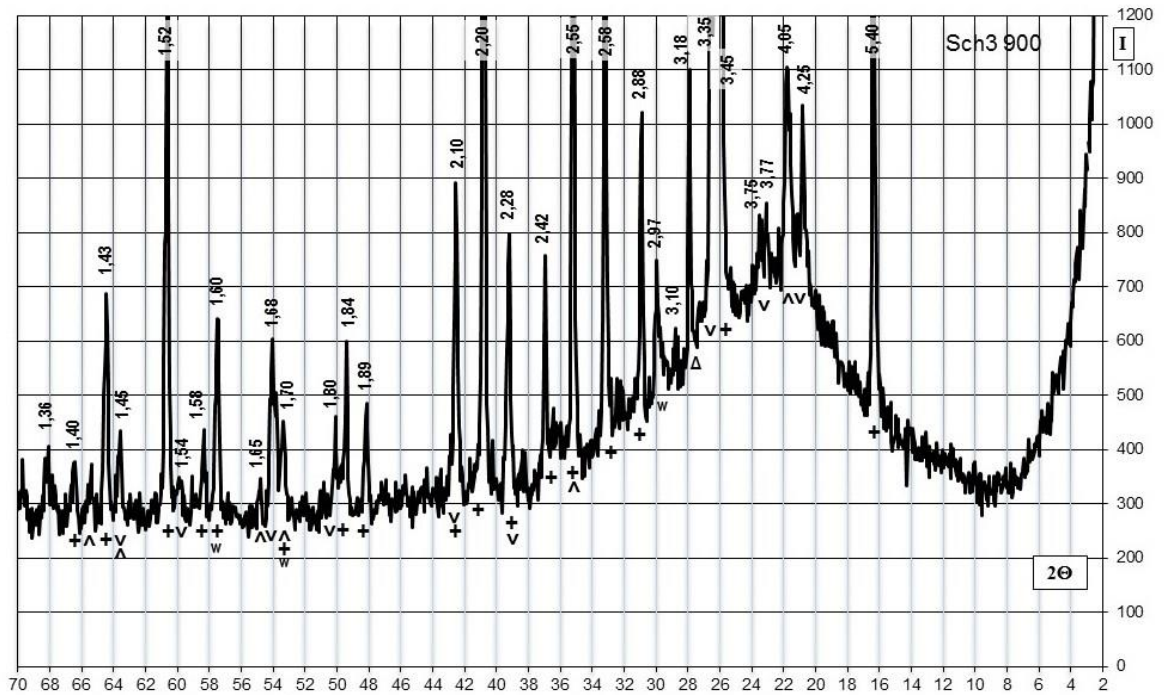


Рис. 5.23 Дифрактограма кераміки sch3 після випалу на 900 °С.

Позначення: + муліт, V кварц, ^ кристобаліт

Таблиця 5.14

Властивості поверхні кераміки на основі часівоярського шамоту і скопу після випалу на 900 °С

Код проби	Змочування при натіканні		Питома ефективна поверхня, м ² /г		Умовний tgδ
	Коефіцієнт фільтрації, К·10 ⁻⁶ см ³ ·с/г		вода	ксилол	
Ч1	<u>0,54</u> 3,20	<u>0,46</u> 3,80	8,2	7,4	0,023
sch3	<u>0,44</u> 4,70	<u>0,36</u> 4,40	3,0	2,4	0,022
pch3	<u>0,20</u> 4,20	<u>0,12</u> 4,90	3,2	1,5	0,012

Введення скопу в масу на основі цеоліту (табл. 5.15) (до 10 мас.%) після тривалого випалу на максимальну температуру 900 °С характеризується зростанням водопоглинання від 18,2 до 20,7 мас.% або в 1,1 раз, загальної

пористості від 33,20 до 34,15 %, відкритої від 30,76 до 33,53 % або в 1,1 раз (рис. 5.24). Із збільшенням вмісту скопу до 20 мас.% водопоглинання зростає до 24,6 мас.% або у 1,4 рази, загальна пористість - до 38,40 %, відкрита – до 37,88 % або у 1,2 рази. При цьому питома частка відкритих пор знаходиться на рівні 98,2 - 98,6 %.

Таблиця 5.15

Склади мас на основі системи цеоліт – скоп

Код проби	Вміст наповнювача по фракціям (мм), %					Вміст скопу, мас. %
	3-2	2-1	1-0,5	0,5-0,2	< 0,2	
Z	10	20	25	25	20	-
sz	10	20	25	25	15	5
s11	10	20	25	25	10	10
s9	10	20	25	25	-	20

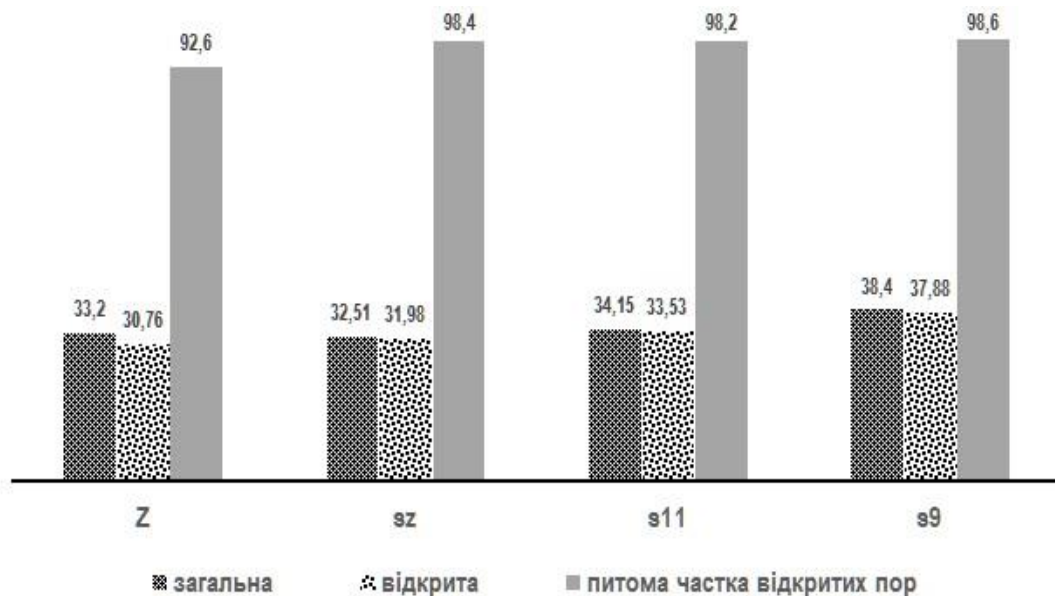


Рис. 5.24. Пористість кераміки на основі цеоліту з добавкою скопу після випалу на 900 °С

Добавки до 10 мас.% скопу після швидкісного випалу на максимальну температуру 1125 °С забезпечує зростання водопоглинання від 6,8 до

13,7 мас.% або в 2,0 рази, загальної пористості від 22,95 до 47,64 % або в 2,1 рази, а відкритої від 12,87 до 16,71 % або в 1,3 рази (табл. 5.16). Із збільшенням вмісту скопу до 20 мас. % водопоглинання зростає до 23,2 мас.% або у 3,4 рази, загальна пористість – до 57,44 % або у 2,5 рази, і відкрита – до 23,90 % або у 1,9 раз. Питома частка відкритих пор зменшується з 56,1 до 35,1 %.

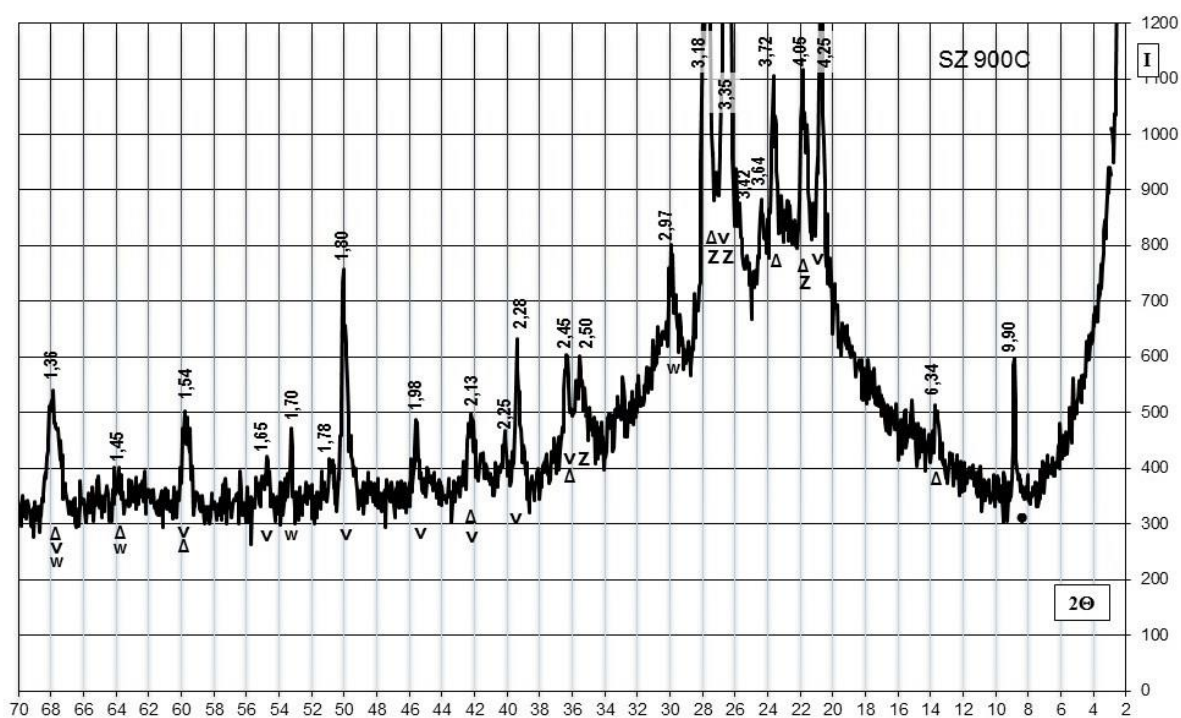
Таблиця 5.16

Характеристики пористої кераміки після швидкісного випалу на 1125 °С

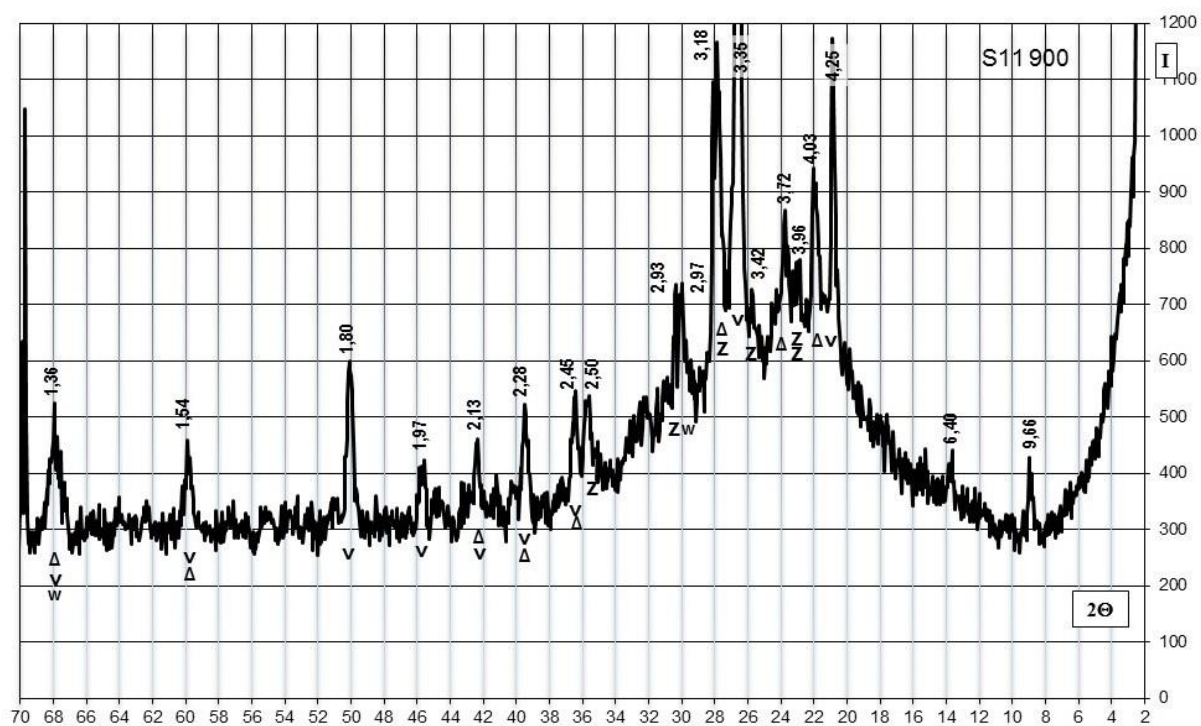
Код проби	Водопоглинання, мас. %	Середня густина, г/см ³	Пористість,%		
			загальна	відкрита	питома частка відкритих пор, %
Z	6,8	1,88	22,95	12,87	56,1
sz	11,6	1,46	39,92	16,94	42,4
s11	13,7	1,22	47,64	16,71	35,1
s9	23,2	1,03	57,44	23,90	41,6

Якісний склад кристалічних фаз пористої кераміки із маси на основі цеоліту після різних режимів випалу з добавкою скопу і без нього (рис. 5.25) аналогічні, проте відрізняються:

- розвитком кристалічної фази воластоніту (2,97 Å);
- більшим вмістом аморфізованої складової (за площею дифузного гало) та відповідно меншим кількісним її співвідношенням з кристалічними фазами.



(1)



(2)

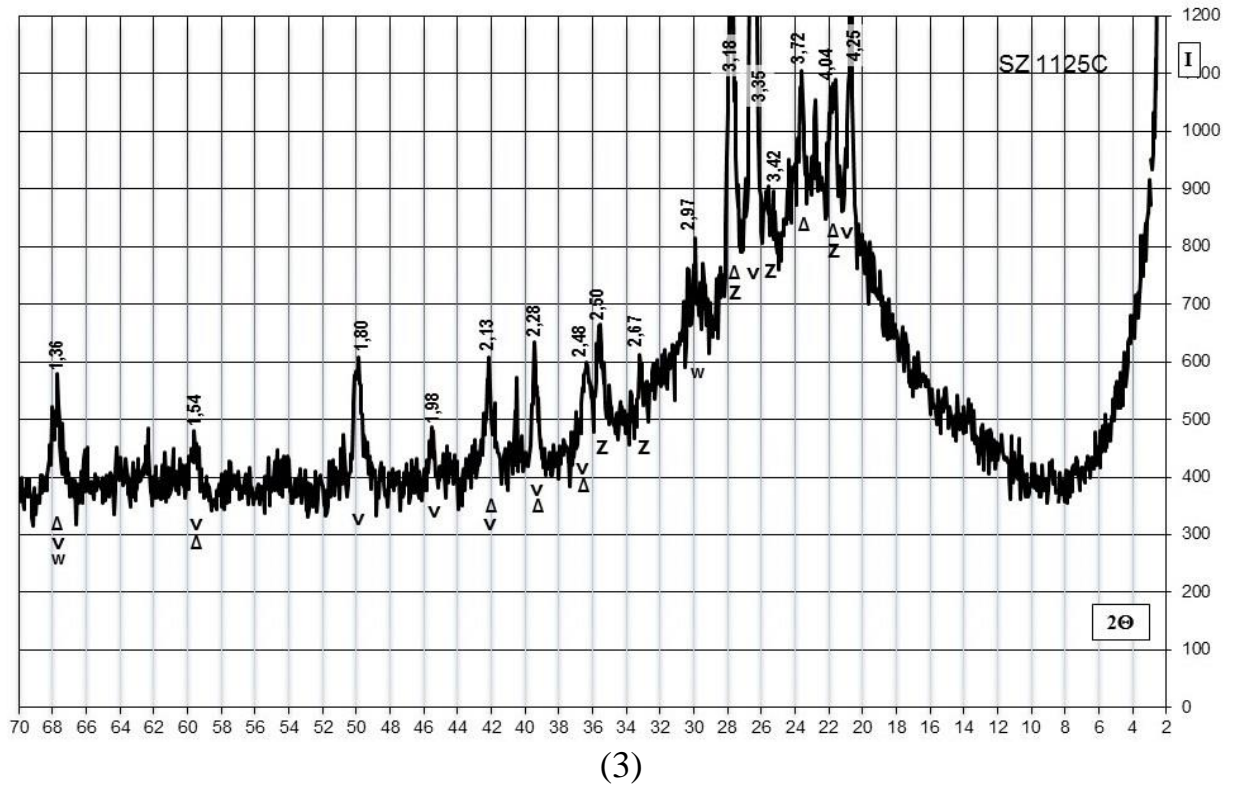


Рис. 5.25. Дифрактограми кераміки sz (1), s11 (2) після випалу на 900°C та s2 (3) після швидкісного випалу на 1125°C

Позначення: z клиноптилоліт, v кварц, • гідрослюда, Δ польовий шпат

Аналіз змін властивостей поверхні дисперсної кераміки на базі цеоліту та скопу показав (рис.5.26, табл. 5.17) однозначне погіршення змочуваності по воді і ксилолу (до рівня відповідно 0,34 та 0,27 при 10 мас.% скопу) та зниження питомої ефективної поверхні (3,4-2,2 $\text{m}^2/\text{г}$) проти 13,1-8,8 $\text{m}^2/\text{г}$ у цеолітової кераміки. Проте коефіцієнт фільтрації при вмісту скопу 10 мас.% зростає на $1,20-1,00 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{с}/\text{г}$. Умовний $\text{tg } \delta$ при цьому зменшується від 0,029 до 0,019.

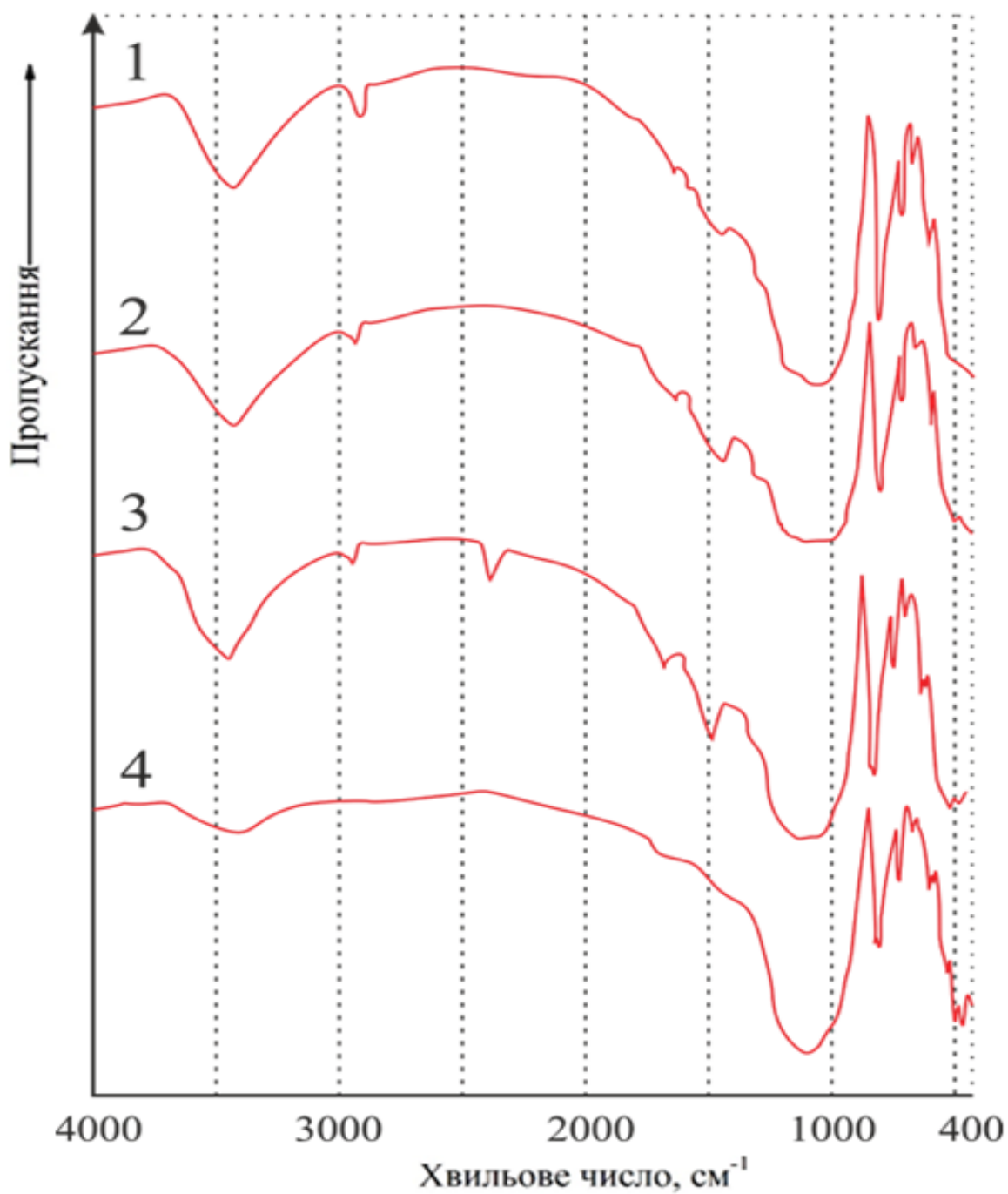


Рис. 5.26. ІЧ спектри проб пористої кераміки при випалі на 900 °С:
1 – Z; 2 – sz; 3 – s11; 3 – pz

Таблиця 5.17

Властивості поверхні кераміки на основі цеоліту та скопу після випалу на 900 °С

Код проби	Змочування при натіканні		Питома ефективна поверхня, м ² /г		Умовний tgδ
	Коефіцієнт фільтрації, К·10 ⁻⁶ см ³ ·с/г		вода	ксилол	
	вода	ксилол			
Z	<u>0,78</u>	<u>0,40</u>	13,1	8,8	0,029
	2,70	2,30			
s11	<u>0,44</u>	<u>0,34</u>	10,4	8,2	0,022
	1,70	2,40			
p11	<u>0,34</u>	<u>0,27</u>	3,4	2,2	0,019
	3,90	3,30			

Введення скопу в масу на основі відсівів граніту (табл. 5.18) до 10 мас.% після тривалого випалу збільшує водопоглинання від 9,4 до 12,9 мас.% і загальну пористість від 19,77 до 28,62 % або в 1,4 рази, а відкриту від 19,46 до 24,77 % або в 1,3 рази (рис. 5.27). Питома частка відкритих пор при цьому зменшується з 98,4 до 86,1 %.

Таблиця 5.18

Склади мас на основі системи граніт - скоп

Код проби	Вміст наповнювача по фракціям (мм), %					Вміст скопу, мас.%
	3-2	2-1	1-0,5	0,5-0,2	< 0,2	
Г	10	20	25	25	20	-
sgr	10	20	25	25	15	5
sgr11	10	20	25	25	10	10

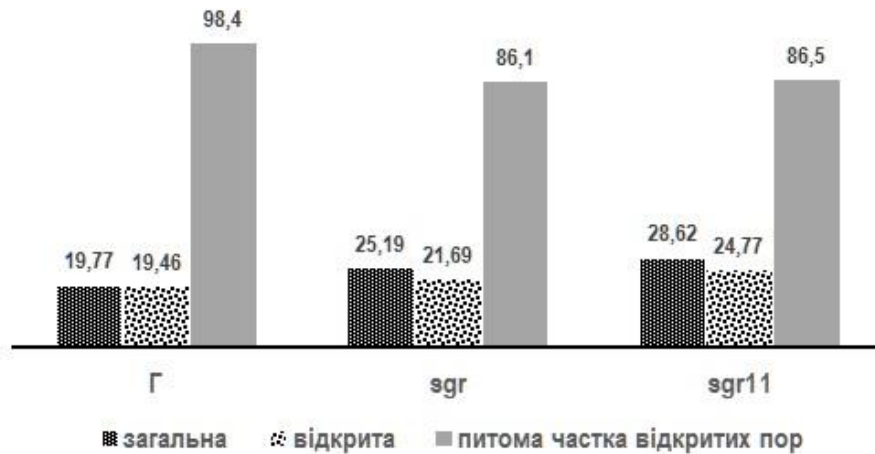


Рис. 5.27. Пористість кераміки на основі відсівів граніту з добавкою скопу після випалу на 900 °С

Спостерігається зростання водопоглинання від 12,0 до 16,6 мас.% або в 1,4 рази, загальної пористості від 31,00 до 36,15 % або в 1,2 рази, та відкритої від 21,40 до 27,56 % або в 1,3 рази після швидкісного випалу на максимальну температуру 1125 °С (табл. 5.19). Проте при цьому питома частка відкритих пор збільшується з 69,0 до 76,2 %.

Таблиця 5.19

Характеристики пористої кераміки після швидкісного випалу на 1125 °С

Код проби	Водопоглинання, мас. %	Середня густина, г/см ³	Пористість,%		
			загальна	відкрита	питома частка відкритих пор
Г	12,0	1,78	31,00	21,40	69,0
sgr	15,2	1,68	34,63	25,54	73,8
sgr11	16,6	1,66	36,15	27,56	76,2

Якісний склад кристалічних фаз пористої кераміки із маси на основі відсівів граніту з добавкою скопу аналогічний зразкам без скопу, проте відрізняються за площею дифузного гало більшим розвитком аморфізованої складової та відповідно меншим кількісним її співвідношенням з кристалічними фазами (рис. 5.28).

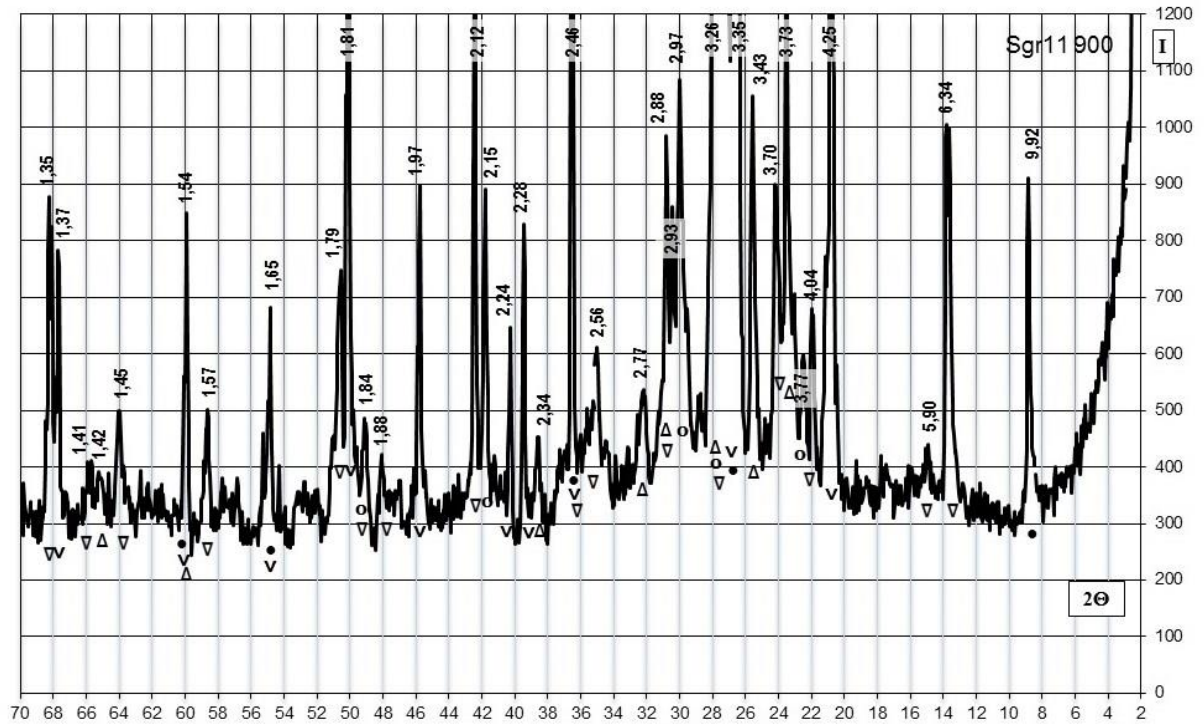


Рис. 5.28. Дифрактограма кераміки sgr11 після випалу на 900 °С.
Позначення: ∇ кварц, \bullet гідрослюда, Δ польовий шпат

Встановлено стосовно дисперсної кераміки в системі граніт-лузга наявність зменшення значень $\text{tg } \delta$ і питомої ефективної поверхні (відповідно на 0,09 та 1,0-1,4 $\text{м}^2/\text{г}$) та неоднозначна зміна змочуваності по воді і ксилолу в інтервалі концентрації останнього 5-10 мас.%. Коефіцієнт фільтрації при цьому однозначно зростає відповідно на $3,10\text{-}0,8 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{с}/\text{г}$ (табл. 5.20).

Таблиця 5.20

Властивості поверхні дисперсної кераміки на основі систем граніту із скопом та лузга після випалу на 900 °С

Код проби	Змочування при натіканні Коефіцієнт фільтрації, $K \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{с}/\text{г}$		Питома ефективна поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$		Умовний $\text{tg } \delta$
	вода	ксилол	вода	ксилол	
Г	<u>0,49</u> 2,10	<u>0,33</u> 3,70	4,0	2,9	0,026
sgr11	<u>0,55</u> 4,40	<u>0,46</u> 4,10	3,6	2,7	0,025
pgr11	<u>0,44</u> 5,20	<u>0,32</u> 4,50	2,6	1,9	0,017

5.3 Застосування відходів виробництва рису для виготовлення пористої кераміки

Отримані результати тестувань показали ефективність застосування рисової лузги як пороутворюючої добавки в маси для виготовлення пористої кераміки. Так, при введенні її 5 мас.% в масу на основі лубенського шамоту (табл. 5.21) (тривалий випал на 900 °С) із спостерігається зростання водопоглинання від 19,1 до 29,8 мас.% або в 1,6 раз, загальної пористості від 33,96 до 47,19 % або в 1,4 рази, і відкритої від 33,42 до 42,02 % або в 1,25 рази (рис. 5.29). Питома частка відкритих пор при цьому зменшується з 98,4 до 89,0 %.

Таблиця 5.21

Склади мас на основі системи лубенський шамот – рисова лузга

Код проби	Вміст наповнювача по фракціям (мм), %					Вміст лузги, мас.%
	3-2	2-1	1-0,5	0,5-0,2	< 0,2	
Л	10	20	25	25	20	-
р	10	20	25	25	15	5
р3	10	20	25	25	10	10
р1	10	20	25	25	-	20

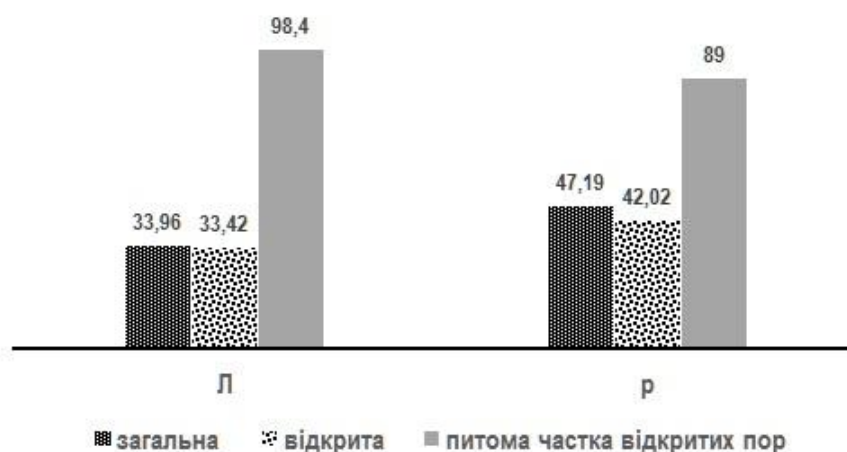


Рис. 5.29. Пористість кераміки на основі лубенського шамоту з добавкою лузги після випалу на 900 °С

При введенні 5 мас.% рисової лузги відмічено зростання водопоглинання кераміки від 9,2 до 20,2 мас.% або в 2,2 рази, загальної пористості від 19,28 до 39,92 % або в 2,1 рази, і відкритої від 18,42 до 31,92 % або в 1,7 рази після швидкісного випалу на максимальну температуру 1125 °С. Із збільшенням вмісту лузги до 10 мас.% водопоглинання зростає до 25,6 мас.% або у 2,8 рази, загальна пористість – до 43,30 % або у 2,2 рази, відкрита – до 37,89 % або у 2,1 рази. Питома частка відкритих пор зменшується на 15,5 % (табл. 5.22).

Таблиця 5.22

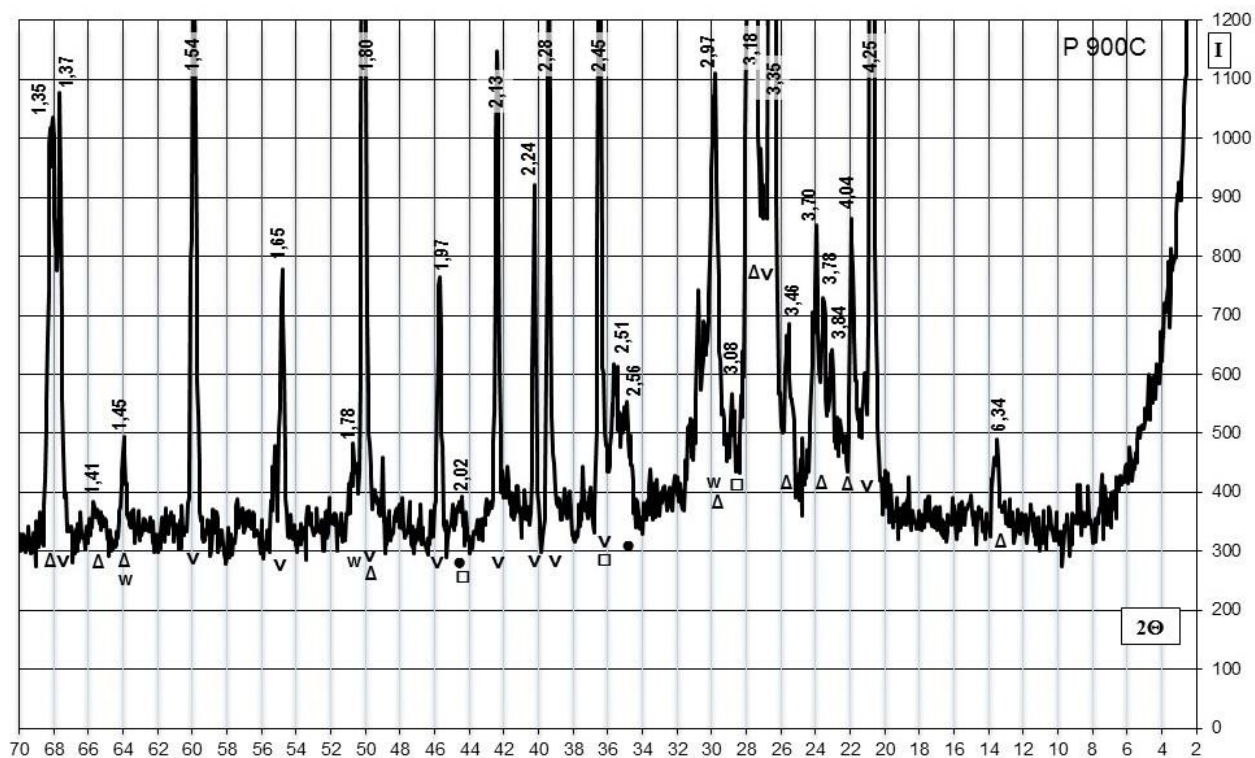
Характеристики пористої кераміки після швидкісного випалу на 1125 °С

Код проби	Водопоглинання, мас. %	Середня густина, г/см ³	Пористість, %		
			загальна	відкрита	питома частка відкритих пор
Л	9,2	2,01	19,28	18,42	95,5
р	20,2	1,58	39,92	31,92	80,0
р3	25,6	1,48	43,30	37,89	87,3
р1	64,8	0,74	68,10	47,95	70,4

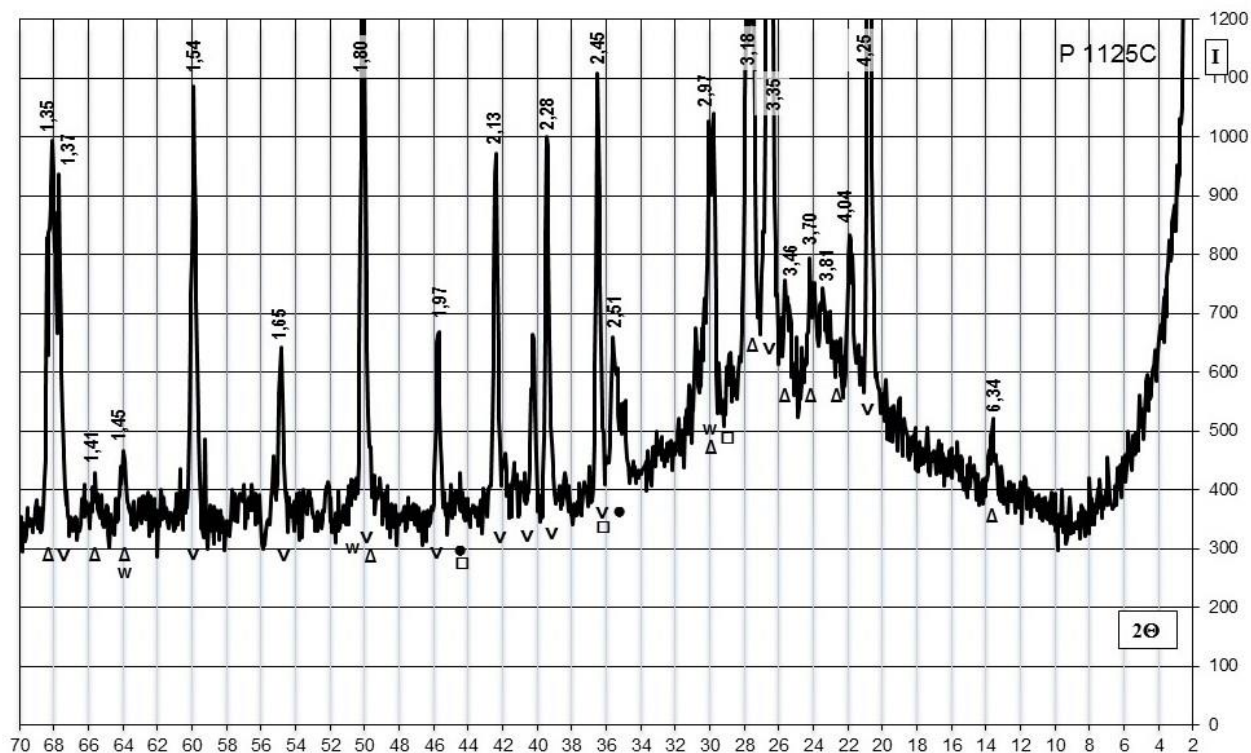
Подальше збільшенні вмісту лузги до 20 мас.% призводить до зростання водопоглинання до 64,8 мас.% або у 7,0 раз, загальної пористості - до 68,10 % або у 3,5 рази, і відкритої – до 47,95 % або у 2,6 рази. Проте при цьому різко зменшуються середня густина та механічна міцність.

За даними рентгенофазового аналізу після випалу (15 годин, max. t=900 °С) пориста кераміка із маси на основі лубенського шамоту з добавкою рисової лузги (рис. 5.30) за якісним складом кристалічних фаз (квращ, польовий шпат, гематит, геленіт, воластоніт) аналогічна бездобавочній, проте відрізняються за площею дифузного гало більшим розвитком аморфізованої складової та відповідно меншим кількісним співвідношенням останньої та кристалічних фаз. В найбільшому ступені

вказані відмінності проявляються після випалу за швидкісним режимом на 1125 °С.



(1)



(2)

Рис. 5.30. Дифрактограми кераміки *p* після випалу на 900 °С (1) і швидкісного на 1125 °С (2).

Позначення: ∇ кварц, Δ польовий шпат, • гематит, □ геленіт, w волластонит

Кераміка на основі лубенського шамоту з добавкою 5 мас.% рисової лузги має капілярну пористість із діаметром пор 5-10 та 15-25 мкм, яка за генезисом являється вторинною, що пов'язана із процесами випалу глинистої сировини на шамот і вихідної поліфракційної системи шамот – рисова лузга – рідке скло. За морфологічними ознаками вона міжзернова, що визначається просторовим співвідношенням частинок і агломератів наповнювача (рис. 5.31).

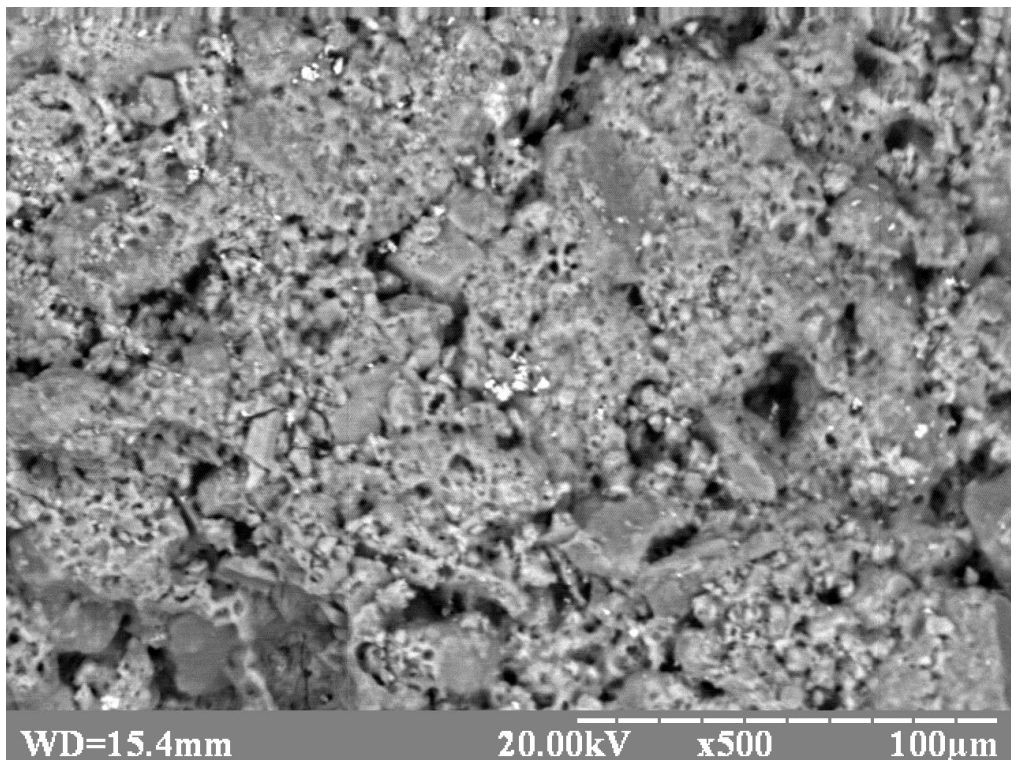


Рис. 5.31. Мікроструктура пористої кераміки р

Встановлено, що введення рисової лузги (5 мас.%) в склад кераміки на базі лубенського шамоту погіршує змочуваність її дисперсій до рівня 0,39 (вода) – 0,32 (ксилол), зменшує ефективну питому поверхню (особливо по ксилолу – до 2,3 м²/г). Одночасно відмічено збільшення tg δ та коефіцієнтів фільтрації (до 3,4 рази) (табл. 5.23).

Кількісний ІЧ-спектральний аналіз кераміку складу Р показав суттєве зниження кількості зв'язків Si-O-Si та Si-O-Al (відношення I₀/I зменшується відповідно на 53 та 1,18 на фоні 80 та 2,95 у вихідного шамоту). Положення

максимуму характеристичних смуг поглинання та величина їх півширини змінюється несуттєво (див.рис. 5.21).

Таблиця 5.23

Властивості поверхні дисперсної кераміки на основі системи лубенський шамот – рисова лузга після випалу на 900 °С

Код проби	Змочування при натіканні Коефіцієнт фільтрації, $K \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{с} / \text{г}$		Питома ефективна поверхня, $\text{м}^2 / \text{г}$		Умовний $\text{tg} \delta$
	вода	ксилол	вода	ксилол	
Л	<u>0,53</u> 1,20	<u>0,46</u> 1,10	10,8	10,1	0,019
р	<u>0,39</u> 3,20	<u>0,32</u> 3,70	7,1	2,3	0,023

В частині змін складу поверхневого шару кераміки уваги заслуговує поява нових смуг поглинання гідроксильних груп при 3975 та 3725 см^{-1} при незначних відмінностях в положеннях максимумів та інтенсивностей останніх і зв'язків С-Н. Зміщення смуги поглинання адсорбованої води при 3400 см^{-1} в бік менших частот сягає 56 см^{-1} практично при однакових її кількостях та незначному зростанню півширини (до 50 см^{-1}). Тобто, можливо допустити, що висока пористість кераміки складу р в поєднанні з незначною ефективною питоною поверхнею (особливо по ксилолу) та відчутними змінами спектральних характеристик структуроутворюючих зв'язків і адсорбованої води сприяють покращенню фільтраційних характеристик її дисперсій.

Введення рисової лузги (до 10 мас.%) в масу на основі часівоярського шамоту (табл. 5.24) характеризується зростанням водопоглинання від 11,4 до 38,5 мас.% або в 3,4 рази, загальної пористості від 26,72 до 53,08 % (в 2,0 рази), і відкритої пористості від 21,89 до 46,97 % (в 2,1 рази) (рис. 5.32). Питома частка відкритих пор зростає на 6,6 %.

Таблиця 5.24

Склади мас на основі системи шамот Ч1 – рисова лузга

Код проби	Вміст наповнювача по фракціям (мм), мас. %					Вміст лузги, мас. %
	3-2	2-1	1-0,5	0,5-0,2	< 0,2	
Ч1	10	20	25	25	20	-
pch	10	20	25	25	15	5
pch3	10	20	25	25	10	10

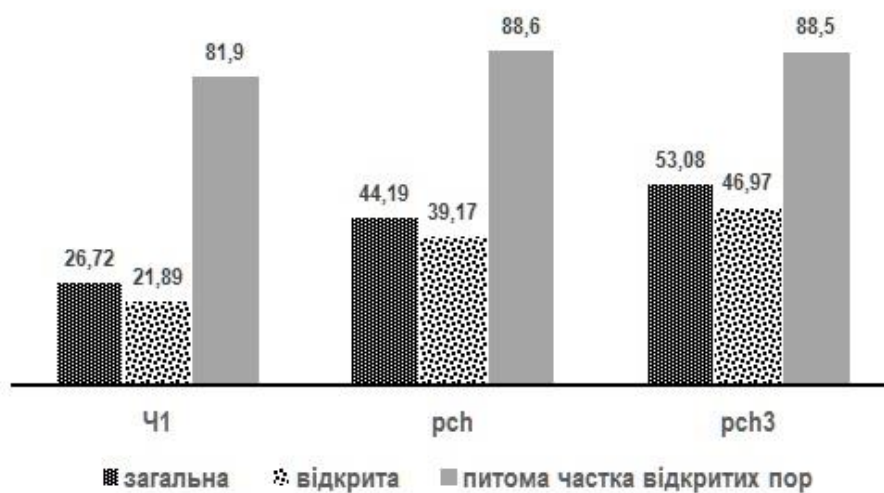


Рис. 5.32. Пористість кераміки на основі часівоярського шамоту з добавкою лузги після випалу на 900 °С

Швидкісний випал ($t_{\max} = 1125$ °С) дає зростання водопоглинання від 10,6 до 37,1 мас. % або в 3,5 раз, загальної пористості до 50,58 % або в 1,7 рази, і відкритої в 2,3 рази (табл. 5.25). При збільшенні питомої частки відкритих пор від 67,1 до 93,1 %.

Таблиця 5.25

Характеристики пористої кераміки після швидкісного випалу на 1125 °С

Код проби	Водопоглинання, мас. %	Середня густина, г/см ³	Пористість, %		
			загальна	відкрита	питома частка відкритих пор
Ч1	10,6	1,91	30,29	20,31	67,1
pch	27,2	1,44	43,53	39,17	90,0
pch3	37,1	1,27	50,58	47,11	93,1

За якісним складом пористої кераміки із маси на основі часівоярського шамоту з добавкою рисової лузги і без кристалічної фази аналогічні зразкам, проте відрізняються:

- більшим розвитком амортизованої складової (за площею дифузного гало);
- інтенсифікацією мулітоутворення (5,40; 3,40; 2,88; 1,52 Å);
- зменшенням кількості кристалічного кварцу (4,25; 3,35; 1,97; 1,54 Å) (рис. 5.33).

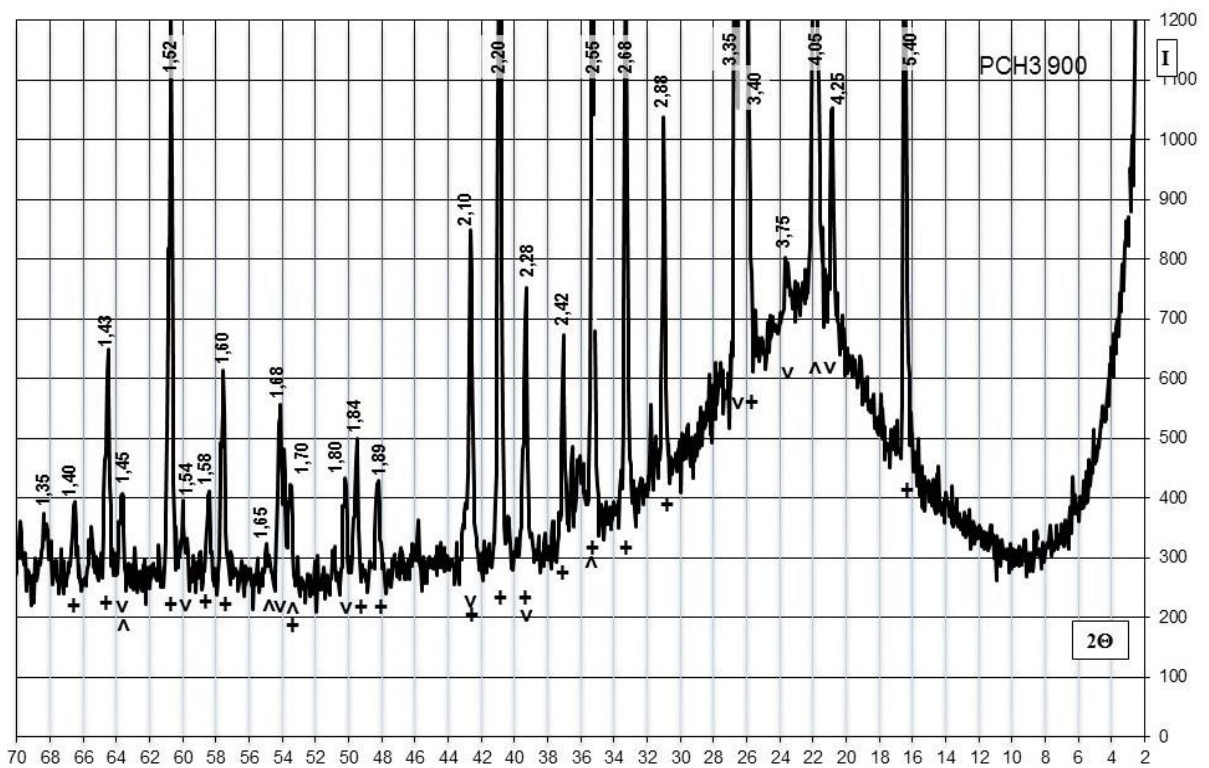


Рис. 5.33. Дифрактограма кераміки rch3 після випалу на 900 °С.
Позначення: + муліт, ∇ кварц, ∧ кристобаліт

Виявлено погіршення змочуваності кераміки rch3 при натіканні по воді 0,20 проти 0,54, і ксилолу 0,12 проти 0,46 та зменшення питомої ефективної поверхні відповідно 3,2 проти 8,2 м²/г, та 1,5 проти 7,4 м²/г. Однак коефіцієнт фільтрації збільшується по воді з 3,20 до 4,20·10⁻⁶ см³·с/г, і від 3,80 до 4,90·10⁻⁶ см³·с/г.

Введення рисової лузги (10 мас.%) в масу на основі цеоліту (табл. 5.26) після тривалого випалу на максимальну температуру 900 °С супроводжується зростанням водопоглинання в 1,6 раз, загальної пористості в 1,4 рази, і відкритої в 1,3 рази (рис. 5.34). Питома частка відкритих пор зменшується з 92,6 до 89,0 %.

Таблиця 5.26

Склади мас на основі системи цеоліт – рисова лузга

Код проби	Вміст наповнювача по фракціям (мм), %					Вміст лузги, мас. %
	3-2	2-1	1-0,5	0,5-0,2	< 0,2	
Z	10	20	25	25	20	-
pz	10	20	25	25	15	5
p11	10	20	25	25	10	10

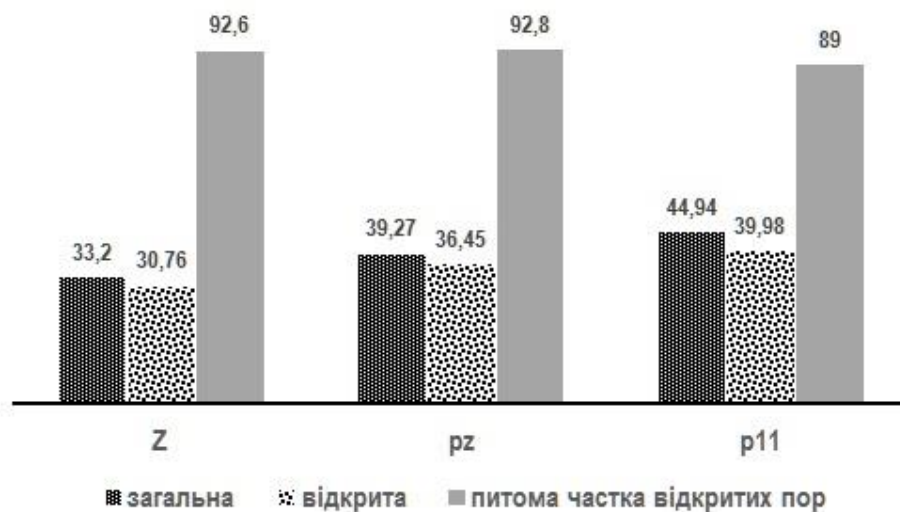


Рис. 5.34. Пористість кераміки на основі цеоліту з добавкою лузги після випалу на 900 °С

Кераміка pz має капілярну пористість із переважним діаметром пор 5-10 мкм та окремими з діаметром 10-20 мкм.

Генезис – первинний, що пов’язано із процесом природного утворення цеоліту, та вторинний, що сформувався при випалі вихідної поліфракційної системи цеоліт - рисова лузга - рідке скло. За морфологічними ознаками –

міжзерновою, що визначається просторовим співвідношенням частинок і агломератів наповнювача.

Збільшення концентрації до 10 мас.% змінює діаметр пор до 5-10 мкм та 15-30 мкм при аналогічних генезисі та морфологічних ознаках (рис. 5.35).

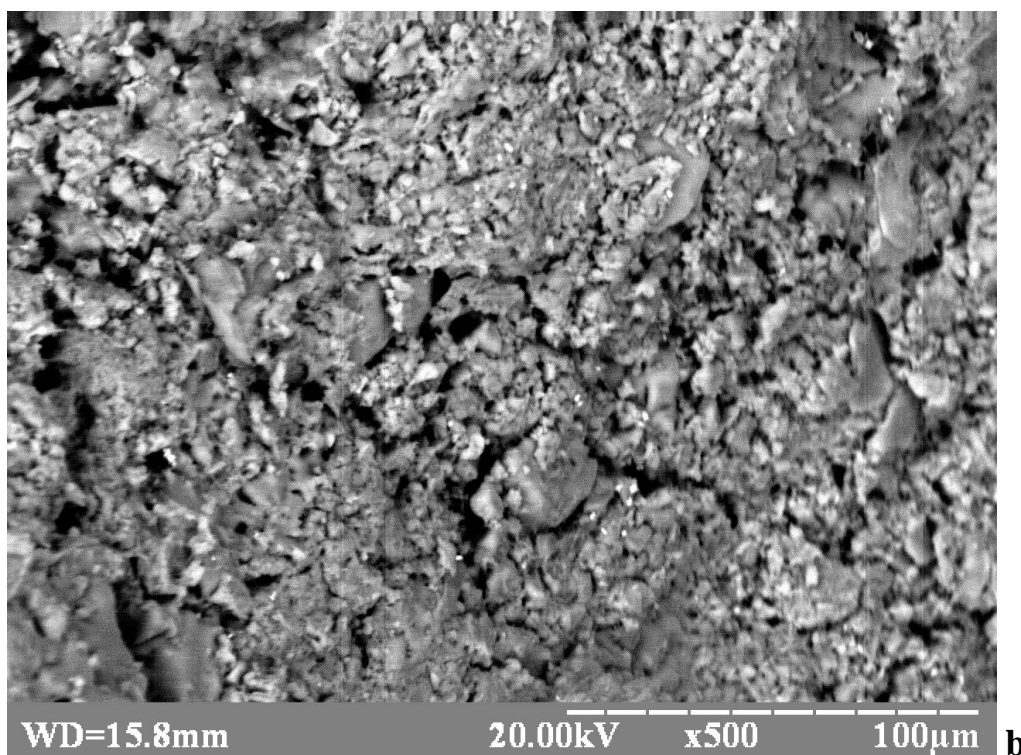
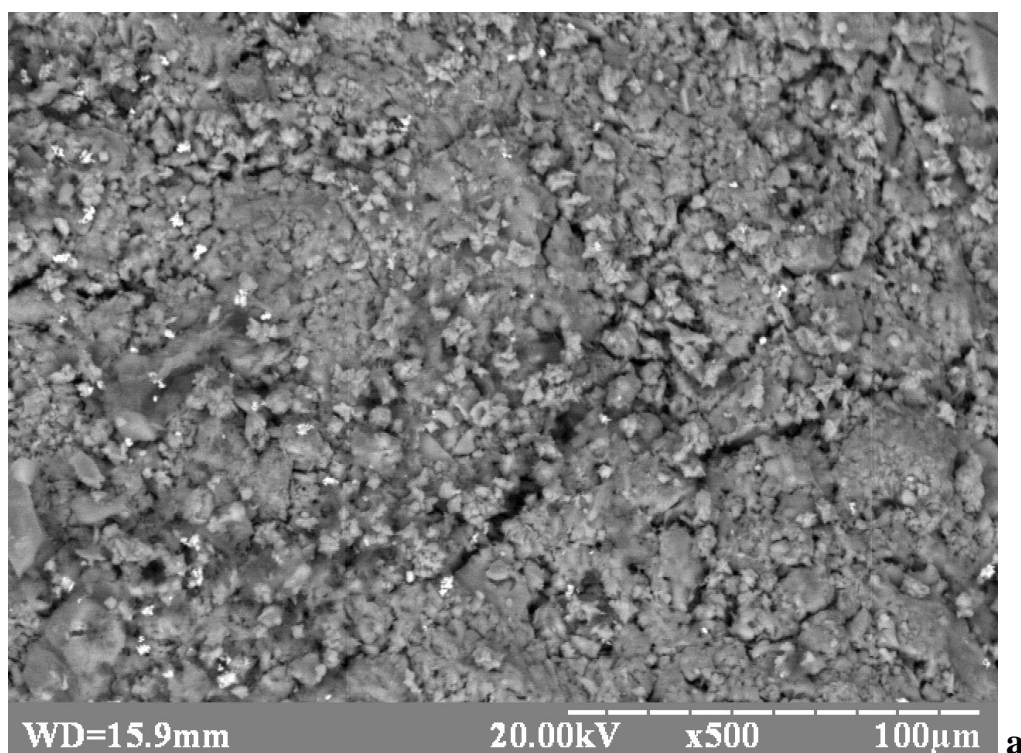


Рис. 5.35. Мікроструктура пористої кераміки pz (a) і p11 (b)

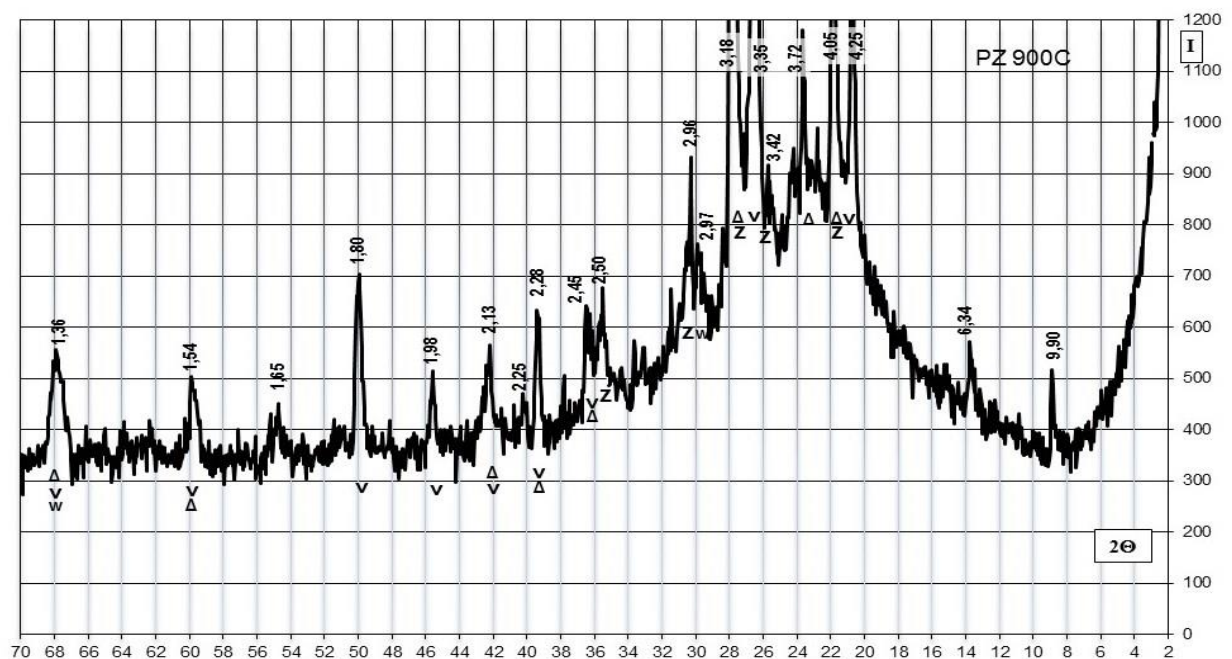
Швидкісний випал (1125 °С) із аналогічної маси забезпечує зростання водопоглинання в 3,7 рази, загальної пористості в 2,1 рази і відкритої від в 2,4 рази (табл. 5.27). При цьому питома частка відкритих пор збільшується на шість відсотків.

Таблиця 5.27

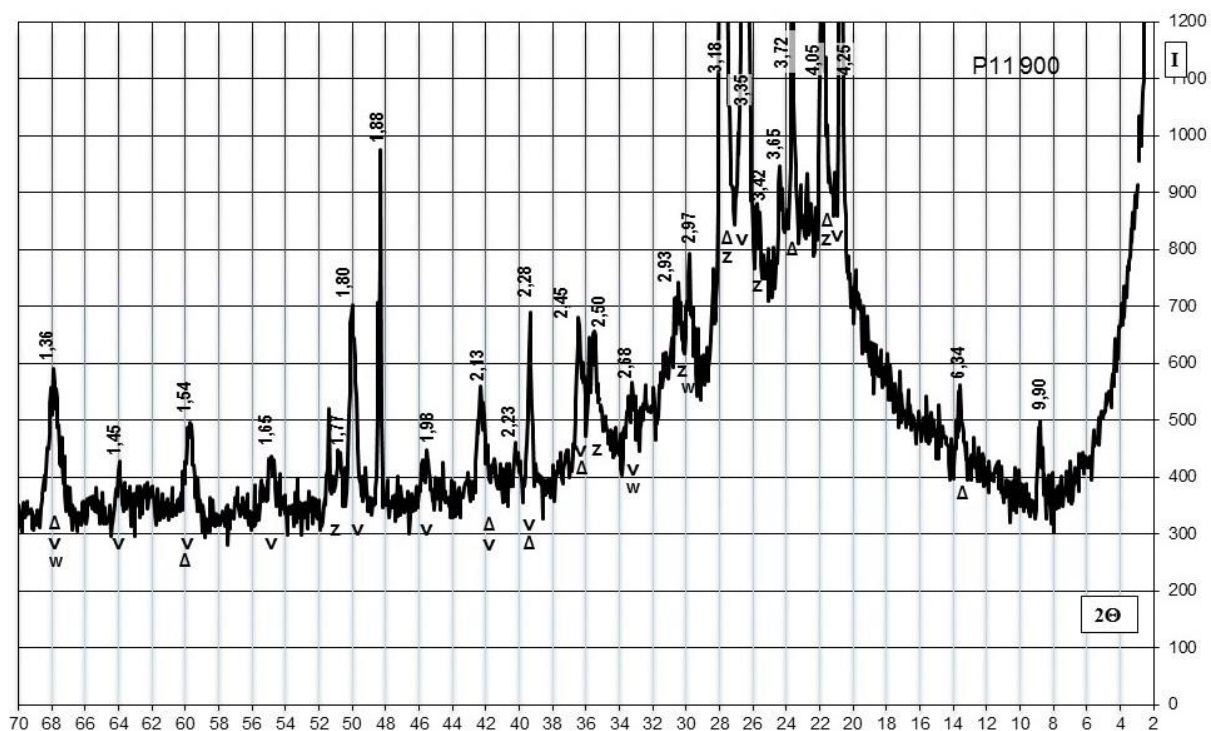
Характеристики пористої кераміки на основі цеоліту і лузги після швидкісного випалу на 1125 °С

Код проби	Водопоглинання, мас. %	Середня густина, г/см ³	Пористість, %		
			загальна	відкрита	питома частка відкритих пор
Z	6,8	1,88	22,95	12,87	56,1
pz	18,6	1,31	44,49	24,37	54,8
p11	25,1	1,21	48,94	30,37	62,1

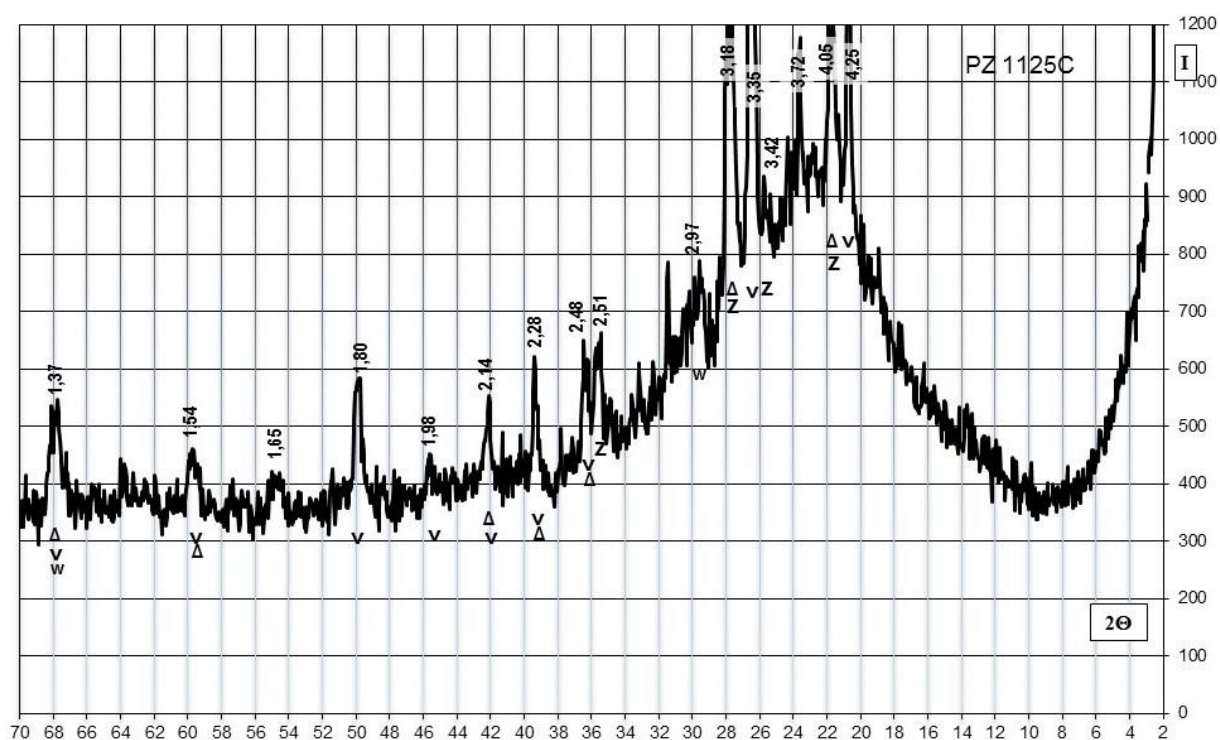
За якісним складом кристалічні фази пористої кераміки із маси на основі цеоліту з добавкою і без скопу (випал 15 годин на 900 °С та швидкісний на 1125 °С) практично однакові. Різниця полягає в площі дифузного гало, більшому розвитку аморфізованої складової та відповідно меншому кількісному співвідношенні фаз кристалічної та скловидної (рис. 5.36).



(1)



(2)



(3)

Рис. 5.36. Дифрактограми кераміки pz (1), p11 (2) після випалу на 900°C та pz (3) після швидкісного випалу на 1125°C
 Позначення: z клиноптилоліт, v кварц, • гідрослюда, Δ польовий шпат, w волластоніт

Введення лузги до складу цеолітової кераміки (випал на 900 °С) суттєво (до 3 разів) погіршує змочуваність при натіканні (особливо по воді) та зменшує питому ефективну поверхню (більше ніж в 4 рази по ксилолу). В той же час такі зміни властивостей поверхні дисперсних керамік pz і p11 сприяє збільшенню коефіцієнта фільтрації до 3,30-4,60 при $2,30-2,70 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{с} / \text{г}$ (табл. 5.28)

Таблиця 5.28

Властивості поверхні дисперсної кераміки на основі цеоліту та рисової лузги після випалу на 900 °С

Код проби	Змочування при натіканні		Питома ефективна поверхня, м ² /г		Умовний tgδ
	Коефіцієнт фільтрації, $K \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{с} / \text{г}$		вода	ксилол	
Z	$\frac{0,78}{2,70}$	$\frac{0,40}{2,30}$	13,1	8,8	0,029
pz	$\frac{0,25}{3,80}$	$\frac{0,16}{4,60}$	4,3	2,1	0,018
p11	$\frac{0,34}{3,90}$	$\frac{0,27}{3,30}$	3,4	2,2	0,0016

Рисова лузга в масі на основі відсівів граніту (до 10 мас.%) (табл. 5.29) після тривалого випалу на максимальну температуру 900 °С забезпечує зростання водопоглинання в 4,0 рази, загальної пористості в 2,6 рази, і відкритої в 2,5 рази (рис. 5.37). Питома частка відкритих пор зменшується на 7,1 %.

Таблиця 5.29

Склади мас на основі системи граніт – рисова лузга

Код проби	Вміст наповнювача по фракціям (мм), %					Вміст лузги, мас. %
	3-2	2-1	1-0,5	0,5-0,2	< 0,2	
Г	10	20	25	25	20	-
pgr	10	20	25	25	15	5
pgr11	10	20	25	25	10	10

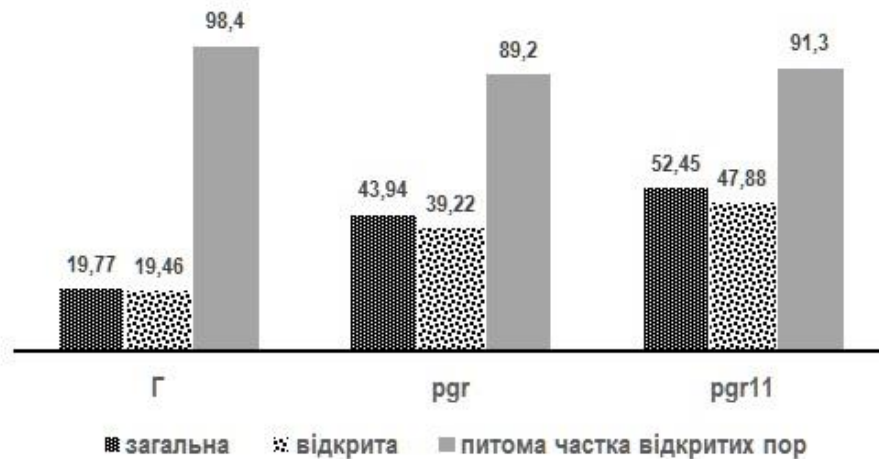


Рис. 5.37. Пористість кераміки на основі відсівів граніту з добавкою лузги після випалу на 900 °С

Швидкісний випал на максимальну температуру 1125 °С забезпечує зростання водопоглинання в 2,1 рази, загальної пористості в 1,4 раз, а відкритої в 1,8 раз (табл. 5.30). Питома частка відкритих пор на 20,6 % у випадку pgr11.

Таблиця 5.30

Характеристики пористої кераміки після швидкісного випалу на 1125 °С

Код проби	Водопоглинання, мас. %	Середня густина, г/см ³	Пористість, %		
			загальна	відкрита	питома частка відкритих пор
Г	12,0	1,78	31,00	21,40	69,0
pgr	19,6	1,58	38,04	30,97	81,4
pgr11	25,4	1,48	41,96	37,59	89,6

За даними рентгенофазового аналізу після випалу за однаковим режимом протягом 15 годин на максимальну температуру 900 °С зразки пористої кераміки із маси на основі відсівів граніту з добавкою рисової лузги (рис. 5.38). Якісний складом кристалічних фаз досліджуваних керамік (Г, pgr, pgr11) після випалу на 900 °С 15 годин не відрізняється. Проте більше розвинення аморфізованої складової та відповідно менше кількісне співвідношенням фаз кристалічної і скловидної.

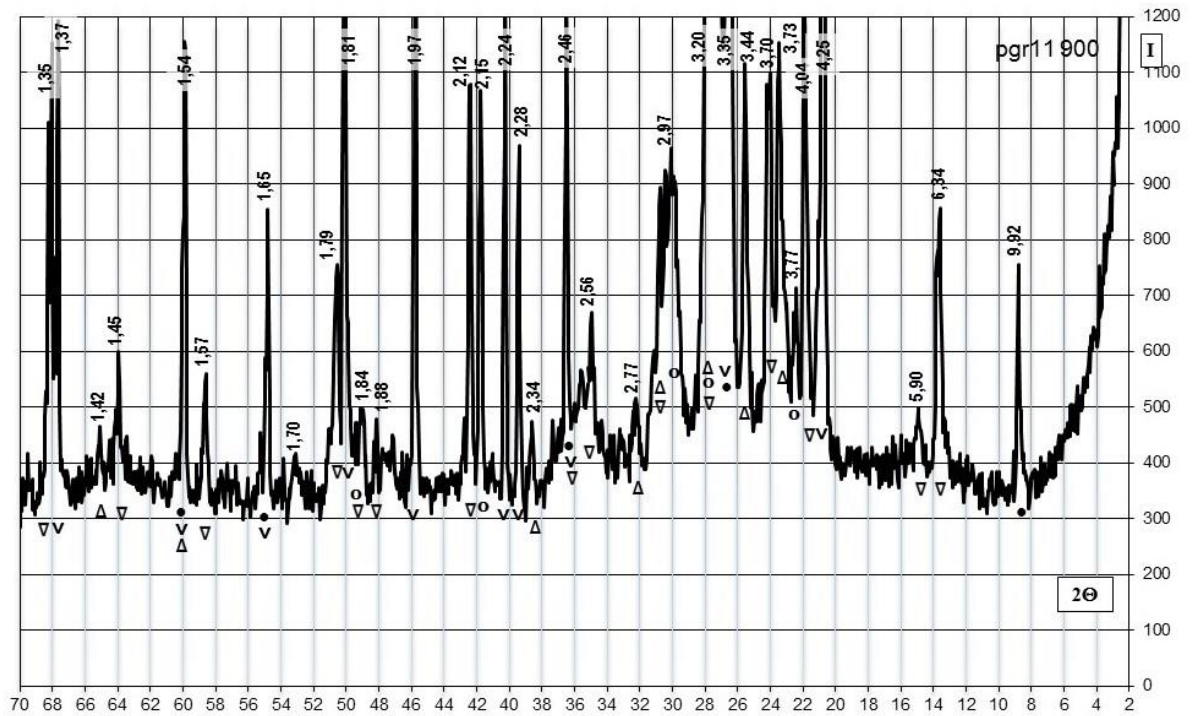


Рис. 5.38 Дифрактограма кераміки pgr11 після випалу на 900 °С.
Позначення: v кварц, • гідролюда, Δ польовий шпат

Отримані результати експериментів свідчать про вплив добавки рисової лузги на показників властивостей поверхні та ліофільності пористої кераміки на основі відсівів граніту.

Встановлено, що дисперсна кераміка pgr11 характеризується меншою змочуваністю при натіканні (до 0,06) та питомою ефективною поверхнею (по воді на 1,4 м²/г, і ксилолу на 1,0 м²/г. В той же час коефіцієнт фільтрації збільшується для води з 2,10 до 5,20·10⁻⁶ см³·с/г, а ксилолу з 3,70 до 4,50·10⁻⁶ см³·с/г.

5.4. Технологічні і конструктивні рішення в системах із застосуванням пористої кераміки

З метою регулювання розміру пор фільтруючої кераміки було запропоновано ангобування поверхні виробів як додатковий технологічний засіб [205].

Середня величина діаметра пор для різних видів кераміки лежить в межах від 50 мкм до 140 мкм, що є відносно великими величинами. В зв'язку з чим такі фільтруючі вироби не забезпечують тонкої та повної очистки. Це вимагає виготовлення фільтрів з меншими розмірами пор і достатньою механічною міцністю.

Використовувалась водна суспензія густиною 1,47-1,68 г/см³ при такому співвідношенні вхідних компонентів (мас.%): шамот 28-35; глинозем ГК 22-27; каолін Глуховецький 15-18; пісок Авдіївський 8-10; глина ВГО 15-22; крейда Райгородська (понад 100%) 15. Залишок на ситі 0056 – 0,1 мас.%.

Вироби, пористої кераміки мають середній діаметр пор $d=50-65$ мкм (1). Для зниження діаметра пор, виріб піддають ангобуванню шляхом його занурення в ангобну суспензію (2). Термін занурення може бути від 3 до 8 хвилин, в залежності від складу кераміки, розмірів пор – середніх діаметрів « d » і « d_1 » та висоти ангобного покриття « H » (рис. 5.39).

Покриття капілярних поверхонь проходить за рахунок підйому суспензії по капілярах на висоту "H" і "H₁" під дією міжмолекулярних сил на вільну поверхню рідини (суспензії), а також властивостей (ліофільності) стінок капілярів. Після закінчення ангобування вироби сушать і випалюють при температурі 950-1200 °С.

Мікроскопічний аналіз, заміри розмірів пор до і після випалу, а також проведені випробування підтвердили працездатність нового способу виготовлення виробів фільтруючої кераміки, його ефективність і високу надійність.

Дослідження показали, що структура ангобу є структурою з однорідними мікропорами, що створюють капілярні дії. Впровадження способу у виробництво дозволить розширити межі використання пористої кераміки, підвищити її міцність, якість та ефективність процесу фільтрації.

Конструктивні розробки стосуються використання пористої кераміки для виготовлення фільтрувальних пристроїв і систем, зокрема дискових

фільтрів для видалення нерозчинних і осадових частинок та різних домішок із рідини.

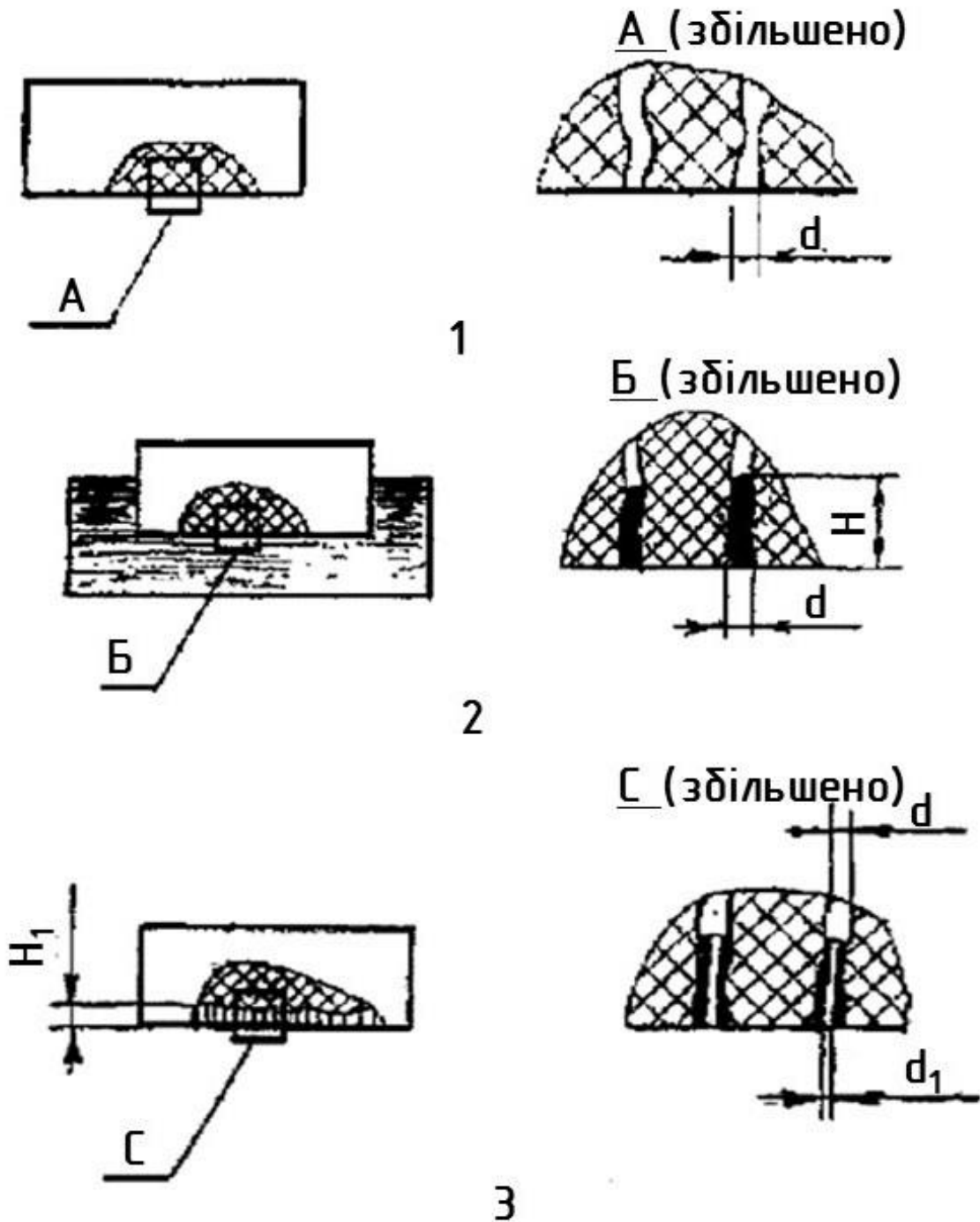


Рис. 5.39. Ангобування поверхні пористої кераміки:

- 1 - виріб із пористої кераміки та в збільшенні вузол А з порами $d = 50-140$ мкм; 2 - той же виріб, частково занурений в суспензію та в збільшенні вузол Б з порами, заповненими суспензією на висоту $H=10-12$ мм; 3 - той же виріб після випалу з порами $d=5-8$ мкм, покритими ангобом на висоту $H=8-10$ мм.

Дискові фільтри мають широку сферу застосування – їх використовують для:

- крапельного зрошення;
- очистки питної та технічної води;
- обробки рідин, що використовуються у промислових цілях;
- сільського господарства;
- попереднього очищення води перед іншими системами

водоочищення і підготовки води, наприклад, ультрафіолетовим знезараженням, пом'якшенням, видаленням заліза, зворотним осмосом тощо.

Крім того, дисковий фільтр може бути використаний для очищення води, що добувається зі свердловин, так як в такій рідині також міститься безліч механічних частинок і домішок.

Конструкція дискових фільтрів складається з одного або кількох дисків, що повинні мати високу зносостійкість, так як не піддаються впливу агресивних середовищ і стійкі до різних механічних пошкоджень.

Відома конструкція дискового фільтру, в якій фільтрувальні елементи виготовлені із тканин [211, 212]. Ці фільтри характеризуються обмеженим терміном експлуатації через відносно великі розміри пор, низьку механічну міцність та малу стійкості до хімічних реагентів.

Відомі також фільтрувальні елементи, виготовлені із шамотно-бентонітової двошарової кераміки у вигляді труб [213]. Зовнішній шар цих виробів – дрібнопористий, а внутрішній – основа (підложка) – крупнопористий. Такі фільтри з порами діаметром 25-30 мкм використовують, в основному, як водо-масловідокремлювачі.

В даній роботі було вирішено задачу створення нових конструкцій фільтрувальних елементів з пористої кераміки для дискових фільтрів [206-209]. Розроблена конструкція фільтрувального елемента дискового фільтру шляхом його виготовлення із пористої кераміки у вигляді кругового сектора, що включає тіло з фільтрувальними поверхнями і отвір для відводу фільтрату. При цьому в тілі передбачено виконання вертикальних та

горизонтальних пересічних, тупикових каналів з'єднаних з отвором відводу фільтрату, а розмірів відкритих пор тіла, в сполученні з каналами, мають бути збільшеними в напрямку виходу фільтрату та зменшеними до рівня мікропор в фільтрувальних поверхнях.

Виконання в тілі горизонтальних та вертикальних каналів в поєднанні з відкритими порами тіла, сприяє зменшенню опору при фільтрації та регенерації фільтрів.

Збільшення розмірів пор у напрямку виходу фільтрату та зменшених в фільтрувальних поверхнях в одному й тому ж тілі фільтрувального елемента, забезпечує дисковому фільтру підвищення продуктивності, скорочення часу регенерації та інші якісні технічні характеристики.

Запропонований фільтрувальний елемент для дискового фільтру виглядає так (рис. 5.40).

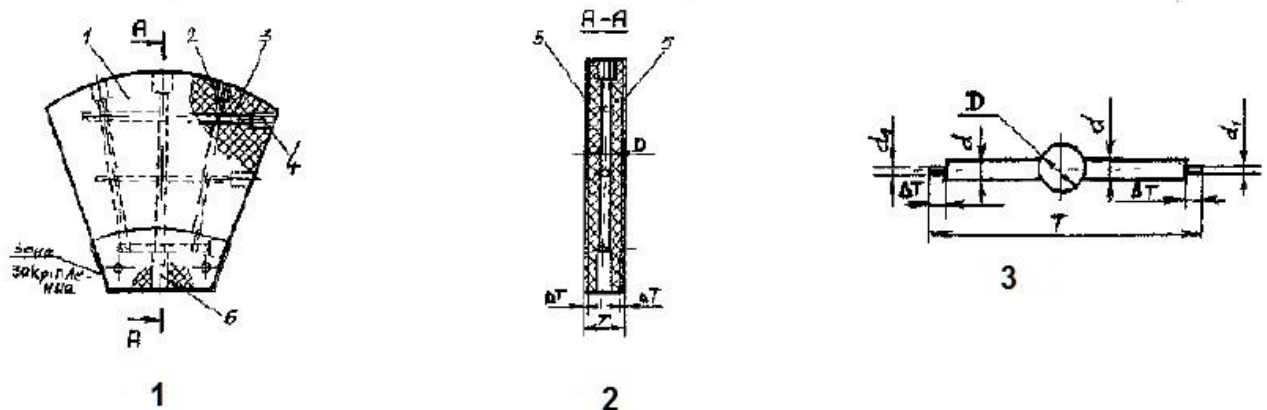


Рис. 5.40. Нові елементи дискового фільтру:

1 - фільтрувальний елемент у вигляді кругового сектору з пересічними тупиковими каналами та іншими елементами конструкції; 2 - розріз А-А (на 1) з виділенням фільтрувального шару товщиною - T , 3 - структурна схема формоутворення та розміщення пор в тілі фільтрувального елемента.

Фільтрувальний елемент дискового фільтру (1) має тіло 1 у вигляді кругового сектора, виготовленого із традиційної пористої кераміки з середнім діаметром пор 50-65 мкм. В тілі 1 виконані вертикальні 2 та горизонтальні 3 тупикові, пересічні канали, закриті технологічними

пробками 4. Діаметр каналів "D" залежить від товщини тіла "D" і лежить в межах $D = 0,2-0,5$ мм.

Бокові сторони тіла (2) є робочими фільтрувальними поверхнями 5. Товщина останніх 2-5мм, а діаметр пор 5-8 мкм.

В нижній частині тіла 1 розміщено отвір 6, призначений для відводу фільтрату за межі фільтрувального елемента.

Розроблена конструкція фільтрувального елемента дискового фільтру має ряд переваг перед відомими іншими конструкціями аналогічних елементів: виготовляється із пористої кераміки; має значно меншу товщину фільтрувальної поверхні, виконаної за одно з тілом елемента; знижується гідравлічний опір як при фільтрації, так і при регенерації фільтрувальних елементів; відкриті пори фільтрувальних поверхонь при їх регенерації працюють як "форсунки" і забезпечують швидку та повну очистку пор від осаду (кека). Відносно прохідних перерізів, запропонований елемент має трьохшарову структуру, а, враховуючи отвір відводу фільтрату - чотирьохшарову.

Наступним етапом модифікації фільтрувальних елементів з пористої кераміки для дискового фільтру стало нове виконання каналів у вигляді щілиноподібної порожнини, розташованої в центральній частині тіла.

Запропоновані два варіанти виконання фільтрувального елемента пояснюються графічно (рис. 5.41).

Фільтрувальний елемент містить тіло 1 (1 і 2) з фільтрувальними поверхнями 2 (3 і 4). Елемент, виготовлений у вигляді кругового сектора із пористої кераміки. Його великі бокові сторони являються робочими (фільтрувальними) поверхнями. Для збору фільтрату тіло має канали 3, а для відводу його за межі елемента - отвір 4.

В першому варіанті (1) канали розміщені в щілиноподібній порожнині і утворені переривчастими перегородками 5, маючих різну конфігурацію в поперечному перетині, а в другому (2) вони виконані у вигляді схрещуваних коритоподібних жолобів 6, еквідистантно розташованих в тілі елемента і

утворюючих щілиноподібну порожнину з довгомірними перегородками 7 між жолобами 6. Схема схрещуваних жолобів – 5, розрізи по жолобу – 6, а по тілу – 7.

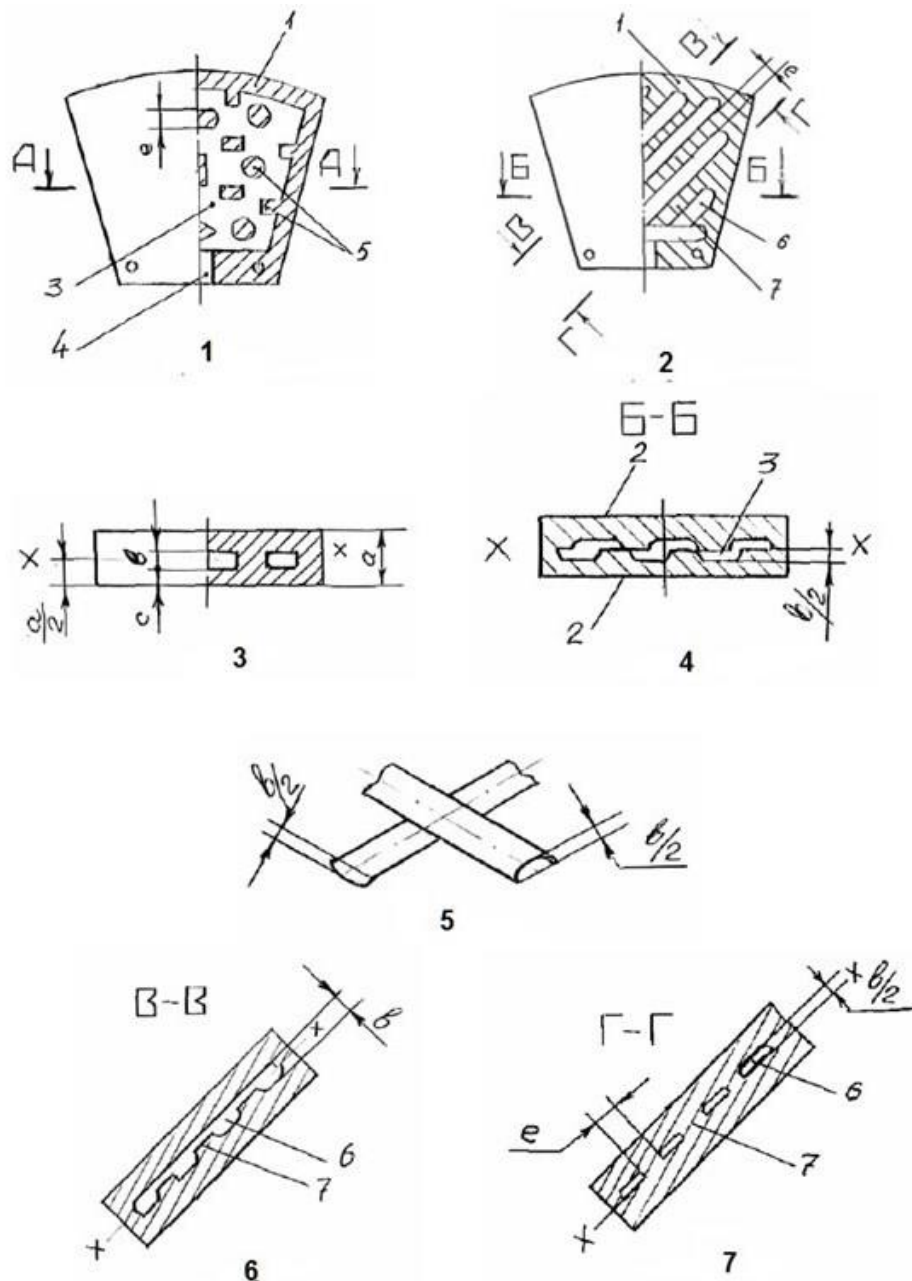


Рис. 5.41 Модифіковані елементи дискового фільтру:

1 - варіант фільтрувального елемента з щілиноподібною порожниною та переривчастими перегородками; 2 - другий варіант фільтрувального елемента з каналами у вигляді схрещуваних коритоподібних жолобів; 3 - розріз А-А на 1; 4 - розріз Б-Б на 2; 5 - схрещуванні коритоподібні жолоби з порожнинами, направленими назустріч один одному; 6 - розріз В-В на 2, по жолобу; 7 - розріз Г-Г на 2, по тілу між жолобами.

Виготовлення обох варіантів фільтрувальних елементів дискового фільтру може здійснюватись відомими в керамічній технології методами на діючому обладнанні. Наприклад, шляхом пресування половини товщини "а" виробу, розділеного по осі Х-Х (3 та інші) з одночасним формуванням каналів для збору фільтрату (2) з послідуочим склеюванням половин виробу в сирому, сухому або випаленому стані.

Запропоновано також створення фільтрувального елемента з пористої кераміки для дискового фільтру, в якому нове виконання каналів у вигляді щілиноподібної порожнини, розташованої в центральній частині тіла в поєднанні з каналами, створеними перегородками та коритоподібними жолобами та відкритими порами тіла, сприяють зменшенню гідравлічного опору при фільтрації і регенерації фільтрів.

Таке поєднання забезпечує дисковому фільтру нові технічні характеристики: підвищення продуктивності при виготовленні фільтрувальних елементів та експлуатації дискових фільтрів, вирівнювання гідравлічного опору й підвищення механічної міцності, надійності і довговічності роботи фільтрів.

Запропонований спосіб виготовлення виробів фільтруючої кераміки з щілиноподібною порожниною пояснюється графічно (рис. 5.42).

В плані вона може бути сектором, сегментом, кругом або іншою фігурою. Спосіб здійснюється наступним чином. Виріб (1) товщиною тіла Н по осі А-А, умовно, розрізають на дві однакові частини товщиною $0,5Н$ і в кожній визначають периферійну – 1 та центральну – 2 зони (2). Далі, відомими методами традиційної керамічної технології із пористої керамічної маси формують заготовку виробу з поглибленням – 3 (3).

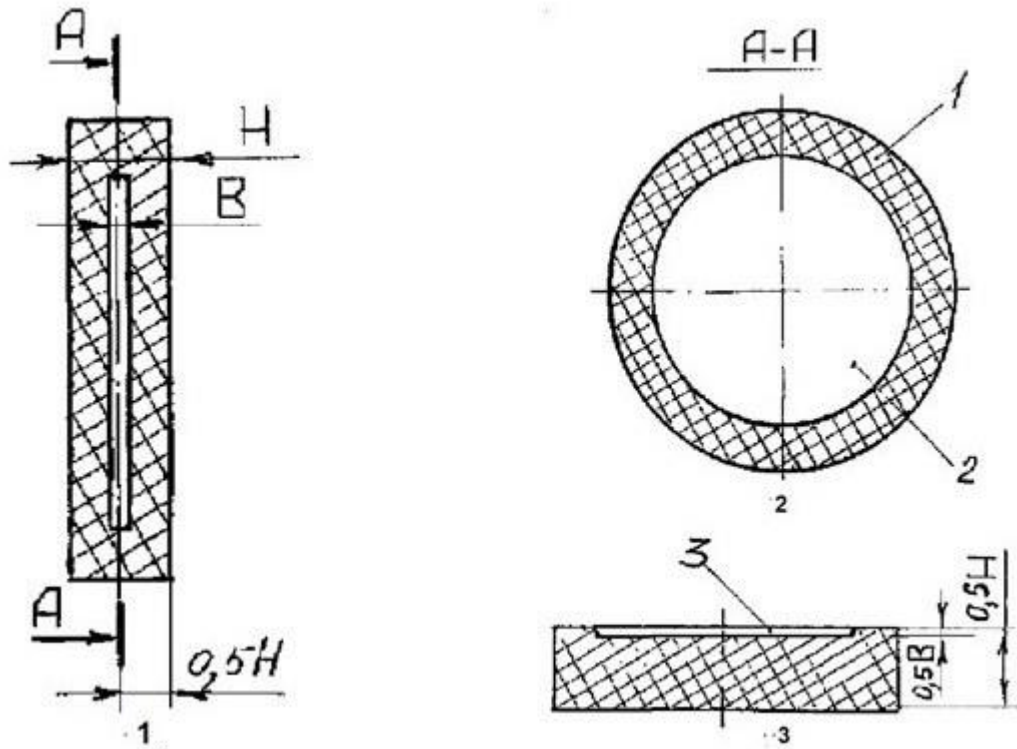


Рис. 5.42. Виріб з щілиноподібною порожниною:

- 1 - розріз виробу, 2 - розріз А-А на 1 з периферійною (заштрихована) та центральною зонам і каналами відводу фільтрату в периферійній зоні,
3 - заготовка виробу в розрізі з поглибленням в центральній зоні.

Товщина заготовки виробу, з урахуванням габаритів клеєвої композиції, дорівнює половині товщини виробу, тобто $0,5H$, а висота поглиблення - $0,5B$ в центральній зоні. Виріб можливо складати як із сухих, так і випалених заготовок. Для цього на з'єднуванні поверхні наносять в даному випадку на периферійну зону – 1, клеєву композицію, в якості останньої може бути, наприклад, шлікер, суспензія глазури (для сухих заготовок) або синтетичні матеріали (для випалених заготовок). Складають заготовки поглибленнями назустріч одна одній, тобто з'єднуючи їх та порожнини і торці.

Таким чином, спосіб забезпечує зниження гідравлічного опору проходженню фільтрату, собівартості виробів та підвищення продуктивності фільтрувального обладнання Крім цього, спосіб відкриває можливості для

створення нових конструкцій керамічних виробів та технології їх виготовлення

Загалом, запропоновані варіанти конструкції фільтрувальних елементів для дискових фільтрів мають ряд переваг перед відомими:

- виготовляються з пористої кераміки у вигляді монолітного тіла;
- залучена до процесу фільтрації практично вся контактуюча поверхня фільтрувального елемента;
- за рахунок нової системи каналів значно знижено гідравлічний опір як при фільтрації, так і при регенерації фільтрувальних елементів;
- збільшене число відкритих пор за рахунок каналів для збору фільтрату, забезпечує швидку та повну очистку пор від осаду;
- перегородки не утворюють концентраторів напружень при сушці та випалі фільтрувальних елементів.

Застосування запропонованих фільтрувальних елементів дозволить спростити технологічний процес їх виготовлення, підвищити продуктивність процесу фільтрації та експлуатаційну працездатність, надійність і довговічність роботи дискових фільтрів (рис. 5.43).

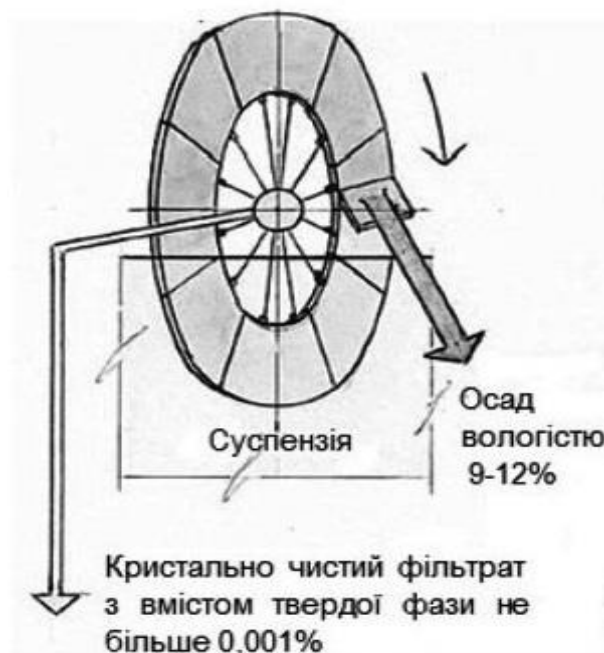


Рис. 5.43. Дисковий фільтр із пористою керамікою

Висновки до розділу 5

Показано можливість вдосконалення складу, властивостей та технології виготовлення фільтруючої пористої кераміки на основі нових композицій наповнювачів різного генезису. При цьому показники властивостей варіюються в широкому спектрі по густині, водопоглинанню, загальній та відкритій пористості.

Суттєве покращення фільтруючої здатності може бути досягнуте шляхом використання лубенського шамоту або суміші цеоліту з гранітом. Відмічено можливість переважного впливу адсорбованої води в складі відмічених систем порівняно з ОН- та СН- групами на процеси змочування й, як наслідок, фільтрації.

Введення скопу в масу на основі лубенського шамоту забезпечує після тривалого випалу на 900°C зростання водопоглинання в 1,4 рази, загальної і відкритої пористості - в 1,3 рази та відповідно в 1,7 раз, 1,9 раз і 1,5 рази після швидкісного випалу на 1125°C при ідентичності мінерального складу. Коефіцієнт фільтрації дисперсної кераміки при цьому зростає на $0,6-1,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{с} / \text{г}$.

Рисова лузга збільшує водопоглинання в 1,6, загальну пористість в 1,4 і відкриту в 1,25 рази, а при швидкісному випалі на 1125°C водопоглинання зростає в 2,2, загальна пористість в 2,1 і відкрита в 1,7 рази. Підвищення її вмісту до 20 мас.% збільшує водопоглинання у 7,0, загальну пористість у 3,5 і відкриту у 2,6 рази.

Скоп в масах на основі цеоліту після тривалого випалу збільшує водопоглинання у 1,4-16 рази, загальну пористість у 1,2-1,6 і відкриту у 1,2-1,3 рази. Після швидкісного випалу на 1125°C водопоглинання зростає у 3,4-3,7 рази, загальна пористість у 2,1-2,5 рази і відкрита у 1,9-2,4 рази в залежності від концентрації. Відмічено зменшення змочуваності і ефективної питомої поверхні дисперсної кераміки на основі цеоліту і скопу при зростанні коефіцієнту фільтрації до $1,20 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{с} / \text{г}$. Змочуваність дисперсної

кераміки та її ефективна питома поверхня зменшується (відповідно до 0,39-0,31 та 2,3 м²/г) при збільшенні $\text{tg } \delta$ та коефіцієнта фільтрації до 3,4 разів.

Відмічено появу нових смуг поглинання гідроксильних груп 3975 та 3725 см⁻¹ при незначних відмінностях спектральних характеристик зв'язків С-Н.

Збільшення водопоглинання і пористості кераміки на основі системи граніт-скоп перебуває в межах 1,3-1,4 рази.

Ефективним технологічним способом регулювання характеристик пористості кераміки може бути ангобування поверхні пор. При цьому ефективність залежить від складу ангобу і проявляється у зменшенні діаметру пор та відповідно зростанні сил капілярного всмоктування та інтенсивності фільтрації.

Вдосконалення конструкції елементів пористої кераміки із забезпеченням заданого просторового розташування, діаметру та властивостей поверхні пор забезпечує підвищення продуктивності процесу фільтрації, експлуатаційної надійності та довговічності роботи дискових фільтрів

Розроблені склади мас і конструктивні рішення по використанню елементів пористої кераміки в системах водоочищення і зрошення ґрунту забезпечують їх техніко-економічну ефективність (Додаток А-И). Зокрема, використання розроблених аераторів у порівнянні з іншими системами дозволяє зменшити вартість на 15 - 35%, вартість монтажних робіт – в 1,5 рази, експлуатаційні витрати – на 30-40 %.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішено важливу науково-технічну задачу розвитку засад хімічної технології пористої фільтруючої кераміки відповідно до сучасних вимог ресурсозбереження. Досліджено та науково обґрунтовано значення складу і енергетичного стану поверхні основних матеріалів-наповнювачів як фактору утворення порової структури кераміки для ефективних технічних систем очищення рідин і зрошування ґрунту.

1. Виявлено особливості і зв'язок генезису, хіміко-мінералогічного складу та властивостей поверхні матеріалів-наповнювачів. Щодо матеріалів штучного походження це визначається складом глинистої сировини та режимами випалу, для природних матеріалів – складом та умовами формування магматичних порід. При цьому дана оцінка характеристикам ліофільності та питомої ефективної поверхні потенційних наповнювачів як факторів фільтраційної здатності.

2. Встановлено, що кераміка на основі наповнювачів різного генезису при однакових гранулометричному складі наповнювачів, зв'язуючому компоненті, кількісному співвідношенні наповнювача та зв'язуючого, параметрах формування суттєво відрізняється за ступенем спікання, фазовим складом, характеристиками пористості та властивостей поверхні порової структури. Вказані відмінності найбільш контрастно проявляються при виготовленні пористої кераміки на основі шамоту низькотемпературного випалу з полімінеральної легкоплавкої глини та природних матеріалів вулканічного походження у порівнянні з відомим по виробничому використанню шамотом високотемпературного випалу з вогнетривкої глини. Цим визначається енергоощадний аспект розробок даної роботи.

3. Показано, що застосування композицій вказаних матеріалів (шамоту різного складу і ступеню спікання, магматичних порід різного складу і густини, сумішей шамоту і магматичних порід) як комплексного наповнювача дозволяє спрямовано регулювати в широкому діапазоні структурні та адсорбційноліофільні характеристики пористої кераміки як

значимих факторів впливу на їх продуктивність та ефективність використання в технічних системах фільтрації та очищення.

4. Введення в маси для виготовлення пористої кераміки добавок відходів виробництва паперу та рису (скопа та лузги) суттєво впливає на спікання, фазовий склад, характеристики пористості та властивості поверхні матеріалу. Проте ступінь ефекту залежить від виду та кількості добавки, різновиду наповнювачів, режиму випалу. Більш висока ступінь поризації досягається при застосуванні рисової лузги, проте в обох випадках мають місце позитивні екологічні та технологічні ефекти.

5. Експериментально підтверджено, що добавка 20 мас.% скопу в масу на основі лубенського шамоту після тривалого випалу на 900 °С сприяє зростанню: водопоглинання в 1,4 рази, загальної пористості в 1,3 рази, відкритої пористості в 1,3 рази. Швидкісний випал на 1125 °С сприяє зростанню: водопоглинання в 1,7 раз, загальної пористості в 1,9 раз, відкритої пористості в 1,5 раз.

6. При введенні 20 мас.% скопу в масу на основі цеоліту після тривалого випалу на 900 °С зростає: водопоглинання у 1,4 рази, загальна пористість у 1,2 рази, відкрита пористість у 1,2 рази. Після швидкісного випалу на 1125 °С зростає: водопоглинання у 3,4 рази, загальна пористість у 2,5 рази, відкрита пористість у 1,9 раз.

7. Ефективність застосування рисової лузги визначається тим, що при введенні 5 мас.% в масу на основі лубенського шамоту після тривалого випалу на 900 °С сприяє зростанню: водопоглинання в 1,6 раз, загальної пористості в 1,4 рази, відкритої пористості в 1,25 раз. Швидкісний випал на 1125 °С сприяє зростанню: водопоглинання в 2,2 рази, загальної пористості в 2,1 рази, відкритої пористості в 1,7 раз. При подальшому збільшенні вмісту лузги до 20 мас.% відмічено зростання: водопоглинання у 7,0 раз, загальної пористості у 3,5 рази, відкритої пористості у 2,6 рази.

8. При введенні 10 мас.% рисової лузги в масу на основі цеоліту після тривалого випалу на 900 °С водопоглинання зростає в 1,6 раз, загальна

пористість в 1,4 рази, відкрита пористість в 1,3 рази. Після швидкісного випалу на 1125 °С водопоглинання зростає в 3,7 рази, загальна пористість – в 2,1 рази, відкрита пористість – в 2,4 рази.

9. Спеціальним технологічним способом регулювання характеристик пористості кераміки є ангобування поверхні пор. При цьому ефективність залежить від складу ангобу і проявляється у зменшенні діаметру пор та відповідно зростанні сил капілярного всмоктування та інтенсивності фільтрації.

10. Вдосконалення конструкції елементів пористої кераміки із забезпеченням заданого просторового розташування, діаметру та властивостей поверхні пор забезпечує підвищення продуктивності процесу фільтрації, експлуатаційної надійності та довговічності роботи дискових фільтрів.

11. Розроблені конструктивні рішення по використанню елементів пористої кераміки в системах водоочищення і зрошення ґрунту забезпечують їх техніко-економічну ефективність. Зокрема, використання розроблених аераторів у порівнянні з іншими системами дозволяє зменшити вартість на 15-35%, вартість монтажних робіт – у 1,5 рази, експлуатаційні витрати – на 30-40%.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Черепанов Б.С., Яковлева А.В. Потенциал эволюционного и революционного развития технологии в производстве строительной керамики // НИИЭСМ. Сер. Керамическая промышленность, 1986. – Вып.11. – С.2-5.
2. Maslennikova, G.N., Beshentsev, V.D. Prospective trends in the development of ceramic technology. *Glass Ceram*, 1990. – Vol. 47. – pp. 449-451.
3. Carter C. Barry, Norton M. Grant. *Ceramic Materials : Science and Engineering* // Springer Science & Business Media, 2007 г. – 716 p.
4. Mark Jackson, Kevin Greene. *Ceramic Production / The Oxford Handbook of Engineering and Technology in the Classical World* // Oxford and New York: John Peter Oleson, 2008. – pp. 496-519.
5. Ващенко З.М. Глини Української РСР (1860-1960 роки). К.: Изд. АН УССР, 1963. – 199 с.
6. Галинский А.С., Сипель В.Г. Перспективы развития минерально-сырьевой базы // Перспективы развития минерально-сырьевой базы промышленности строительных материалов УССР. К.: Наукова думка, 1976. – С. 123-141.
7. Овчаренко Ф.Д., Круглицкий Н.Н., Русько Ю.А., Мороз И.И. [та інші]. Каолины Украины. Справочник. К.: Наукова думка, 1982. – 367 с.
8. Мищенко В. С. Минерально-сырьевой комплекс Украинской ССР. – К.: Наукова думка, 1987. – 232 с.
9. Комплексное развитие сырьевой базы промышленности строительных материалов / Удачкин И.Б., Пащенко А.А., Черняк Л.П., Захарченко П.В., Семидидько А.С., Мясникова Е.А. К.: Будівельник, 1988. – 104 с.
10. Мала гірнича енциклопедія, т. 1 / За редакцією В.С.Білецького. –

Донецьк: Донбас, 2004. – 640 с.

11. Кобяко І.П., Черняк Л.П., Сай В.І., Свідерський В.А. Розвиток виробництва будівельної кераміки в Україні. // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. К.: Знання, 2006. – вип. 22. – С. 35 – 39.
12. Черняк В.Л., Черняк Л.П. Розвиток виробництва та ринку будівельної кераміки в Україні. // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. К.: Знання, 2008. – № 3 (30). – С. 85-89.
13. Арзамасов Б. Н., Крашенинников А. И., Пастухова Ж. П. Научные основы материаловедения. М.: Изд. МГТУ им. Н. Э. Баумана, 1994. – 366 с.
14. Ржевская С.В. Материаловедение [учебник, изд. 4-е.] / С.В. Ржевская. М.: Логос, 2004. – 413 с.
15. Кривенко П.В. Будівельне матеріалознавство / П.В. Кривенко, К.К. Пушкарьова, В.Б. Барановський, М.О. Кочевих, Ю.Г. Гасан, Б.Я. Константинівський, В.О. Ракша. К.: Ліра-К, 2012. – 624 с.
16. Ничипоренко С.П. Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной керамики. К.: Наукова думка, 1968. – 76 с.
17. Черняк Л.П. Критерії вибору сировини для сучасного виробництва будівельної кераміки // Строительные материалы и изделия, 2003. – №1 – С. 2-4, №2 – С. 6-8.
18. Сальник В.Г. Фізико-хімічна механіка дисперсних структур у технології будівельного фарфору / В.Г. Сальник, В.А. Свідерський, Л.П. Черняк. К.: Знання, 2012. – 158 с. – (Сучасна наука).
19. Урьев Н.Б. Физико-химическая механика в технологии дисперсных систем. М.: Знание, 1975. – 60 с.
20. Урьев Н.Б. Высококцентрированные дисперсные системы. М.:

- Химия, 1980. – 320 с.
21. Физико-химическая механика дисперсных минералов. Под общ. ред. Ничипоренко С.П. / Ничипоренко С.П., Круглицкий Н.Н., Панасевич А.А., Хилько В.В. К.: Наукова думка, 1974. – 246 с.
 22. Куковский Е.Г. Роль поверхности глинистых минералов во взаимодействии с дисперсионной средой // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. К.: Наукова думка, 1968. – С. 14-19.
 23. Everett D. H. Surface Area Determination / D. H. Everett, R. H. Ottewill, Eds. // London: Butterworths, 1970. – 25 p.
 24. Adamson Arthur W. Physical Chemistry of Surfaces, 6th Edn. / Arthur W. Adamson, Alice P. Gast // Wiley-Interscience, 1997. – 808 p.
 25. Свідерський В.А. Фізико-хімічні властивості поверхні каолінів і каолінітвмісних глин та їх водних дисперсій / В.А. Свідерський, В.Г. Сальник, Л.П. Черняк. К.: Знання, 2012. – 166 с. – (Сучасна наука).
 26. Воронкова Р.М. Влияние степени отощения на структурообразование в уплотненных шамотных массах / Р.М. Воронкова, С.П. Ничипоренко, Р.В. // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. К.: Наукова думка, 1968. – С. 324-328.
 27. Воронкова Р. М. Исследование структурообразования в высококонцентрированных отощенных глинистых массах : автореф. дис. на здобуття наук, ступеня канд. техн. наук : спец. 05.850 «Технология Осиликатов» / Р. М. Воронкова. Киев, 1972. – 20 с.
 28. Зальманг Г. Физико-химические основы керамики. М.: Госстройиздат, 1959. – 363 с.

29. Куколев Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов. М.: Высшая школа, 1966. – 463 с.
30. Августиник А.И. Фазы и свойства керамического материала // Физико-химические основы керамики. М.: Промстройиздат, 1956. – С. 139-159.
31. Черняк Л.П., Ничипоренко С.П. Модели спекаемости и кристаллизационная структура глинистых систем // Физико-химическая механика дисперсных систем и материалов. К.: Наукова думка, 1980. – С. 220-221.
32. Черняк Л.П. Спекание и свойства керамических изделий. К.: Знание, 1980. – 22 с.
33. ДСТУ Б А.1.1-5-94. Загальні фізико-технічні характеристики та експлуатаційні властивості будівельних матеріалів. Терміни та визначення. – Введ. 01.10.94. – К.: Мінбудархітектури України, 1994. – 49 с.
34. Химическая технология керамики и огнеупоров / Будников П.П., Бережной А.С., Булавин И.А., Гриссик Б.М., Куколев Г.В., Полубояринов Д.Н. М.: Стройиздат, 1972. – 553 с.
35. Августиник А.И. Керамика. Л.: Стройиздат, 1975. – 592 с.
36. Мороз И.И. Технология строительной керамики. К.: Вища школа, 1980. – 384 с.
37. Химическая технология керамики / Под ред. проф. И.Я. Гузмана. М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. – 496 с.
38. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию. Пер. с нем. М.: Мир, 1997. – 232 с.
39. Андруз Дж., Бримблекумб П., Джикелз Т., Лисс П. Введение в химию окружающей среды. М.: Мир, 1999. – 271 с.
40. Ernest A. Boucher. Porous materials: structure, properties and capillary phenomena / Journal of Materials Science, 1976. – Vol. 11. – pp. 1734-1750.

41. Everett D.H., Stone F.S., Eds., Structure and Properties of Porous Materials / Proceedings of the 10th Colston Symposium // Butterworths, London, 1958.
42. Modry, S. Pore Structure and Properties of Materials / Preliminary Reports, Parts I and II. // Academia, Prague, 1973.
43. Boucher, E.A. Porous materials: structure, properties and capillary phenomena // J Mater Sci., 1976. – Vol. 11. – Is. 9. – pp. 1734-1750. <https://doi.org/10.1007/BF00737529>
44. Ishizaki K., Komarneni S., Nanko M. (1998) Applications of porous materials. In: Porous Materials. Materials Technology Series, vol 4. – pp 181-201. // Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5811-8_5
45. Терновцев В.Е. Очистка промышленных сточных вод / В.Е. Терновцев, В.М. Пухачев // К.: Будивельник, 1986. – 120 с.
46. Кузнецов Л.К. Технология фильтрования в физико-химических процессах водоподготовки / Л.К. Кузнецов, А.И. Габитов // Башкирский химический журнал, 2009. – т. 16. -№ 2. – с. 84-92.
47. Крушенко Г.Г. Фильтрация алюминиевых сплавов, применяемых в аэрокосмической отрасли / Г.Г. Крушенко, С.Н. Решетникова, М.А. Воеводина, О.А. Платонов // Решетневские чтения, 2017. – С. 509-510.
48. Зуборев А.И. Перспективы применения новых фильтрующих материалов в технологиях предупреждения и ликвидации ЧС / А.И. Зуборев, Р.С. Старосто // «Пожежна безпека: теорія і практика», 2013. - №15 – С. 80-86.
49. Гончарук С.Ю., Самборук А.Р. Применение пористых СВС материалов в качестве фильтров / С.Ю. Гончарук, А.Р. Самборук // Современные материалы, техника и технологии, 2018. – С. 42-44.
50. Селиванов Ю.В. Получение и свойства пористой строительной керамики / Ю.В. Селиванов, В.И. Верещагин, А.Д. Шильцина // Известия Томского

- политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, 2004. – С. 107-113.
51. Hammel E.C. Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review / E.C.Hammel, O.L.-R.Ighodaro, O.I.Okoli // *Ceramics International*, 2014. – Vol. 40. - Is. 10. – Part A. – pp. 15351-15370.
 52. Дмитриев К.С. Пористая керамика: Современное состояние и перспективы // *Международный журнал экспериментального образования*. – 2016. – № 7. – С. 152-154.
 53. Смирнова К.А. Пористая керамика // *Труды института НИИстройкерамика*, 1957. – вып. юбилейный. – С. 106-116.
 54. Смирнова К.А. Пористая керамика для фильтрации и аэрации. – М.: Стройиздат, 1968. – 172 с.
 55. Смирнова К.А. Факторы, определяющие основные свойства пористых материалов для фильтрации и аэрации // *Труды института НИИстройкерамика*, 1968. – вып. 29. – С. 108-120.
 56. Смирнова К.А. Изготовление, свойства и применение силикатных фильтру-ющих материалов, М.: ВНИИЭСМ, 1965. – 30 с.
 57. Смирнова К.А. Пористые трубы для очистки воздуха // *Труды института НИИстройкерамика*, 1952. – вып. 7. – С. 52-66.
 58. Зиганшин М.Г., Колесник А.А., Посохин В.Н. Проектирование аппаратов пылегазоочистки / М.Г. Зиганшин, А.А., В.Н. Посохин // М.: Экопресс-ЗМ, 1998. – 505 с.
 59. Bertrand M., Marre S., Prouzel E. Performances of ceramic filters for air purification // *Separation and Purification Technology*, 2003. – Vol. 32(1-3). – pp. 81-85.
 60. Смирнова К.А. Пористая керамика для очистки сточных вод и для фильтрации водно-спиртовых растворов // *Труды института НИИстрой-керамика*, 1952. – вып. 7. – С. 67-81.
 61. Кузнецов Л.К., Габитов А.И. Технология фильтрования в физико-химических процессах водоподготовки / Л.К. Кузнецов, А.И.

- Габитов // Башкирский химический журнал, 2009. – т. 16. - № 2. – С. 84-92.
62. Родина Т.И., Трунов П.Г. Фильтрующая керамика для очистки промышленных серных кислот // Труды института НИИстрой-керамика, 1968. – вып. 29. – С. 99-108.
63. Смирнова К.А. Пористые керамические стаканы для очистки острого пара при производстве стерилизованного молока // Труды института НИИстрой-керамика. Научные исследования по повышению качества продукции строительной керамики, 1979. – С. 68-70.
64. Опалейчук Л.С., Романова В.И. Керамические фильтрующие элементы для высоковязких прядильных растворов // ВНИИЭСМ. Сер. Керамическая промышленность, 1981. – Вып. 11. – С. 7-9.
65. Опалейчук Л.С., Романова В.И. Пористая зернистая керамика для фильтрации высоковязких растворов полимеров // Труды института НИИстройкерамика, 1989. – вып. 64. – С. 65-72.
66. Соловьева С.А., Романова В.И. Влияние некоторых добавок на свойства керамических фильтров // Труды института НИИстройкерамика. Исследования по технологии производства и расширению ассортимента керамических изделий, 1981. – С. 115-121.
67. Yong Jiang Di, Bi Jia, Jun Wang, Xiao Hong Xu. Study on the Water Treatment Properties of the Porous Ceramic Filter Balls Synthesized with Industrial Solid Waste // Applied Mechanics and Materials, 2013. – Vol. 320. – pp. 683-687.
68. Смирнова К.А. Синтез пористых керамических материалов для фильтрации и аэрации // Труды института НИИстройкерамика, 1967. – вып. 27. – С. 222-242.
69. Смирнова К.А. Факторы, определяющие основные свойства

- пористых материалов для фильтрации и аэрации // Труды института НИИстройкерамика, 1968. – вып. 29. – С. 108-120.
70. Смирнова К.А. Связь микроструктуры фильтрующих изделий из кварцевого песка с составом связующих добавок / К.А. Смирнова, М.Е. Яковлева // Труды института НИИстрой-керамика, 1955. – вып. 10. – С. 197-205.
71. Родина Т.И. Применение фильтрующей керамики в производстве искусственных белков / Т.И. Родина, Р.И. Гусева // Труды института НИИстройкерамика, 1967. – вып. 27. – С. 243-250.
72. Смирнова К.А. Структура и проницаемость шамотно-силикатной фильтрующей керамики // Труды института НИИстройкерамика, 1961. – вып. 17. – С. 35-51.
73. Смирнова К.А. Связь микроструктуры фильтрующих изделий из кварцевого песка с составом связующих добавок / К.А. Смирнова, М.Е. Яковлева // Труды института НИИстрой-керамика, 1955. – вып. 10. – С. 197-205.
74. Смирнова К.А. Структура и свойства фильтрующей керамики с применением различных связующих добавок // Труды института НИИстройкерамика, 1958. – вып. 13. – С. 203-218.
75. Гросс Г.О. Обжиг шамота. М.-Л.: Госстройиздат, 1934. – 100 с.
76. Шапиро Л.Я., Нестеренко И.П., Черняк Л.П., Гонтмахер В.Е. Влияние способа приготовления шамота на его кристаллизационную структуру // Труды института НИИстройкерамика, 1977. – вып. 42. – С. 171-175
77. Черняк Л.П., Страшненко С.В. Зависимость структуры и свойств отошителей от температуры обжига // Строительные материалы и конструкции. К., 1988.- №4 – С. 18.
78. Страшненко С.В., Черняк Л.П. Обжиговые свойства отошителей керамических смесей // ВНИИЭСМ. Сер. Керамическая

- промышленность. М., 1988. – Вып. 10. – С. 3-6.
79. Черняк Л.П., Страшненко С.В. Зависимость структуры и свойств отошителей от температуры обжига // Строительные материалы и конструкции. К., 1988. - №4 – С. 18.
80. Гуменюк Е.Л., Черняк Л.П. Влияние дисперсности отошителя и плавня на структурообразование и свойства кислотоупорных масс // Строительные материалы, детали и изделия. К.: Будівельник, 1976. – вып. XX. – С. 53-57.
81. Опалейчук Л.С., Романова В.И., Иванов Ю.В. Пакеты из пористой керамики для фильтрации алюминиевых расплавов // ВНИИЭСМ. Сер. Керамическая промышленность, 1983. – Вып. 5. – С. 5-9.
82. Опалейчук Л.С., Романова В.И., Филимонов Б.И. Пакеты из пористой керамики, предназначенные для фильтрации алюминиевых расплавов // Труды института НИИстройкерамика, 1983. – вып. 53. – С. 78-85.
83. Опалейчук Л.С., Романова В.И. Фильтрующие элементы из пористой керамики, предназначенные для фильтрации расплавов металла // Труды института НИИстройкерамика. 1986. – вып. 58. – С. 69-73.
84. Опалейчук Л.С., Черепанов Б.С., Веричев Е.В., Романова В.И. Пористая зернистая керамика для фильтрации расплавов металлов // ВНИИЭСМ. Сер. Керамическая промышленность, 1986. – Вып. 59. – С. 58-61.
85. Ivone Regina de Oliveira. Production of porous ceramic material using different sources of alumina and calcia / Ivone Regina de Oliveira, Vitoria Marques Cesar Leite, Milene Paula Vargas Porto Lima, Rafael Salomão // Rio J.: Matéria, 2015. – Vol. 20. - No 3. – pp. 739-746.
86. Жданова С.С. Получение нового вида фильтрующей керамики и применение ее в химико-фармацевтической промышленности /

- С.С. Жданова, З.Б. Кристалл // Труды института НИИстройкерамика, 1977. – вып. 42. – С. 176-182.
87. Смирнова К.А. Перспективы использования волластонита для производства фильтрующей керамики / К.А. Смирнова, Т.И. Родина // Труды института НИИстройкерамика, 1963. – вып. 21. – С. 99-118.
88. Родина Т.И. Фильтрующие элементы из пластических волластонитовых масс / Т.И. Родина, К.А. Смирнова // Труды института НИИстройкерамика, 1964. – вып. 23. – С. 117-132.
89. World-Mining-Data, C. Reichl, M. Schatz, G. Zsak, Volume: 31, Minerals Production, Vienna 2016.
90. Козырев В.В., Слепнев Ю.С., Ерохина Л.В. Вулканические породы как сырье для керамической промышленности. М.: ВНИИЭСМ, 1975. – 45 с.
91. Гуменюк Е.Л. Структурообразование и свойства некоторых пород вулканического происхождения / Е.Л. Гуменюк, Р.М. Зайонц, Л.П. Черняк // Исследования в области технологии производства новых видов керамических изделий. М.: Стройиздат, 1980. – С. 109-117.
92. Черняк Л.П. Структурні зміни та властивості магматичних порід Західної України // Керамика: наука и жизнь, 2016. - № 4 (33). – С. 4 -12.
93. Глущенко Д.К. Аналіз магматичних порід Західної України / Д.К. Глущенко, Л.П. Черняк // Зб. V Міжнародна науково-практична конференція «Актуальні питання сучасної науки». Херсон: Видавничий дім «Гельветика». - Ч.2., 2017. – С. 21-25.
94. Чабанова С.Н., Смерека М.М. Пористая керамика на основе андезитовых пород Закарпатья // ВНИИЭСМ. Сер. Керамическая промышленность, 1979. – Вып. 1. – С. 18-19.

95. Фарсиянц С.Ю., Опалейчук Л.С., Романова В.И. Пористая керамика на основе перспективных материалов // ВНИИЭСМ. Сер. Керамическая промышленность, 1989. – Вып. 4. – С. 10-12.
96. Breck Donald W. Zeolite Molecular Sieves - Structure, Chemistry, and Use // New York: John Wiley & Sons, 1974. – 771 p.
97. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов.- К.: Наукова думка, 1988. – 246 с.
98. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. К.: Наукова думка, 1975. – 352 с.
99. Макаревич Н.А.. Теоретические основы адсорбции: учебное пособие / Н.А. Макаревич, Н.И. Богданович; Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. Архангельск: САФУ, 2015. – 362 с.
100. Gregg S. J. Adsorption Surface Area and Porosity / S. J. Gregg, K. S. W. Sing // London: Academic Press, 1982. – 303 p.
101. Sabadash V. Kinetic appropriateness of copper ions adsorption on natural zeolite. / V. Sabadash, O. Mylanyk, O. Matsuska, J. Gumnitsky // Chemistry & Chemical Technology, 2017. – Volume 11, number 4. – P. 435-440.
102. Huvlyud A. Statics and kinetics of albumin adsorption by natural zeolite / A. Huvlyud, V. Sabadash, Ya. Gumnitsky, N. Ripak // Chemistry & Chemical Technology, 2019. – Volume 13, number 1. – P. 95-100.
103. Сабадаш В.В., Сабадаш, Я.М., Гумницький О.В., Миляник, О.В. Люта Статика адсорбції важких металів природним цеолітом // Науковий вісник НЛТУ України: Збірник науково-технічних праць. Львів : РВВ НЛТУ України, 2017. – Вип. 27.3. – С. 117-120.
104. Обуздина М. В. Природные и модифицированные цеолиты как адсорбенты нефтепродуктов из промышленных сточных вод /

- Вестник Иркутского государственного технического университета, 2010. – № 4 (44). – С. 104-110.
105. Использование отходов промышленности в производстве пористой проницаемой керамики / Опалейчук Л.С., Веричев Е.Н., Черепанов Б.С., Фарсиянц С.Ю., Краев В.М., Михайлов Ю.Ф. // Труды института НИИстройкерамика, 1985. – вып. 57. – С. 34-45.
 106. E. A. Zereffa, T.V. Bekalo. Clay Ceramic Filter for Water Treatment / Materials Science and Applied Chemistry, 2017. - Vol. 34. – Is. 1. – pp. 69-74 .
 107. Agbo S. C. Development of Ceramic Filter Candle from NSU (Kaolinite Clay) for Household Water Treatment. / S. C. Agbo, E. U Ekpunobi, C. C. Onu, K. G. Akpomie // International Journal of Multidisciplinary Sciences and Engineering, 2015. – Vol. 6. - No. 10. – pp. 18-23.
 108. Беломеря Н.И. Разработка технологии получения пористых керамических материалов с использованием отходов переработки бурых углей / Н.И. Беломеря, В.В. Миускина // Труды ДонГТУ. Серия: Химия и химическая технология. Выпуск 13. Донецк 2000. Стр. 143-146.
 109. Ajayi B. A. Formulation of Ceramic Water Filter Composition for the Treatment of Heavy Metals and Correction of Physiochemical Parameters in Household Water / B. A. Ajayi, Y. D. Lamidi // Art and Design Review, 2015. – Vol. 3. - No. 4. – pp. 94-100.
 110. Смирнова К.А. Изготовление, свойства и применение силикатных фильтру-ющих материалов. М.: ВНИИЭСМ, 1965. – 30 с.
 111. Черепанов Б.С., Давидович Д.И., Фарсиянц С.Ю. Взаимосвязь структуры и свойств пористой керамики // ВНИИЭСМ. Сер. Керамическая промышленность, 1986. – Вып. 1. – С. 2-4.
 112. Purushothaman Monash, Gopal Pugazhenthii, Pichiah Saravanan.

- Various fabrication methods of porous ceramic supports for membrane applications // *Reviews in Chemical Engineering*, 2013. – Vol. 29. – Is. 5. – pp. 357-383.
113. Смирнова К.А. Исследование литейных керамических масс для получения фильтрующих изделий // *Труды института НИИстройкерамика*, 1961. – вып. 18. – С. 74-91.
 114. Опалейчук Л.С., Романова В.И. Керамические тонкопористые фильтрующие элементы // *ВНИИЭСМ. Сер. Керамическая промышленность*, 1977. – Вып. 11. – С. 9-10.
 115. Смирнова К.А. Пористая керамика для тензиометров// *Труды института НИИстройкерамика*, 1960. – вып. 15. – С. 135-144.
 116. Смирнова К.А. Изучение возможности получения керамических элементов фильтров для очистки тонкодисперсного кремнезема / К.А. Смирнова, З.С. Рыбакова // *Труды института НИИстройкерамика*, 1962. – вып. 20. – С. 75-85.
 117. Смирнова К.А. Фильтрующая керамика на основе литейных масс из асбестоотходов на бентонитовой связке / К.А. Смирнова, В.Ф. Устинова // *Труды института НИИстройкерамика*, 1962. – вып. 20. – С. 86-98.
 118. Соловьева С.А., Криницина В.А., Романова В.И. Фильтрующие керамические материалы, изготовленные методом пластического формования // *ВНИИЭСМ. Сер. Керамическая промышленность*, 1979. – Вып. 10. – С. 7-9.
 119. Опалейчук Л.С., Веричев Е.В., Романова В.И. Пористая зернистая керамика для моделирования процессов нефтеотдачи // *ВНИИЭСМ. Сер. Керамическая промышленность*, 1984. – Вып. 54. – С. 102-109.
 120. Khemakhem Sabeur. New ceramic membranes for tangential wastewater filtration /Sabeur Khemakhem, R. Ben Amar, R. BenHassen,

- A.Larbot, M.Medhioub, A. BenSalah, L.Cot // *Desalination*, 2004. – Vol. 167. – pp. 19-22.
121. Muh Amin, Muhammad Subri. Preparation and Characterization of Porous Ceramic Membranes for Micro-Filtration from Clay/CuZn Using Extrusion Methods / Muh Amin, Muhammad Subri // *MATEC Web Conf.*, 2018. – Vol. 156.
122. Хромых З.С., Гуторов С.К. Производство фильтрующих плит ФП-150 // *ВНИИЭСМ. Сер. Керамическая промышленность*, 1977. – Вып. 4. – С. 12-13.
123. Опалейчук Л.С., Романова В.И. Пористые керамические изделия для электромоделирования // *ВНИИЭСМ. Сер. Керамическая промышленность*, 1985. – Вып. 1. – С. 9-11.
124. Краев В.М. Производство микропористых труб // *ВНИИЭСМ. Сер. Керамическая промышленность*. М., 1976. – Вып. 11. – С. 9-10.
125. Краев В.М., Опалейчук Л.С., Иванов Ю.В. Поточно-конвейерная линия для сушки и обжига пористых труб на Свердловском заводе керамических изделий // *ВНИИЭСМ. Сер. Керамическая промышленность*, 1979. – Вып. 5. – С. 5-8.
126. Опалейчук Л.С., Иванов Ю.В., Краев В.М. Поточно-конвейерная линия для сушки и обжига пористых керамических изделий // *Труды института НИИстройкерамика*, 1981. – С. 122-127.
127. Lamichhane S.. Comparison of the Performance of Ceramic Filters in Drinking Water Treatment / S. Lamichhane S., B. R. Kansakar // *International Journal of Engineering and Innovative Technology*, 2013. – Vol. 3. - No. 1. – pp. 481-485.
128. Jackson Kathryn N. A New Method for the Deposition of Metallic Silver on Porous Ceramic Water Filters / Kathryn N.Jackson, James A.Smith // *Journal of Nanotechnology*, 2018. – pp. 1-9.

129. Білоусов О.Ю. Аналіз компонентів для виготовлення фільтруючих виробів / О.Ю. Білоусов, В.А. Свідерський, Л.П. Черняк // *Scientific discussion*, 2019. – No 32. - Vol.1. – pp. 12-15.
130. Білоусов О.Ю. Аспекти характеристики сировини для пористої кераміки / О.Ю. Білоусов, О.О. Миронюк, Л.П. Черняк // *Polish journal of science*, 2019. – No 18. - Vol.1. – pp. 53-57.
131. Білоусов О.Ю. Характеристики шамоту для отримання пористої кераміки / О.Ю. Білоусов, О.О. Миронюк, Л.П. Черняк // *Colloquium-journal*, 2019. – № 25(49) - Czesc 1. – pp. 7-11.
132. Белоусов О.Ю. Особенности состава и свойств магматических пород как сырья для пористой керамики / О.Ю. Белоусов, В.А. Свидерский, Л.П. Черняк // «*Sciences of Europe*», 2019. – Vol. 1. - N 45. – pp. 7-11.
133. Козловець О.В., Білоусов О.Ю., Черняк Л.П. Аналіз складу магматичних порід як компонентів композитів // VIII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології: тези доп. К.: НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 22-23 квітня 2020. С. 69
134. Білоусов О.Ю. Особливості різновидів шамоту для отримання пористої кераміки // Пріоритетні напрями досліджень в науковій та освітній діяльності: матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції. Львів : Львівський науковий форум, 2020. – С. 45-47.
135. Гросс Г.О. Обжиг шамота. – М.-Л.: Госстройиздат, 1934. – 100 с.
136. Шапиро Л.Я., Нестеренко И.П., Черняк Л.П., Гонтмахер В.Е. Влияние способа приготовления шамота на его кристаллизационную структуру // Труды института НИИСтройкерамика, 1977. – вып. 42. – С. 171-175
137. Козырев В.В., Слепнев Ю.С., Ерохина Л.В. Вулканические

- породы как сырье для керамической промышленности. М.: ВНИИЭСМ, 1975. – 45 с.
138. Черняк Л.П. Структурні зміни та властивості магматичних порід Західної України // Керамика: наука и жизнь, 2016. – № 4 (33). – С. 4-12.
139. Черняк Л.П. Мінеральний в'язучий матеріал із використанням відходів паперового виробництва / Л.П. Черняк, П.Г. Варшавець, Н.О. Дорогань, О.М. Шнирук // Керамика: наука и жизнь, 2019. – № 3 (44). – С. 16-22.
140. Черняк Л.П. Мінеральне в'язуче з використанням рисової лузги / Л.П. Черняк, Н.О. Дорогань, І.А. Голоюх, О.С. Бразовська - Science Review (Warsaw, Poland). 2018. – V. I.- N 1(8). – pp. 6-11.
141. Пантелеев В.Г., Рамм К.С. Развитие методологии исследования керамических материалов // Стекло и керамика, 1989. – № 2. – С. 14-15.
142. Физико-химические методы анализа / под ред. В.Б. Алесковского. Л.: Химия, 1988. – 376 с.
143. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах: навч. посібник у 2-х ч. Ч.1. Технологічні розрахунки в хімічних технологіях тугоплавких неметалевих і силікатних / [Брагіна Л.Л., Корогодська А.М., Пітак О.Я. та ін.]; за ред. М.І. Рищенко. Х.: Підручник НТУ «ХПИ», 2012. – 332 с.
144. William Cawthorne Unwin. The Testing of Materials of Construction: A Text-Book for the Engineering Laboratory and a Collection of the Results of Experiment // Forgotten Books, 2015. – 484 p.
145. Інструментальні методи хімічного аналізу силікатних систем: навч. Посіб. / В.А. Свідерський, Л.П. Черняк, В.Г. Сальник, В.М. О.О. Сікорський, Н.О. Дорогань. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського,

- вид-во «Політехніка», 2017. – 172 с.
146. Кондратенко Л.А., Заварзина Е.И., Добычина Н.Л. Современные методы химического анализа керамических материалов.- М.: ВНИИЭСМ, 1984.- 44 с.
 147. ГОСТ 21216.0-93 – ГОСТ 21216.12-93. Сырье глинистое. Методы анализа. – Взамен ГОСТ 21216.0-81 – ГОСТ 21216.12-81; Введ. 01.01.98. К.: Госстандарт Украины, 1997. – 71 с.
 148. John P. Sibilis. A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis. - VCH, 1996. – 388 p.
 149. Ana C. F. Ribeiro, Cecilia I. A. V. Santos, Gennady E. Zaikov. Chemical Analysis: Modern Materials Evaluation and Testing Methods. - CRC Press, 2016. – 302 p.
 150. ДСТУ Б EN 1744-1:2015. Методи випробувань хімічних характеристик наповнювачів. Частина 1. Хімічний аналіз. – Введ. 01.10.2016. К.: ДП «УкрНДНЦ», 2016. – 30 с.
 151. ДСТУ Б В.2.1-19:2009. Основи та підвалини будинків і споруд. Ґрунти. Методи лабораторного визначення гранулометричного (зернового) та мікроагрегатного складу. Введ. 01.10.2010. К.: ДП «УкрНДНЦ», 2010. – 29 с.
 152. Лукин Е.С., Андрианов Н.Т. Технический анализ и контроль производства керамики. М.: Стройиздат, 1986. – 272 с.
 153. Дятлова Е.М., Бирюк В.А. Химическая технология керамики и огнеупоров. Лабораторный практикум. Учебное пособие. Минск: БГТУ, 2006. – 284 с.
 154. Дерягин Б. В., Захаев М. Н., Талаев М. В. Прибор для определения коэффициента фильтрации и капиллярной пропитки пористых и дисперсных тел. Новые методы физико-химических исследований. М.: Изд-во АН СССР, 1957.–С. 102-107.
 155. Пащенко А.А., Крупа А.А., Сви́дєрський В.А. К вопросу определения

- гидрофобности пористых дисперсных материалов // Докл. АН УССР. – Сер. Б. – 1974. – №10. – С. 913-916.
156. Myronyuk, O., Baklan, D., Nudchenko, L. Evaluation of the Surface Energy of Dispersed Aluminium Oxide Using Owens-Wendt Theory. *Technology Audit and Production Reserves*, 2020, 2 (1 (52)), 25-27.
 157. Farmer, V.C. The Layer Silicates. In: Farmer, V.C., *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society, London, 1974. – pp. 331-363.
 158. Арнаутов Н.В., Глухова Н.М., Яковлева Н.А. Приближенный количественный спектральный анализ природных объектов: 27 таблицы появления и усиления спектральных линий. Новосибирск: Наука, 1987. – 104 с.
 159. Marwa El-Azazy. *Infrared Spectroscopy - Principles, Advances, and Applications*. - IntechOpen, 2019. – 178 с.
 160. Методы минералогических исследований. Справочник. / Под ред. А.И. Гинзбурга. М.: Недра, 1985. – 480 с.
 161. Пономарев В.В. Рентгеноструктурные методы исследования в инженерной геологии. М.: Недра, 1981. – 194 с.
 162. Михеев В.Н. Рентгенометрический определитель минералов. М.: Гос. научн.-техн. изд-во, 1957. – 34 с.
 163. Powder Diffraction File. ISPDFS, International Centre for Diffraction Data. (ASTM). – (картотека Американского общества испытателей материалов ASTM). Наиболее полный рентгенометрический справочник.
 164. ДСТУ Б А.1.1-8-94. Метод рентгеноструктурного аналізу матеріалів. Апаратурне оформлення. Терміни та визначення. Введ. 01.10.1994. К.: Держкоммістобудування України, 1994. – 33 с.
 165. Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р. Экспериментальная петрография. М.: Изд. Московского университета, 1984. – 256 с.
 166. Петрография и петрология магматических, метаморфических и метасоматических горных пород: Учебник / М.А. Афанасьева, Н.Ю. Бардина, О.А. Богатикова. М.: Логос, 2001. – 768 с.

167. Егорова О.В. Техническая микроскопия. Практика работы с микроскопами для технических целей. С микроскопом на "ты". М.: Техносфера, 2007. – 360 с.
168. А.И. Власов, К.А. Елсуков, И.А. Косолапов. Оптическая микроскопия: учебное пособие. М.: Изд.-во МГТУ им.Н.Э.Баумана, 2011. – 184 с.
169. ДСТУ Б А.1.1-10-94. Метод мікроскопічного кількісного аналізу структури матеріалів. Терміни та визначення. Введ. 01.10.94. К.: Держком-містобудування України, 1994. – 36 с.
170. ДСТУ Б А.1.1-9-94. Метод електронної мікроскопії матеріалів. Терміни та визначення. Введ. 01.10.94. К.: Держкоммістобудування України, 1994. – 29 с.
171. А.И. Власов, К.А. Елсуков, И.А. Косолапов. Электронная микроскопия: учебное пособие. М.: Изд.-во МГТУ им.Н.Э.Баумана, 2011. – 168 с.
172. ДСТУ Б В.2.7-42-97. Методи визначення водопоглинання, густини і морозостійкості будівельних матеріалів і виробів. Введ. 01.07.97. К.: Держкоммістобудування України, 1997. – 27 с.
173. Клюковский Г.И., Ульянова Г.Г. Лабораторный практикум по общей технологии строительных материалов. М.: Высшая школа, 1982. – 208 с.
174. Дятлова Е.М., Бирюк В.А. Химическая технология керамики и огнеупоров. Лабораторный практикум. Учебное пособие. Минск: БГТУ, 2006. – 284 с.
175. Виготовлення та тестування композитів з різновидами мінеральних зв'язуючи і наповнювачів: лабораторний практикум / [В.М. Пахомова, Н.О. Дорогань, Л.П. Черняк] // Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, вид-во «Політехніка», 2019. – 68 с.
176. Практикум по химической технологии керамики: учеб. пособие для вузов / Н.Т. Андрианов, В.Л. Балкевич, А.В. Беляков [и др.];

- под ред. И.Я. Гузмана. М.: ОООРИФ «Стройматериалы», 2005. – 336 с.
177. Vuayarragavan R., Mullainathan S. Study of Raw Materials for Making Ceramic Product and Physico-Mechanical Properties of Ceramic Product Made from Rock Residue Powderf / Asian Journal of Chemistry, 2013. – Vol. 25. – pp. 449-454.
178. ГОСТ 15079-69. Керамика фильтрующая. Методы испытаний. Введ. 07.01.70. М.: Госстандарт СССР, 1970. – 25 с.
179. Тацль Г. Оценка свойств строительных материалов с помощью мини-ЭВМ: Пер. с нем. М.: Стройиздат, 1986. – 120 с.
180. Григорьев О.Н., Карпова И.Д., Козьмина З.П. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1955. – 212 с.
181. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1974. – 413 с.
182. Гидрофобный вспученный перлит / А.А. Пащенко, М.Г. Воронков, А.А. Крупа, В.А. Свицерский. Киев: Наукова думка, 1977. – 204с.
183. V.C.Farmer, J.D.Russell. The infra-red spectra of layer silicates. - Spectrochimica Acta, 1964. – Vol. 20. – Is. 7. – pp. 1149-1173.
184. Беллами Л. Новые данные по ИК- спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1974. – 444 с.
185. Лазарев А.Н., Миргородский Н.П., Игнатъев И.С. Колебательные спектры сложных окислов. Л.: Наука, 1975. – 296 с.
186. R. Van Der Marel, H. W. van der Marel, H. van der Marel, H. Beutelspacher. Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and Their Admixtures // Elsevier Scientific Publishing Company, 1976 – Science. – 396 p.
187. Chukanov Nikita V., Chervonnyi Alexandr D. Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds // Springer International Publishing, 2016. – 1109 p.
188. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М.: Изд. МГУ,

1967. – 187 с.
189. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968. – 348 с.
190. Marwa El-Azazy. Infrared Spectroscopy - Principles, Advances, and Applications. - IntechOpen, 2019 – 178 p.
191. Білоусов О.Ю. Різновиди шамоту як фактор впливу на структуру та властивості пористої кераміки / О.Ю. Белоусов, В.А. Свідерський, Л.П. Черняк, О.М. Шнирук // Строительные материалы и изделия, 2020. – № 1-2. – С. 40-42.
192. L. I. Melnyk, L. P. Chernyak, V. A. Sviderskyu, O. Yu. Belousov, A. V. Nehreyko. Structure and properties of polymer composite based on natural zeolite / French-ukrainian journal of chemistry (2020). – Volume 08. – pp. 12-18.
193. Білоусов О.Ю. Різновиди наповнювачів для виготовлення фільтруючих виробів / О.Ю. Білоусов, В.А. Свідерський, Л.П. Черняк // Science, research, development. Technics and technology. № 18. – International conference Ваку/Баку, 29.06.-30.06.2019. – pp. 27-33.
194. Білоусов О.Ю. Властивості поверхні та ліофільність матеріалів для пористої кераміки / О.Ю. Білоусов, В.А. Свідерський, Л.П. Черняк // LV Международная заочная конференция «Развитие науки в XXI веке». Харьков, 2019. – С. 54-64.
195. Білоусов О.Ю. Вплив різновидів шамоту на структуру та властивості пористої кераміки / О.Ю. Білоусов, В.А. Свідерський, О.В. Миронюк // Керамика: наука и жизнь, 2020. – № . 2 (47). – С. 15-20.
196. Мельник Л. І., Білоусов О. Ю. Композиційний матеріал на основі андезиту з різновидами полімерного звязуючого. // Abstracts of X International Scientific and Practical Conference «Topical issues of the

- development of modern science» (Sofia, Bulgaria 4-6 June 2020). – С. 536-543.
197. Білоусов О.Ю. Пориста кераміка на основі відсівів андезиту / О.Ю. Білоусов, Л.П. Черняк, О.М. Шнирук // Modern scientific researches, 2020. – т. 12-01. – С. 12-17.
198. Білоусов О.Ю., Свідерський В.А., Черняк Л.П. Пориста кераміка на основі відсівів граніту // Natural and Technical Sciences, 2020. – Vol. VIII. – Is. 233. – pp. 61-63.
199. Михуткин А.А. Исследование пространственной микроструктуры пористых материалов методом трехмерной реконструкции по данным ФИП/РЭМ / А.А. Михуткин, В.Б. Пичкур, И.А. Каратеев и др. // 3-я Школа молодых ученых «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях наноструктур и наноматериалов» -Черноголовка, 2015. – С. 6-8.
200. Кузьмин В.А. Изучение анизотропии микростроения пород-коллекторов нефти и газа методами электронной микроскопии / В.А. Кузьмин, Н.А. Скибицкая // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2012. – № 2. – С. 100-107.
201. Білоусов О.Ю., Свідерський В.А., Черняк Л.П., Варшавець П.Г. Використання відходів виробництва паперу в технології пористої кераміки // «Sciences of Europe», 2021. – N 63. - Vol. 1. – pp. 14-19,
202. Белоусов О.Ю. Пористая керамика для систем водоочистки / О.Ю. Белоусов // Строительные материалы и изделия. – 2007. - № 1(42). – С. 27 -28.
203. Белоусов О.Ю. Использование пористой керамики в системах орошения почвы / О.Ю. Белоусов // Керамика: наука и жизнь, 2008. – № 1. – С.11-16.

204. Пат. 53283 А Україна, МПК С04В 35/00. Спосіб виготовлення виробів фільтруючої кераміки з щілиноподібною порожниною / Білоусов О.Ю., Сабардак В.І., заявник та патентовласник Білоусов О.Ю. - № 2002 0443244; заявл. 19.04.2002, опубл. 15.01.2003, Бюл. № 1.
205. Пат. 39564 А Україна, МПК С04В 35/00. Спосіб виготовлення виробів фільтруючої кераміки / Білоусов О.Ю.; Белоус К.П., Сабардак В.І., Логвінова Т.Н. заявник та патентовласник Білоусов О.Ю.; Белоус К.П. - № 2000 105793; заявл. 13.10.2000, опубл. 15.06.2001, Бюл. № 5.
206. Пат. 41623 Україна, МПК В01D29/00. Фільтрувальний елемент дискового фільтра/ Белоус К.П., Білоусов О.Ю.; Сабардак В.І., заявник та патентовласник Белоус К.П., Білоусов О.Ю. – № 2000116432; заявл. 14.11.2000, опубл. 16.08.2004, Бюл. № 8.
207. Пат. 41623 А Україна, МПК В01D29/00, С04В38/00. Фільтрувальний елемент дискового фільтра/ Белоус К.П., Білоусов О.Ю.; Сабардак В.І., заявник та патентовласник Белоус К.П., Білоусов О.Ю. - № 2000116432; заявл. 14.11.2000, опубл. 17.08.2001, Бюл. № 8.
208. Пат. 63095 Україна, МПК В01D29/00, С04В38/00. Фільтрувальний елемент дискового фільтра (Варіанти) / Білоусов О.Ю.; Дорозов М.Ю., Сабардак В.І., Алеко В.О., заявник та патентовласник Білоусов О.Ю. – № 2002119310; заявл. 22.11.2002, опубл. 15.12.2005, Бюл. № 12.
209. Пат. 63095 А Україна, МПК В01D29/00, С04В38/00. Фільтрувальний елемент дискового фільтра, його варіанти / Білоусов О.Ю.; Дорозов М.Ю., Сабардак В.І., Алеко В.О., заявник та патентовласник Білоусов О.Ю. – № 2002119310; заявл. 22.11.2002, опубл. 15.01.2004, Бюл. № 1.

210. Пат. 50945 А Україна, МПК А01G25/06. Внутрішньогрунтовий зрошувач / Білоусов О.Ю.; Дорозов М.Ю., Сабардак В.І., заявник та патентовласник Білоусов О.Ю. – № 2001096387; заявл. 18.09.2001, опубл. 15.11.2002, Бюл. № 11.
211. Фильтры для жидкостей. Каталог. Часть 1. Фильтры непрерывного действия для жидкостей. - М.: Цинтихимнефтемаш, 1989, -140 с.
212. Лунев В.Д., Емельянов Ю.А. Фильтрование в химической промышленности. Л.: Химия, 1982. – 68 с.
213. Беркман А.С. Пористая проницаемая керамика / А.С. Беркман, И.Г. Мельникова // Л.: Стройиздат, 1969. – 140 с.

ООО «Экосинтез-Керамикс ЛТД»

ООО «Экосинтез-Керамикс ЛТД», организованная на базе крупнейшего в Украине предприятия по выпуску керамических изделий, в настоящее время является единственным предприятием по выпуску **пористых керамических фильтров**, которые не подвергаются воздействию кислот, щелочей, хорошо выдерживают высокие температуры и обладают необходимой механической прочностью. Наше предприятие предлагает заключить договора на поставку керамических фильтров размерами 120x70x250 керамика 21.

ФИЛЬТРУЮЩИЕ ЭЛЕМЕНТЫ ИЗ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ

Области применения пористых керамических фильтров обширны:

- для очистки суспензий, газов, воздуха в химической, сахарной, машиностроительной, гидролизной, нефтеперерабатывающей, топливной промышленности и цветной металлургии;
- фильтрации железистых и никелевых пульп при производстве никеля;
- очистки селено сульфитных растворов, фильтрации сорбозы, глюкозы от активного угля и сорбита катализаторов в производстве витамина С;
- очистка промышленных и бытовых сточных вод;
- обезвоживание нефти, очистка минеральных вод от бактерий (подача воды на фильтр под давлением и очистка фильтров водой под давлением);
- очистка грунтовых вод от породы, очистка водопроводной воды от взвешенных частиц;
- фильтрация водно-спиртовых растворов в ликероводочном производстве;
- очистка жидкого воздуха и кислорода в кислородной промышленности.

Их используют для пневмотранспортирования и разгрузки пылевидных материалов – апатитов, фосфоритов, муки, цемента, для перемешивания в реакторах жидких и газообразных сред, барботаж питательных сред с целью введения кислорода воздуха для поддержания жизнедеятельности микроорганизмов в пивоваренной и дрожжевой отраслях промышленности; при производстве инсектофунгицидов и пр.

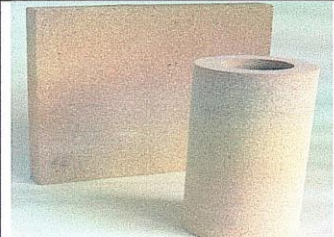
Основными требованиями, предъявляемыми к керамическим фильтрам, являются:

- высокая проницаемость для жидкостей и газов;
- механическая прочность и химическая стойкость.

Керамические фильтры обладают высокой механической прочностью и химической стойкостью. Они являются наиболее долговечными и обеспечивают возможность автоматизации производственных процессов.

Замена тканевых фильтров керамическими, дает значительный экономический эффект, позволяет увеличить производительность труда, экономить материалы, улучшает условия труда.

Техническая характеристика фильтрующих элементов из пористой керамики диаметром 120x70x250.

ЭСКИЗ	Керамика	Нр 21	Нр 32
	1. Коэффициент проницаемости КП, Дарси	12-25	31-78
	2. Кажущаяся пористость, в %	36	35
	3. Диаметр пор основной, Мкм	50-65	80-105
	4. Предел прочности при сжатии, МПа (кгс/см ²)	27,5(275)	21 (210)
	5. Испытание гидравлическим давлением, МПа, не менее	2,5	2,0
	6. Кислотостойкость в % не менее	97	97
	7. Щелочестойкость в % не менее	90	90

Техническая характеристика фильтрующих плит размерами 300x300x35; 350x300x35; 400x300x35; 450x300x35.

Наименование показателей	Норма
1. Средний диаметр Мкм 1 категория.	140 +/- 40
2. Предел прочности при изгибе Мпа (кгс/см.кв, не менее)	3(30)
3. Гидравлическое сопротивление плит при расходе воздуха 200 литров в мин., единица измерения кПа (мм.вод.ст.).	2,9+-1,6 294 – до 64

г. Славянск, Донецкая обл., ул. Коммунаров 14-а,
тел. 9-12-67 факс 3-52-07

ОКП 57 5400
ДКПП 26.24.12

Група И 15
УКНД 81.060 20



**ИЗДЕЛИЯ ФИЛЬТРУЮЩИЕ ИЗ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ
ВИРОБИ ФІЛЬТРУВАЛЬНІ З ПОРИСТОЇ КЕРАМІКИ
ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ
ТЕХНІЧНІ УМОВИ**

ТУ У 26.2-32233266-001-2003
(Вводятся впервые)

Срок введения с «22» 08 2003г.

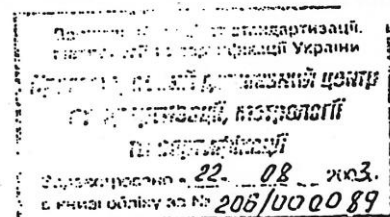
РАЗРАБОТАНО:

Заместитель директора

Л.И. Турчанова

«16» 04 2003г.

г.Славянск
2003г.



ТУУ 26.2-32233266-001-2003

Настоящие технические условия распространяются на изделия фильтрующие из пористой керамики (далее изделия), имеющие форму труб, стаканов, плит, дисков, сегментов и другую форму, предлагаемую заказчиком или разработчиком изделия. Изделия изготавливаются из керамического материала образующего после обжига и термической обработки пористую структуру, проницаемую для жидкостей или газов.

Изделия применяются для фильтрации эмульсий и суспензий, расплавов металлов и их сплавов, минеральных солей, очистки пылевоздушных смесей и газов, для аэрации, дезодорации и газонасыщения жидких сред в различных производствах, в том числе в водоподготовке, при производстве продуктов питания, соков, минеральных вод и алкогольных напитков, при фильтрации, очистке и хлорировании питьевой воды, а также в сельскохозяйственном производстве в качестве внутрипочвенных оросителей. Рабочая среда – минеральные кислоты любых концентраций (за исключением плавиковой и фосфорной), растворители, в том числе и органические, а также щёлочи концентрацией до 10%.

Основными потребителями изделий являются предприятия пищевой, химической, горнометаллургической и других отраслей промышленности, коммунального и сельского хозяйства.

Данные технические условия не могут применяться, тиражироваться и распространяться в качестве официального документа без разрешения держателя подлинника этих ТУ- ООО «Экосинтез – Керамикс ЛТД»

Условное обозначение изделия при заказе состоит из названия изделия, геометрических размеров и обозначения настоящих технических условий.

Пример записи обозначения изделия при заказе:

Труба Ø200×170мм длиной 450мм, диаметр пор 80 – 105 мкм, ТУУ 26.2-32233266-001-2003;

Плита 300×300мм, толщина 30мм, диаметр пор 112 – 140 мкм ТУУ 26.2-32233266-001-2003.

При разработке изделия использованы патенты и изобретения Украины: - №39564А, № 41623А, №50945А.

Обязательные требования к качеству продукции, обеспечивающие ее безопасность при изготовлении и использовании для здоровья и имущества населения, охраны окружающей природной среды, изложены в таблице 3 и разделе 4.

Настоящие технические условия пригодны для целей сертификации.

1 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящих технических условиях приведены ссылки на такие нормативные документы:

ДСТУ 2296-93 Національний знак відповідності. Форма, розміри, технічні вимоги та застосування.

- ТУУ 26.2-32233266-001-2003
- ДСТУ 3413-96 Система сертифікації УкрСЕПРО. Порядок проведення сертифікації продукції.
- ДСТУ 3498-96 Система сертифікації УкрСЕПРО. Бланки документів. Форма та опис.
- ГОСТ 12.0.001-82 ССБТ. Основные положения.
- ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования.
- ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
- ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
- ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.
- ГОСТ 12.2.003-91 ССБТ. Оборудование производственное. Общие требования безопасности.
- ГОСТ 12.3.002-75 ССБТ. Процессы производственные. Общие требования безопасности.
- ГОСТ 12.3.009-76 ССБТ. Работы погрузочно-разгрузочные. Общие требования безопасности.
- ГОСТ 12.4.013-85 "ССБТ. Очки защитные. Общие технические условия"
- ГОСТ 12.4.021-75 ССБТ. Система вентиляционная. Общие требования.
- ГОСТ 12.4.028-76 ССБТ. Респираторы ШБ-1 "Лепесток". Технические условия.
- ГОСТ 12.4.041-89 ССБТ. Средства индивидуальной защиты органов дыхания фильтрующие. Общие гигиенические требования.
- ГОСТ 12.4.133-83 ССБТ. Средства индивидуальной защиты рук. Перчатки камерные. Общие технические требования.
- ГОСТ 17.0.0.01-79 Охрана природы. Метрологическое обеспечение контроля загрязненности атмосферы, поверхностных вод и почвы. Основные положения.
- ГОСТ 17.2.3.02-78 ССБТ. Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями.
- ГОСТ 166-89 Штангенциркули. Технические условия
- ГОСТ 427-75 Линейки измерительные металлические. Технические условия.
- ГОСТ 473.1-81 Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Методы испытаний. Метод определения кислотостойкости.
- ГОСТ 473.2-81 Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Методы испытаний. Метод определения щелочестойкости.
- ГОСТ 473.4-81 Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Методы испытаний. Метод определения кажущейся плотности и кажущейся пористости.
- ГОСТ 473.6-81 Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Методы испытаний. Метод определения предела прочности при сжатии.
- ГОСТ 2874-82 Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством.
- ГОСТ 2991-85 Ящики дощатые неразборные для грузов массой до 500 кг. Общие технические условия.
- ГОСТ 5244-79 Стружка древесная. Технические условия.

ТУУ 26.2-32233266-001-2003

- ГОСТ 7032-75 Глина бентонитовая для тонкой и строительной керамики. Технические условия.
- ГОСТ 8273-75 Бумага оберточная. Технические условия.
- ГОСТ 12301-81 Коробки из картона и комбинированных материалов. Общие технические условия.
- ГОСТ 14192-96 Маркировка грузов.
- ГОСТ 15079-69 Керамика фильтрующая. Методы испытания
- ГОСТ 17811-78 Мешки полиэтиленовые для химической продукции. Технические условия.
- ГОСТ 18477-79 Контейнеры универсальные. Типы, основные параметры размеры.
- ГОСТ 24297-87 Входной контроль продукции. Основные положения.
- ГОСТ 25757-83 Пылеуловители инерционные сухие. Типы и основные параметры.
- ГОСТ 27574-87 Костюмы женские для защиты от общих производственных загрязнений и механических воздействий. Технические условия.
- ГОСТ 27575-87 Костюмы мужские для защиты от общих производственных загрязнений и механических воздействий. Технические условия.
- ГОСТ 28507-90 Обувь специальная кожаная для защиты от механических воздействий. Технические условия.
- ТУ У 00188340-001-95 Глина «Прима-Веска». Технические условия.
- ТУ 14-8-173-75 Шамот. Технические условия.
- ТУ У 322-7-00190503-083-97 Шамот огнеупорный кусковой марки ШГЧ.
- СниП 11-4-79 Естественное и искусственное освещение.
- СНиП 111-4-80 Техника безопасности в строительстве.
- СниП 2.04.01-85 Внутренний водопровод и канализация зданий
- СниП 2.04.05-91 Отопление, вентиляция и кондиционирование.
- СниП 2.09.04-87 Административные и бытовые здания.
- СанПиН 4630-88 Охрана поверхностных вод от загрязнения.
- СР 1042-73 Организация технологических процессов и гигиенические требования к производственному оборудованию.
- СН № 4088-86 «Санитарные правила и нормы по охране поверхностных вод от загрязнений».
- ДСП 210-97 «Державні санітарні правила охорони атмосферного повітря населення (від забруднення хімічними і біологічними речовинами)».
- ДСН 3.3.6.037-99 Державні санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку.
- ДСН 3.3.6.039-99 Державні санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації.
- ДСН 3.3.6.042-99 Державні санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень.
- НРБУ-97 Норми радіаційної безпеки України.
- СанПиН 42-123-4240-88 «Допустимые количества миграции (ДКМ) химических веществ, выделяющихся из полимерных и других материалов, контактирующих с пищевыми продуктами. Методы их определения».
- СП 4783-88 «Санитарные правила для производства синтетических

ТУУ 26.2-32233266-001-2003
 полимерных материалов и предприятий по их переработке”.
 ДСанПіН 2.2.7.029-99 “Гігієнічні вимоги щодо поводження з
 промисловими відходами та визначення їх класу для здоров'я населення”.
 СП 4690-88 “Санитарные правила содержания территории населенных
 мест”.
 СН 4433-87 “Санитарные нормы допустимых концентраций химических
 веществ в почве”.
 Наказ МОЗ України № 45 від 31.03.94 р. “Про затвердження Положення
 про порядок проведення медичних оглядів працівників певних категорій”.

2 ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

2.1 Изделия должны соответствовать требованиям настоящих технических условий, технологическому регламенту, и конструкторской документации утвержденной в установленном порядке.

2.2 Форма и размеры изделий должны соответствовать требованиям, указанным в таблице 1 и приложении А. По согласованию с потребителем допускается изготовление изделий других типоразмеров.

Таблица 1

Наименование параметра	Форма изделия				
	стакан	труба	плита	сегмент	диск
Наружный диаметр, мм	15-30	50-200	-	-	400
Внутренний диаметр, мм	10-22	20-180	-	-	-
Длина, мм	10-30	100-500	200-500	490	-
Ширина, мм	-	-	200-500	400	-
Толщина, мм	-	-	20-60	25	25-40

2.3 Предельные отклонения от номинальных размеров изделия по длине, ширине, и толщине не должно превышать значений, указанных в чертежах.

2.4 Изделия по показателям внешнего вида должны соответствовать требованиям, указанным в таблице 2.

ТУУ 26.2-32233266-001-2003

Таблица 3

Наименование показателя	Норма
1. Коэффициент проницаемости, K_d , Дарси	5-200
2. Кажущаяся пористость, %, не менее	20-40
3. Диаметр пор, мкм	пористые микропористые ультрапористые
	10-500 1-10 0,1-1
5. Предел прочности при сжатии, Мпа (кгс/см^2), не менее	21(210)
6. Кислотостойкость, %, не менее	95-97
7. Щелочестойкость, %, не менее	85-90

2.12 Диаметр основных пор не должен превышать величину, оговоренную договором. Основные поры должна иметь не менее 70% поверхности изделия.

2.13 Суммарная удельная активность природных радионуклидов в изделии не должна превышать 370 Бк/кг.

2.14 Основное сырье материалы при производстве изделий:

-глина бентонитовая по ГОСТ 7032 и другие содержанием Al_2O_3 не менее 19% и Fe_2O_3 не более 11%

-шамот по ТУ 14-8-173; ТУ У 322-7-00190503-083 и другие с содержанием Al_2O_3 не менее 32% и Fe_2O_3 не более 2,5%

-глина «Прима-Веско» по ТУУ 00188340-001 и другие содержанием Al_2O_3 не менее 18% и Fe_2O_3 не более 2%

3 МАРКИРОВКА, УПАКОВКА

3.1 Маркировка продукции должна быть четкой, выполненный типографским или машинописным способом, на которой указывается:

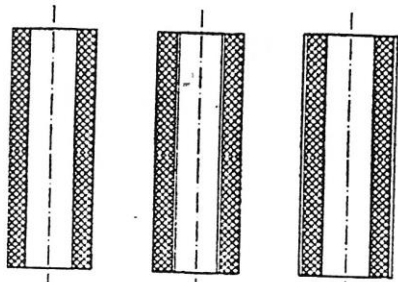
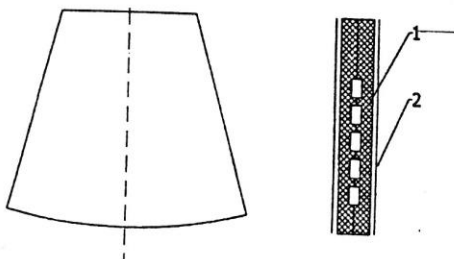
- наименование или товарный знак и адрес предприятия-изготовителя;
- наименование и количество изделий;
- дата изготовления;
- обозначение настоящих технических условий.
- штамп ОТК.

3.2 Этикетка или ярлык должны быть прикреплены к упаковке или вложены в неё.

3.3 Маркировка выполняется на украинском языке, При поставке продукции за пределы Украины маркировка выполняется на украинском языке и языке обусловленным контрактом.

ТУУ 26.2-32233266-001-2003

Приложение А
(обязательное)

 <p>1 2 3</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Стакан из фильтрующей керамики 2. Стакан из фильтрующей керамики с внутренним микропористым или ультрапористым слоем 3. Стакан из фильтрующей керамики с наружным микропористым или ультрапористым слоем
 <p>1 2 3</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Труба из фильтрующей керамики 2. Труба из фильтрующей керамики с внутренним микропористым или ультрапористым слоем 3. Труба из фильтрующей керамики с наружным микропористым или ультрапористым слоем
 <p>1 2</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Плита из фильтрующей керамики 2. Плита из фильтрующей керамики с микропористым или ультрапористым слоем
	<p style="text-align: center;">Сегмент</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Пористая керамика 2. Микропористый или ультрапористый слой
 <p>1 2</p>	<p style="text-align: center;">Диск</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Пористая керамика 2. Микропористый или ультрапористый слой

ОКП 57 5400
ДПКП 26.24.12

Група И 15
УКНД 81.060 20



ВИРОБИ ФІЛЬТРУВАЛЬНІ З ПОРИСТОЇ КЕРАМІКИ ТЕХНІЧНІ УМОВИ

ТУ У 26.2-32233266-001-2003

Зміни

Термін введення з 01.03.2021

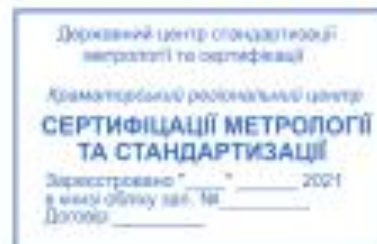
РОЗРОБНИК:

Кафедра хімічної технології
Композиційних матеріалів
КПІ ім. Ігоря Сікорського
В.о. Завідувач кафедри

_____ В.А. Свідерський

Відповідальний виконавець

_____ О.Ю. Білоусов



Внести наступні зміни та доповнення

п.2.14 Основні сировинні матеріали для виробництва пористої кераміки:

- рідке скло за ТУ У 20.1-00293255-004:2014;
- глина бентонітова та порошки з неї за ТУ У 320.00136751.032-99;
- шамот подрібнений високовипалювальний з вогнетривкої глини за ТУ У 322-7-00190503-06096 Ч1;
- шамот з низькотемпературного випалу з легплавкої глини та сумішей глин за ДСТУ Б В.2.7-61:2008 Будівельні матеріали. Цегла та камені керамічні рядові і лицьові. Технічні умови (EN 771-1:2003, NEQ);
- цеоліт природний подрібнений за ТУ У 15,7-31251965-00:2009. Цеоліт природний подрібнений Сокирнийського родовища; ТУ 2163-004-61604634-2013. Природний цеоліт "СОКИРНІТ"

ЗАСТОСУВАННЯ ПОРИСТОЇ КЕРАМІКИ В ТЕХНІЧНИХ СИСТЕМАХ ВОДООЧИЩЕННЯ ТА ЗРОШЕННЯ ГРУНТУ.

(Проектні пропозиції)

Результати проведених досліджень знайшли практичне використання при створенні та вдосконаленні ряду технічних систем.

Пориста кераміка для систем водоочищення

З використанням виготовленої пористої кераміки здійснюється біологічне очищення стічних вод в аеротенках – резервуарах, де створюються штучні умови для окиснення органічних речовин шляхом введення активного ілу та кисню разом із повітрям.

На основі виконаних досліджень розроблена конструкція погрузної аераційної системи із застосуванням фільтруючих плит з пористої кераміки.

На підприємстві ТОВ «Ситалл» (м. Слов'янськ Донецької області) було виготовлено та передано для промислових випробувань 5 зразків аераторів у вигляді лотків довжиною 1,0м і шириною 0,15м, на поверхні яких змонтовані фільтрувальних плит з пористої кераміки (рис. 1).

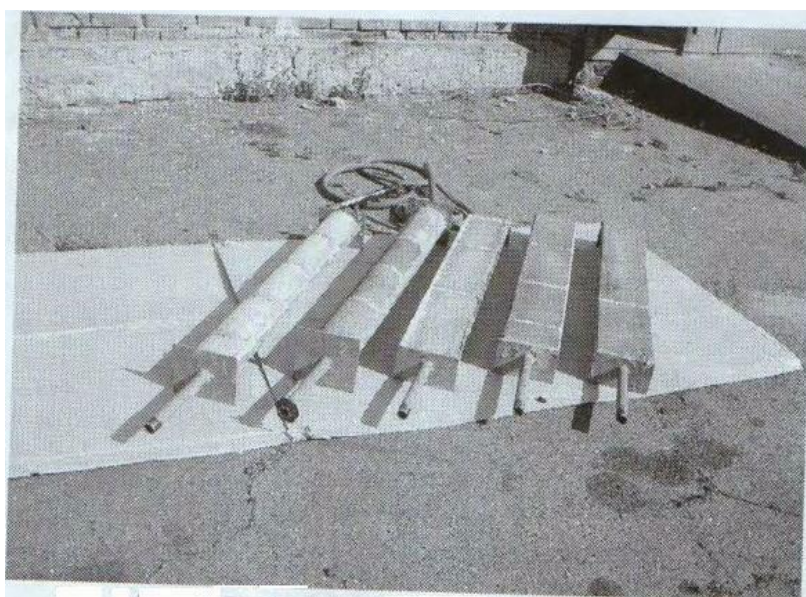


Рис. 1. Загальний вигляд зразків аераторів

Лоток являє собою трубно-рамну конструкцію на основі из половини труби зовнішнім діаметром 108x4.2 мм з елементами кріплення фільтруючих плит та розташованими з протилежних боків патрубками для подання повітря та для відведення води (рис. 2).

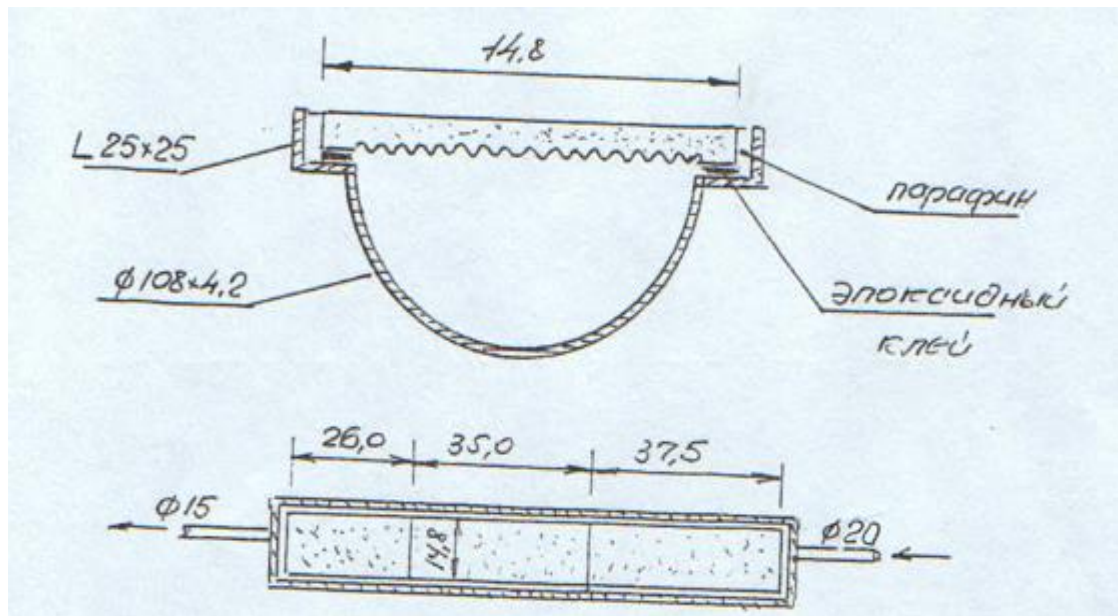


Рис. 2. Устаткування і кріплення фільтруючих плит в лотках аераторів

Промислові випробування запропонованого устаткування показало:

– аератори з фільтруючими плитами товщиною до 28мм відзначаються достатньо високою повітряпроникністю та ступенем диспергування повітря, що обумовлює збільшення площі поверхні контактів бульбашок повітря із водою;

– основні показники технологічних параметрів, що характеризують продуктивність аераторів по кисню, необхідному для споруд біологічного очищення стічних вод становлять:

- витрати повітря – 6,0-8,5 літрів / годину;
- окисна потужність – 60,0-75,0 гО₂/м³годину;
- коефіцієнт використання повітря – 13,3-13,7 гО₂/м³годину;
- коефіцієнт використання кисню – 6,0-6,2 %;
- інтенсивність аерації – 4,1-4,9 м³/м²годину.

Фільтруючі плити з пористої кераміки характеризуються:

- - стійкістю до корозії та хімічною стійкістю до кислот і лугів;
- - відсутністю деформації, пов'язаних із коливанням температури;
- - стійкістю до гідравлічних ударів.

Аератори монтуються в окремі секції та становлять уздовж коридорів аеротенків. Це забезпечує необхідне подання повітря по довжині аеротенка, що є важливим для забезпечення технологічного процесу біологічного очищення стічних вод. Крім того, таке конструктивне рішення спрощує експлуатацію аераторів у випадках необхідності регенерації або заміни фільтросних пластин.

Вузли кріплення аераторів прості для виконання, монтажу та обслуговування. Збирання секцій проводиться на зовнішній поверхні, встановлення в аеротенках може проводитися без спорожнення очисних споруд.

Техніко-економічна ефективність використання розроблених аераторів у порівнянні з іншими системами визначається зменшенням: вартості на 15-35 %, вартості монтажних робіт – в 1,5 раза, експлуатаційних витрат – на 30-40 %

Пориста кераміка для систем зрошення ґрунту

Для розширення напрямків і підвищення ефективності практичного використання пористої кераміки розроблено внутрішньогрунтовий зрошувач [214, 238] – обладнання для підґрунтового зрошування, конструкцію трубопроводів, забезпечуючих подачу та надходження води або живильної рідини до кореневої системи рослин.

Розвиток зрошення, як основи отримання гарантованих врожаїв, вимагає подальшого вдосконалення і впровадження більш ефективних способів поливу, що дозволяють отримати максимум продукції при мінімальних витратах води, праці та енергетичних ресурсів.

Одним з перспективних прийомів регулювання оптимального поєднання водно-повітряного, сольового та поживного режимів ґрунту є

Внутрішньогрунтовий зрошення. Воно дозволяє протягом всього періоду вегетації рослин підтримувати заданий рівень вологості ґрунту, не допускаючи його значних коливань, а також транспортувати в кореневмісному шар ґрунту необхідну кількість речовин. При цьому характер просування води і розчинених в ній поживних речовин в ґрунтовій середовищі залежить не тільки від водно-фізичних і капілярних властивостей ґрунту, але і в значній мірі визначається конструкцією внутріпочвенного зволожувачів.

Відоме обладнання для підґрунтового зрошування, в якому вода по полю розподіляється трубками-зволожниками. Останні виконані пористими або з осередковими зволожниками у вигляді отворів, щілин на трубках, зазорів між сполучаємими трубками та інше. Подібні конструкції забезпечують підвод живильної рідини до корнежиттєвого шару ґрунту і далі до кореневої системи, рослин. Проте при використанні подібних конструкцій зрошувачів неможливо уникнути великих витрат живильної рідини із-за того, що частка рідини відбирається ґрунтом.

Розроблений нами зрошувач складається з двошарової пористої керамічної оболонки, при цьому внутрешня пориста оболонка володіє капілярним ефектом, а зовнішня – крупнопористої структури, що запобігає внутрішній від контакту з ґрунтом і використовується для пророщування корневих волосків рослин.

Таким чином розроблений зрошувач містить канал для живильної рідини, виконаний у вигляді багатошарової оболонки, створеної шарами різної пористості, який відрізняється тим, що канал виконано із окремих секцій, утворених поздовжніми перегородками. При цьому:

- одна із секцій виконана із водонепроникного полімерного матеріалу;
- різна водопроникність багатошарової оболонки утворена шарами керамічного матеріалу з різним розміром діаметрів пор;
- одна секція має зовнішній шар з дрібнопористою структурою, наприклад капілярною, а друга - внутрішній такий же шар;

- внутрішня поверхня однієї із керамічних секцій покрита струмопровідною глазур'ю.

Вказані особливості конструкції дозволяють відбирати зі зрошувача живильну вологу безпосередньо корневою системою рослин. При цьому на 60 % зменшуються витрати живильної вологи, мінімізується засолення ґрунту.

Розроблені зрошувачі можуть укладатися в ґрунт у вигляді безперервних труб із подачею во внутрішню порожнину поливних розчинів, або у вигляді окремих елементів, сполучених між собою в систему гнучкими трубками (рис. 3, 4).

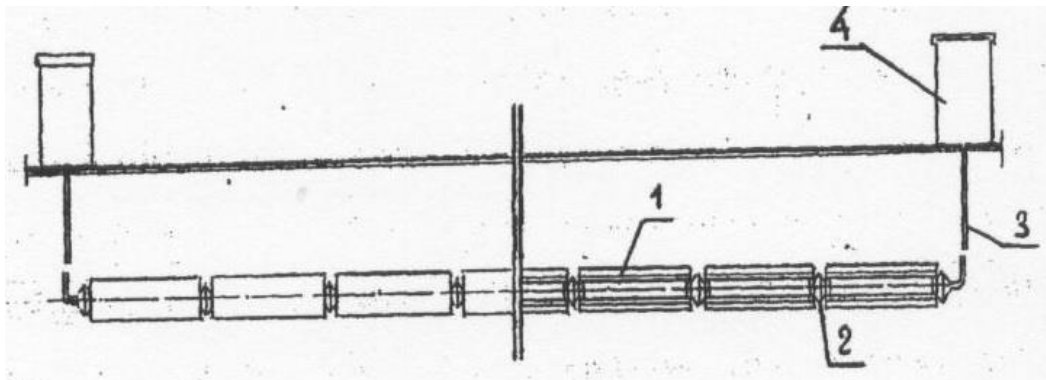


Рис. 3. Система внутрішньогрунтового зрошення: 1 – трубчатий зрошувач, 2 – гнучке з'єднання, 3 – живильна труба, 4 – резервуар води рбо живильного розчину.

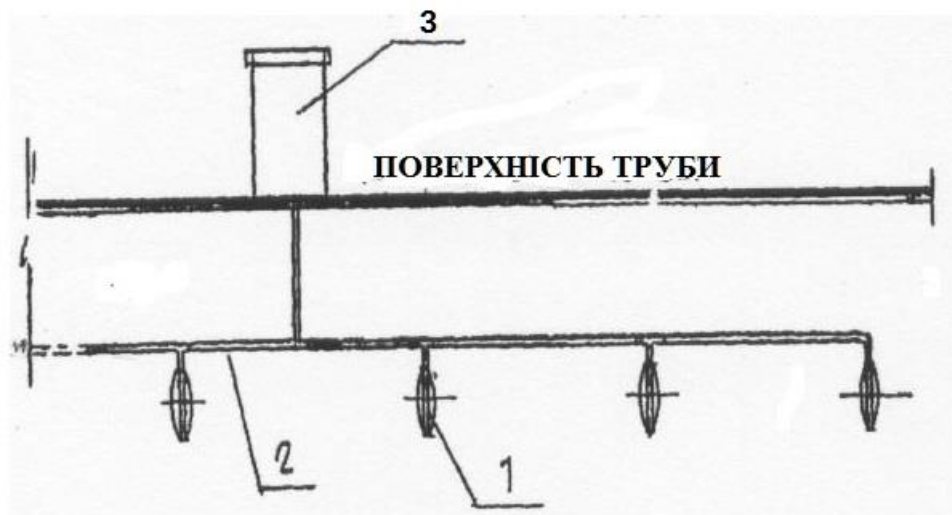


Рис. 4. Устаткування із штучними внутрішньогрунтовими зрошувачами: 1 – штучний зрошувач, 2 – живильна труба, 3 – резервуар води або живильного розчину.

При виконанні даної роботи запропоновано технічне рішення системи внутрішньогрунтового зрошення, що включає джерело водопостачання, насосну станцію, очистні пристрої, станцію підготовки рідких мінеральних добрив, систему трубопроводів.

Запропоновано спосіб внутрішньогрунтового забезпечення корневої системи рослин водою і живильними речовинами та конструкція зрошувача (мембранно-капілярний елемент з пористої кераміки), що має забезпечити:

- зменшення ресурсоемності при реалізації процесу зрошення;
- запобігання іригаційній ерозії ґрунту;
- можливість внесення добрив безпосередньо у корневу систему рослин протягом усього вегетаційного періоду;
- підвищення показників врожайності при збереженні родючості ґрунту;
- можливість агровиробництва в засушливих, екологічно забруднених районах.



УКРАЇНА (11) 41623
(19) (UA) (51) 7 B01D29/00



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ
УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ПАТЕНТ
на винахід

видано відповідно до Закону України
"Про охорону прав на винаходи і корисні моделі"

Голова Державного департаменту
інтелектуальної власності   М. Паладій

(21) 2000116432
(22) 14.11.2000
(24) 16.08.2004
(46) 16.08.2004. Бюл. № 8

(72) Белоус Костянтин Петрович, Білоусов Олег Юрійович, Сабардак Валерій Іванович
(73) Белоус Костянтин Петрович, Білоусов Олег Юрійович

(54) ФІЛЬТРУВАЛЬНИЙ ЕЛЕМЕНТ ДИСКОВОГО ФІЛЬТРА

УКРАЇНА





УКРАЇНА

(19) (UA)

(11) 39564 A

(51) 7 C04B35/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І
НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

Деклараційний патент на винахід

zareestrovano vidpovidno do Zakonu Ukrainy
"Pro oхoronu prav na vinoxodi i korisni modeli" vid 15 grudnya 1993 roku № 3687-XII
u redakcii vid 1 chervnya 2000 roku № 1771-III

Голова Департаменту

М. Паладій

(21) 2000105793

(22) 13.10.2000

(24) 15.06.2001

(46) 15.06.2001. Бюл. № 5

(72) Білоусов Олег Юрійович, Белоус Костянтин Петрович, Сабардак Валерій Іванович,
Логвінова Тамара Миколаївна

(73) Білоусов Олег Юрійович, Белоус Костянтин Петрович

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ВИРОБІВ ФІЛЬТРУЮЧОЇ КЕРАМІКИ

	УКРАЇНА (19) (UA)	(11) 53283 A (51) 7 C04B35/00
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ		
ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ		
Деклараційний патент на винахід		
видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі"		
Голова Державного Департаменту інтелектуальної власності		М. Паладій
<p>(21) 2002043244 (22) 19.04.2002 (24) 15.01.2003 (46) 15.01.2003. Бюл. № 1</p>		
<p>(72) Білоусов Олег Юрійович, Сабардак Валерій Іванович (73) Білоусов Олег Юрійович</p>		
<p>(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ВИРОБІВ ФІЛЬТРУЮЧОЇ КЕРАМІКИ З ЩІЛИНОПОДІБНОЮ ПОРОЖНИНОЮ</p>		
		



УКРАЇНА

(19) (UA)

(11) 50945 A

(51) 7 A01G25/06

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І
НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

Деклараційний патент на винахід

видано відповідно до Закону України
"Про охорону прав на винаходи і корисні моделі"

Голова Державного Департаменту
інтелектуальної власності



М. Паладій

(21) 2001096387

(22) 18.09.2001

(24) 15.11.2002

(46) 15.11.2002. Бюл.№ 11

(72) Білоусов Олег Юрійович, Дорохов Юрій Миколайович, Сабардак Валерій Іванович

(73) Білоусов Олег Юрійович

(54) ВНУТРІШНЬОГРУНТОВИЙ ЗРОШУВАЧ

