

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

На правах рукописи
УДК 666.65.762-14

ЭМИНОВ АФЗАЛ АШРАПОВИЧ

**РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕЛЮЩИХ ТЕЛ
НА ОСНОВЕ МЕСТНЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ
В УСЛОВИЯХ ООО «ИСЕН»**

Специальность: 5А 320404 – Химическая технология
строительных материалов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра

Научный руководитель

к.т.н. Бабаханова З.А.

Диссертация рассмотрена на заседании
кафедры "Технология силикатных
материалов и редких благородных металлов"
и рекомендовано к защите
" ____ " _____ 2013 г.

Заведующий кафедрой

д.т.н., проф. Арипова М. Х.

Допущено к защите
" ____ " _____ 2013 г.

Заведующий отделом
магистратуры

к.т.н., доц. Мухамедов К.Г.

Ташкент-2013

О Г Л А В Л Е Н И Е

ВВЕДЕНИЕ	4
 ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1. Современное состояние исследований по разработке керамических материалов с высокими физико-техническими свойствами.....	8
1.2. Технология получения и область применения керамических материалов с высокой стойкостью к истиранию.....	13
 ГЛАВА II. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ОБОРУДОВАНИЕ И АППАРАТУРА	
2.1. Методы физико-механических и технологических исследований.....	35
2.2. Методы физико-химических исследований, приборы и оборудование.....	41
 ГЛАВА III. ХАРАКТЕРИСТИКА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ МАСС	
3.1. Подбор и характеристика сырьевых ресурсов для получения керамических материалов с высокой стойкостью к истиранию.....	44
3.2. Выбор шихтовых компонентов для оптимального состава высокопрочных керамических материалов.....	55
 ГЛАВА IV. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ МАСС. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ	

4.1. Синтез и получение высокоглиноземистых масс на основе композиций «каолин АКФ-78 - глинозем-содержащий отход - добавки»	64
4.2. Разработка составов высокоглиноземистых масс и получение высокопрочных керамических материалов.....	76
4.3. Структура и физико-технические характеристики полученных материалов.....	79
4.4. Получение и исследование высокоглиноземистых масс оптимального состава.....	90
4.5. Технологическая схема производства керамического материала с высокой стойкостью к истиранию.....	93
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	97
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	99
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ.....	108
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	109

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В настоящее время в Республике Узбекистан в связи с выполнением Программы локализации и интенсивным развитием промышленности, комплексное исследование местных сырьевых ресурсов и разработка составов новых материалов с высокой механической прочностью имеет важное значение в области химической технологии, материаловедении, энергетике, керамики, огнеупоров, вяжущих, стекольных, строительных материалов и ряда других.

При этом следует отметить, что сегодня неотложной актуальной проблемой является разразившийся в 2008 году мировой финансовый кризис, его воздействие и негативные последствия, поиск путей выхода из складывающейся ситуации. Как отмечено в [1], в Узбекистане созданы достаточный запас прочности и необходимая ресурсная база для того, чтобы обеспечить устойчивую и бесперебойную работу наших предприятий и отраслей реальной экономики. В Указе Президента Республики И.А.Каримова от 5 сентября 2000 г. №342 «О Программе локализации производства изделий и материалов на базе местного сырья на период до 2005 г.» предусмотрен ряд направлений, связанных с организацией новых производств и внедрением высокопроизводительных и ресурсосберегающих технологий производства различных материалов и изделий на основе местного сырья [2-3].

В связи с этим в условиях современной экономики для насыщения рынка отечественными товарами - доступными для массового потребления, с целью экономии ресурсов дефицитного высококачественного сырья, экономии топлива, электроэнергии и сокращения транспортных расходов на его доставку необходимо осваивать перспективные месторождений минеральных сырьевых ресурсов.

Известно, что на многих промышленных предприятиях Республики, в связи со значительным увеличением потребностей в

высокоглиноземистых изделиях, одной из серьезных проблем является технология производства высококачественных мелющих тел, в частности керамических на основе местного сырья. Потребность Республики в этих видах высокоглиноземистых материалов до настоящего времени удовлетворяется за счет поставок из других государств. Потребность в высокоглиноземистой керамике с повышенными физико-техническими свойствами очень высока на предприятиях по производству керамических, стекольных и других строительных материалов. Высокоглиноземистая керамика используется в качестве мелющих тел, для футеровки мельниц и другого измельчительного оборудования, для получения электротехнических изделий.

Кроме того, к настоящему времени определено, что у нас в Республике имеются огромные запасы сырьевых ресурсов и геологически разведано достаточное количество месторождений каолинов, тугоплавких глин, доломитов, кварцевых песков и др., которые могут быть широко использованы для производства мелющих тел.

Объектом исследования являлось местное сырьё – Ангренский каолин, глиноземсодержащий отход Шуртанского газохимического комбината, доломит Дехканабадского месторождения, керамический материал на основе местных сырьевых материалов.

Целью работы являлась разработка состава и получение керамических мелющих тел, в частности набивных масс на основе глиноземсодержащего отхода (Шуртангаз ГХК) и Ангренской каолиновой глины с изучением их физико-химических свойств.

Для достижения поставленной цели определены следующие задачи:

- выбор перспективных месторождений глиноземсодержащих сырьевых ресурсов для производства керамических мелющих тел;
- изучение физико-химических характеристик и степени перерождения каолиновых месторождений;

- разработка составов высокоглиноземистых масс на основе местных сырьевых ресурсов;

- проектирование и синтез керамических материалов с высокими физико-механическими свойствами – высокой прочностью и стойкостью к истиранию, разработка состава и технологии получения керамического материала для изготовления мелющих тел.

Методы исследования – физико-химические, кристаллооптический, рентгенографический, дифференциально-термический, ИК спектроскопический, электронно-микроскопический, а также классические методы керамической технологии.

Научная новизна: Изучены химико-минералогические, гранулометрические составы и некоторые физико-химические свойства отхода Шуртангазкого ГХК с использованием современных методов физико-химического анализа. Исследованы процессы термического фазового превращения, происходящие при различных стадиях обжига.

Впервые на основе Шуртангазкого ГХК отхода и Ангреной каолиновой глины с использованием Дехканабадского доломита разработаны эффективные составы высокоглиноземистых керамических масс. Определены оптимальное содержание каолиновых глин в керамических массах. Установлена функциональная зависимость свойств муллитокорундовых масс от их состава и режима термообработки керамических масс.

Практическая ценность – на основе местных сырьевых материалов и отходов производства синтезированы составы керамических материалов, разработаны составы и технологические параметры получения керамических материалов, определены оптимальные составы и технологические параметры получения материалов с высокими прочностными характеристиками и стойкостью к истиранию.

Показана возможность использования отхода Шуртанского ГХК для разработки состава керамических мелющих тел. Научно обоснованы и

экспериментально подтверждены оптимальные составы высокоглиноземистых масс на основе отхода Шуртанского ГХК с использованием Ангреной каолиновой глины.

Реализация работы. Разработанные оптимальные составы керамических мелющих тел на основе Шуртанского отхода и ангреной каолиновой глины с использованием минерализующих и связующих добавок могут быть рекомендованы в качестве мелющих тел для шаровых мельниц.

Область применения – строительная, химическая, машиностроительная, горнодобывающая, нефтехимическая, техническая.

Апробация работы – результаты магистерской диссертационной работы докладывались:

- на III-Республиканской научно-практической конференции «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари». Термез, 2010, 21-23 апрель;

- на Республиканской научно-практической конференции «Инновационные разработки и перспективы развития химической технологии силикатных материалов». Ташкент, 2012, 19-20 января;

- на VI - Международной научно-технической конф. «Современная техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития». 2013, Навои, 14-16 мая.

- на XXII-научно-технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата «Умидли кимёгарлар-2013». Ташкент, ТашХТИ, 2013 г., 9-12 мая.

Структура и объём магистерской диссертации. Диссертационная работа изложена на 109 страницах, иллюстрируется 20 рисунками, 21 таблицами. Включает введение, 4 глав, заключение, список использованной литературы из 80 наименований, список опубликованных работ и приложение.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Современное состояние исследований по разработке керамических материалов с высокими физико-техническими свойствами

Керамика (с древне- греческого κέραμος - глина) — изделия из неорганических материалов (например, глины) и их смесей с минеральными добавками, изготавливаемые под воздействием высокой температуры с последующим охлаждением. В узком смысле слово керамика обозначает глину, прошедшую обжиг. Самая ранняя керамика использовалась как посуда из глины или из смесей её с другими материалами. В настоящее время керамика применяется как индустриальный материал (машиностроение, приборостроение, авиационная промышленность и др.), как строительный материал, художественный, как материал, широко используемый в медицине, науке. В XX столетии новые керамические материалы были созданы для использования в полупроводниковой индустрии и др. областях [4-5].

В зависимости от строения различают тонкую керамику (черепок стекловидный или мелкозернистый) и грубую (черепок крупнозернистый). Основные виды тонкой керамики- фарфор, полуфарфор, фаянс, майолика. Основной вид грубой керамики - гончарная керамика. Кроме того различают керамику карбидную, боридную, силицидную и пр.

Фарфор имеет плотный спекшийся черепок белого цвета (иногда с голубоватым оттенком) с низким водопоглощением (до 0,2%), при постукивании издает высокий мелодичный звук, в тонких слоях может просвечивать. Глазурь не покрывает край борта или основание изделия из фарфора. Сырье для фарфора — каолин, песок, полевой шпат и другие добавки.

Фаянс имеет пористый белый черепок с желтоватым оттенком, пористость черепка 9 -12 %. Из-за высокой пористости изделия из фаянса полностью покрываются бесцветной глазурью невысокой термостойкости. Фаянс применяется для производства столовой посуды повседневного использования. Сырье для производства фаянса - беложгущиеся глины с добавлением мела и кварцевого песка.

Полуфарфор по свойствам занимает промежуточное положение между фарфором и фаянсом, черепок белый, водопоглощение 3 - 5 %, используется в производстве посуды.

Майолика имеет пористый черепок, водопоглощение около 15 %, изделия имеют гладкую поверхность, блеск, малую толщину стенок, покрываются цветными глазурями и могут иметь декоративные рельефные украшения. Для изготовления майолики применяется литье. Сырье - беложгущиеся глины (фаянсовая майолика) или красножгущиеся глины (гончарная майолика), плавни, мел, кварцевый песок.

Гончарная керамика имеет черепок красно-коричневого цвета (используются красножгущиеся глины), большой пористости, водопоглощение до 18 %. Изделия могут покрываться бесцветными глазурями, расписываются цветными глиняными красками - ангобами

В XVI веке в Германии распространилось производство каменной керамической посуды. Белый (например, в Зигбурге) или окрашенный (например, в Ререне), весьма плотный черепок состоял из глины, смешанной с полевым шпатом и другими веществами. После обжига при температуре 1200-1280 °С каменная керамика становилась твердой и практически не пористой. В Голландии производили красную каменную керамику по образцу Китайской керамики, и ту же особенность обнаруживает керамика Бёттгера.

Каменная керамика также изготовлялась Веджвудом в Англии. Тонкий фаянс как особый сорт керамики с белым пористым черепком, покрытым белой же глазурью, появился в Англии в первой половине XVIII

века. Фаянс в зависимости от крепости черепка делится на мягкий тонкий фаянс с высоким содержанием извести, средний - с более низким ее содержанием и твердый - совсем без извести. Этот последний по составу и крепости черепка часто напоминает каменную керамику или фарфор.

Исторически керамические материалы непрозрачны из-за особенностей их структуры. Однако спекание частиц нанометровых размеров позволило создать прозрачные керамические материалы, обладающие свойствами (диапазоном рабочих длин волн излучения, дисперсией, показателем преломления), лежащими за пределами стандартного диапазона значений для оптических стёкол.

Нанокерамика - керамический наноструктурный материал (англ. nanoceramics) — компактный материал на основе оксидов, карбидов, нитридов, боридов и других неорганических соединений, состоящий из кристаллитов (зерен) со средним размером до 100 нм. Нанокерамика применяется для производства бронекерамики, генераторных ламп СВЧ-диапазона, подложки для полупроводниковых приборов, изоляторов для вакуумных дугогасительных камер, силовых полупроводниковых приборов и электроннооптических преобразователей в приборах ночного видения.

Керамические материалы обладают поликристаллической структурой, их получают в результате формования и тепловой обработки глин с добавками. Основным сырьевым компонентом керамических строительных материалов является глина – осадочная горная порода, состоящая из природных водных алюмосиликатов с различными примесями.

Глина, замешанная с определённым количеством воды, образует глиняное тесто, обладающее связностью и пластичностью, способное в процессе обжига образовывать прочный искусственный камень.

Технология производства керамических материалов связана с характеристиками используемых глин (огнеупорность; содержание Al_2O_3

и красящих оксидов в прокалённом состоянии, водорастворимых солей, включений размером более 0,5 мм; размер включений; пластичность; температура спекания; содержание свободного кремнезёма; механическая прочность).

Основные технологические операции при производстве керамических материалов включают:

- подготовка сырья
- дозировка
- перемешивание
- формование
- сушка
- обжиг

В процессе обжига образуется структура керамического материала, определяющая его свойства, в том числе прочность. Возможные дефекты при обжиге необратимы. Например, при отклонении от оптимальной для данного материала температуры обжига может быть пережог, при этом происходят потеря формы, оплавление поверхности. При недожоге ухудшаются основные показатели эксплуатационно-технических свойств.

Среди керамических материалов, выпускаемых промышленностью, - стеновые материалы (кирпичи, камни, блоки), плитки и плиты, черепица, санитарно-технические, архитектурно-художественные изделия, а также материалы специального назначения: трубы, дорожный кирпич, кислото- и огнеупорные, теплоизоляционные, краски.

Высокоглиноземистые керамические помольные шары и цилиндры /цельпебсы/ используются в качестве мелющих тел для шаровых мельниц при получении тонких и супертонких помолов в химической, биохимической, фармацевтической, горнорудной и горнохимической отраслях промышленности. Это основной элемент в процессе измельчения материалов как в процессе сухого помола, так и при жидком и коллоидном измельчении, гомогенизации, коллоидном измельчении при

производстве цемента, стекла, силикатных изделий, лакокрасочной продукции и при извлечении концентрата для производства многих металлов, таких как железо, медь, золото, цинк, свинец, никель, титан, уран. Высокопрочные мелющие тела могут использоваться в механическом легировании различных изделий. Шары корундовые или уралитовые могут применяться в качестве насадки для высокотемпературных тепловых агрегатов с температурой до 1700°С - высокотемпературные нагреватели доменных печей, реакторы химического производства, в качестве подложки под катализаторы в ректификационных колоннах.

Преимуществами керамических мелющих тел являются: повышенная износостойкость, высокая интенсивность измельчения при минимальном загрязнении измельчаемого продукта. Края мелющих цилиндров /цильбепсов/ закруглены, что значительно снижает их первоначальную истираемость и износ футеровки.

Также выпускаются мелющие тела из различных силикатов (оксидная керамика) [6]:

- Оксид алюминия.
- Оксид циркония.
- Силикат циркония.
- Оксид титана.
- Нитрид кремния.
- Карбид кремния.

При выборе конкретного типа мелющих тел надо учитывать их важные технические свойства и влияние этих свойств на процесс перемола:

- Удельный вес.
- Прочность
- Твёрдость.
- Химическая устойчивость.

1.2. Технология получения и область применения керамических материалов с высокой стойкостью к истиранию

Как известно, преимуществами керамических мелющих тел являются их повышенная износостойкость, высокая интенсивность измельчения при минимальном загрязнении измельчаемого продукта, что особенно важно при получении керамических материалов с высокой степенью белизны. Края мелющих цилиндров (цильпесов) закруглены, что значительно снижает их первоначальную истираемость и износ футеровки. При выборе конкретного типа мелющих тел надо учитывать их важные технические свойства и влияние этих свойств на процесс перемола: удельный вес; прочность; твёрдость; химическую устойчивость.

В табл. 1.1. приведены основные свойства корундовых мелющих тел, а также размеры корундовых и фарфоровых мелющих тел по данным [7].

Таблица 1.1.

Основные нормируемые свойства корундовых мелющих тел

Показатели	Ед. изм.	Нормируемое значение по ТУ
Содержание Al_2O_3	%	90 ÷ 98
Плотность (в зависимости от содержания Al_2O_3)	г/см ³	≥3,50
Коэффициент истираемости	%/час	0,02÷0,08
Водопоглощение	%	≤0,2
Предел прочности на сжатие	МПа	1750
Модуль упругости	ГПа	275
Коэффициент Пуассона	-	0,22
Трещиностойкость	МПа·м ^{1/2}	3 - 4
Твердость	ГПа	10,4
Пористость	%	0,5-1,5

Таблица 1.2.

Размеры корундовых и фарфоровых мелющих тел

Шары корундовые		Цильпебсы корундовые		Шары фарфоровые		Цильпебсы фарфоровые	
Диаметр, мм	20	Диаметр x высота, мм	23x23	Диаметр, мм	20	Диаметр x высота, мм	
	30		25x25		30		32x40
	35		32x40		35		40x45
	40		35x35		40		50x55
	45		50x50		45		60x65
	50				50		70x65
	70				70		

В табл.1.3. приведены физико-химические характеристики фарфоровых, высокоглиноземистых, муллитокорундовых мелющих тел.

Из мелющих тел шары фарфоровые применяются для измельчения материалов в шаровых мельницах, шлифовки металлических поверхностей, помола пищевого сырья в пищевой промышленности.

Шары обладают исключительно низким водопоглощением (реальное - 0,01%), высокой кислотостойкостью (не менее 99,6%), длительным сроком службы (гарантия 5 лет при соблюдении условий эксплуатации).

Изделия фарфоровые изготавливаются из материала керамического электрического группы 100 (подгруппа 110, 120, 620) по ГОСТ 20419-83, методом прессования из порошкообразной массы, формования, протягивания через мундштук, с диаметрами от Ф3мм. до Ф75мм.

В табл.1.3. приведены физико-химические характеристики некоторых мелющих тел.

Физические и химические свойства по ГОСТ-20419-83

Тип	Фарфор	Высокоглино-земистый фарфор	Муллитокорундовая керамика
Содержание Al_2O_3 , (%)	25-26	40-41	73-75
Содержание SiO_2 , (%)	67-68	>51-52	<20-23
Содержание Fe_2O_3 , Na_2O , CaO , K_2O , и др.(%)	7-9	7-9	2-7
Плотность, $г/см^3$, не менее	2,45	2,7	3,4
Кажущаяся плотность, $г/см^3$, не менее	2,3	2,4	2,9
Водопоглощение, не более, (реально) %	0,5 (0,01)	0,5 (0,01)	0,1 (0,01)
Кислотостойкость, не менее (фактически)%	99 (99,6)	99 (99,6)	99 (99,8)
Коэффициент истираемости не более (реально) % в час	0,03 (0,01)	0,03 (0,01)	0,01 (<0,01)
Механическая прочность на сжатие, кгс/шар, не менее (фактически)	60 (150-200)	200-400 (-)	550 (400-1250)
Рабочая температура эксплуатации, $^{\circ}C$	700-900	900-1100	1100-1200
Термическая стойкость, количество теплосмен, (при перепаде температуры от $^{\circ}C$), не менее	15 (650)	15 (780)	15 (1000)
Насыпная плотность, $т/м^3$	1,01-1,45	1,1-1,65	1,3-1,75

Керамические высокоглиноземистые шары. Керамические высокоглиноземистые шары изготавливаются с содержанием оксида алюминия (Al_2O_3) от 20% до 99,8%. Они предназначены для широкой области применения как например носители катализаторов, абсорбенты, как молекулярные сита. Благодаря превосходной механической прочности и очень высокой устойчивости к термоударам - высокоглиноземистые шары применяются во многих промышленных процессах как например в реакторах Клауса, как преобразователи, как теплообменники, для гидрокрекинга, на десульфатном производстве, в осушителях и многие другие области применения. Высокоглиноземистые инертные керамические шары на протяжении многих десятилетий обеспечивают безотказную работу на промышленных предприятиях, благодаря своим превосходным физическим свойствам. В табл.1.4 и табл.1.5. приведены типичный химический состав и физические свойства высокоглиноземистых шаров [9] .

Таблица 1.4.

Типичный химический состав

Содержание оксидов, %								
SiO_2	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	TiO_2	Fe_2O_3	Растворённое железо	MgO	CaO	K_2O	Na_2O
< 80	> 90	0.5-0.8	0.4-0.8	< 0.1	0.6-1.2	0.6-0.9	2.3 -3.0	0.5 -0.8

Таблица 1.5.

Типичные физические свойства

Наименование	Показатели
Плотность г/см^3	2.3-2.4
Сферичность $d_{\text{max}}/d_{\text{min}}$	< 1.15

Е модуль GPa	60
Твёрдость по Моосу	7-8
Теплоёмкость 30°C to 100°C Дж/кг*К	840
Теплопроводность 30°C to 100°C Вт/м*К	1-1,5
Теплорасширение (20°C-600°C) 10 ⁻⁶ К ⁻¹	4-7
Теплостойкость до ... °C	1000

Керамические высокоглиноземистые шары изготавливаются с содержанием оксида алюминия (Al_2O_3) от 20% до 99,8%.

Корундовые шары. Высокоглиноземистые корундовые шары содержат более 99% весовых процентов оксида алюминия в альфа фазе и максимально 0,2% весовых % оксида кремния. Такой состав является идеальным для применений требующих экстремально высокую прочность и устойчивость к высоким температурам. Типичное применение таких шаров - это среды с высокой температурой, например операции с паром. Экстремально низкий процент оксида кремния SiO_2 и Fe_2O_3 не допускают порчу катализатора или нарушений в протекании процесса. Типичные области применения корундовых шаров – это производство аммиака, крекинг этилена и полимеризационные агрегаты в нефтехимической промышленности. В табл.1.6 и табл.1.7. приведены типичный химический состав и физические свойства высокоглиноземистых шаров.

Таблица 1.6

Типичный химический состав

Содержание оксидов, %							
Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	MgO+ CaO	$Na_2O+ K_2O$	растворён- ное железо	водопогло- щение
< 99	< 0,2	<0,1	<0,12	< 0,2	<0,4	<0,01	< 0,0

Таблица 1.7.

Типичные физические свойства

Наименование	Показатели
Плотность г/см ³	3,0-3,6
Сферичность dmax/dmin	< 1.15
E модуль GPa	300
Твёрдость по Моосу	9
Теплоёмкость 30°C to 100°C Дж/кг*К	850-1050
Теплопроводность 30°C to 100°C Вт/м*К	19-30
Теплорасширение (20°C-600°C) 10 ⁻⁶ К ⁻¹	7-9
Теплостойкость до ... °C	1500

Высокоглиноземистые корундовые (оксид алюминия) шары изготавливаются с содержанием оксида алюминия (Al₂O₃) до 99,8%. В табл.1.8 приведены технические параметры и некоторые высокоглиноземистых корундовых шаров.

Таблица 1.8.

Технические параметры и свойства

Размер, мм (дюйм)	Насыпная плотность, кг/м ³	Поверхность м ² /м ³	Минимальная прочность N (мин.)
3,2 (1/8)	2,000-2,200	720	500
6,4 (1/4)	2,000-2,200	520	2500
9,5 (3/8)	2,000-2,200	360	4000
12,7 (1/2)	2,000-2,200	275	6000
19,1 (3/4)	2,000-2,200	190	10000
24,4 (1)	2,000-2,200	144	14000
38,1 (11/2)	2,000-2,200	100	18000
50,8 (2)	2,000-2,200	72	25000

Керамический мелющий шар. Алуминооксидные мелющие шары широко применяются в грануляторах в качестве абразивного средства для керамического сырья и шлифования материалов на фабриках по производству керамики, в шаровых мельницах - агрегатах, предназначенных для измельчения различных материалов. От дробилок шаровые мельницы отличаются более тонким помолом частиц - менее 0,1 мм.

Таблица 1.9.

Физические и химические свойства

По содержанию алюминия, %	20-30, 30-50, 50-70, 65-75, 92- 95.
По техническим данным, мм	Ф3, Ф4, Ф6, Ф10, Ф13, Ф16, Ф20, Ф25, Ф30, Ф38, Ф50, Ф60, Ф75, Ф120
Водопоглощение	<0,01
Прочность по шкале Мооса	9
Прочность при сжатии, МПа	>2000
Истираемость, %:	<0,02

Мелющие тела являются основным видом материалов, которые используются при измельчении железной руды и руд цветных металлов, цементного клинкера, угля, строительных материалов, на фабриках по производству эмали благодаря высокой плотности, высокой прочности и высокому сопротивлению износу. Рекомендуются к применению в цементной промышленности, так как данные мелющие тела значительно тверже чугунов. Во время шлифовки керамические шары не ломаются и практически не загрязняют обрабатываемый материал.

Таким образом, высокоглиноземистые материалы делятся на муллитокремнеземистые (45... 70 % Al_2O_3), муллитокорундовые (70... 95 % Al_2O_3) и корундовые (95... 100 % Al_2O_3) в зависимости от химического

состава и преобладания кристаллических фаз. Керамику с содержанием 90... 94 % Al_2O_3 тоже часто относят к корундовым материалам.

Свойства высокоглиноземистых керамических материалов преимущественно определяются наличием в них фазы Al_2O_3 . При ее увеличении возрастают диэлектрические и механические свойства, которые достигают максимальных значений у корундовой керамики. Химический состав высокоглиноземистых материалов представлен в табл.1.10.

Таблица 1.10

Химический состав высокоглиноземистых керамик

Материал	Содержание оксидов, % масс									
	Al_2O_3	SiO_2	MgO	B_2O_3	Na_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O	K_2O	BaO
Микролит	99,34	0,05	0,48	-	0,10	0,3	-	-	-	-
ГБ-7	97,09	0,92	-	0,92	0,09	0,90	0,15	0,03	-	-
Уралит	79,94	13,95	1,42	0,64	0,65	2,71	-	0,35	0,34	-
УФ-46	76,32	16,23	1,88	-	0,58	1,80	-	0,03	0,70	3,16
МГ-2	60,14	22,32	2,54	1,87	0,29	2,34	-	0,40	0,38	10,10

Материалы рассматриваемого класса обладают высокой термостойкостью и износоустойчивостью. Благодаря комплексу высоких диэлектрических характеристик эти материалы могут применяться для изготовления аппаратных высоковольтных изоляторов (УФ-46), изоляторов свечей зажигания (уралит), проходных изоляторов, герметизированных конструкций, опорных и установочных деталей (МГ-2).

Корундовые материалы наряду с высокими механическими свойствами обладают также отличными электроизоляционными и диэлектрическими характеристиками [13].

Высокоглиноземистые изделия применяют для условий, где требуются высокая механическая прочность, термостойкость и малые диэлектрические потери: это корпуса изоляторов и радиоламп, изоляторы запольных свечей, тиглей для плавки металлов и других. По составу черепка высокоглиноземистые массы можно разделить на две группы:

- а) массы с преобладающим содержанием муллита;
- б) масса с преобладающим содержанием корунда.

Для муллитовых масс в качестве исходного сырья используют главным образом технический оксид алюминия, как сырьё стабильного состава, обеспечивающий постоянство свойств керамики. В качестве второго компонента применяют огнеупорную глины и каолины, а в качестве плавней, если это необходимо для понижения температуры обжига, мел и специальные спеки. Перед использованием технического оксида алюминия предварительно обжигают, а затем измельчают в обычных шаровых мельницах мокрого помола с корундовой футеровкой до средней величины частиц 7-10 мкм.[10-12]

Глина, спеки, электроплавленный корунд или обожженный на 1400°С глинозем, смешиваемых в тех же шаровых мельницах, образует шликер. Избыток влаги удаляют, а массу обрабатывают по схеме, принятой для высоковольтного фарфора. Формования в зависимости от типа изделий осуществляется пластическим способом, литьем или прессованием. В частности, химическую посуду (тигли, чашки и т.д.) изготавливают преимущественно способом водного литья из чистых оксидов (Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 и др.), электровакуумную керамику и другие изделия, требующие высокой точности размера и формы, - прессованием на гидравлических прессах, а также методом горячего литья под давлением (массы «миналунт», 22XS, ГБ-7 и др.). Пирометрические изделия (трубки для термопар и др.) – способом протяжки на трубном прессе; изоляторы (массы УФ-46, УФ-53) – протяжки на вакуум-прессах.

Запальные свечи и изделия с различной нарезкой из массы «уралит» формируют в два приема; на вакуум-прессе или трубном прессе путем протяжки изготавливает заготовку, которую затем подвергают обточке. Перед обточкой заготовкой высушивают и пропитывают органическим составом, обычно парафином с добавкой до 0,5% олеиновой кислоты, для уменьшения брака в виде «сколов» и трещин. Обтачивают изделия на токарных станках; в качестве резцов используют металлические пластины с твердосплавными резцами. [9]

Высушенные изделия обжигают при температуре 1450-1550°C в туннельных или периодических печах. Для получения спекшегося черепка корундового, а также муллитового состава решающие значения имеют дисперсность глинозема. При использовании глинозема со средней величины зерна <0,001мм. Например, при мокром помоле можно обжигом при 1400-1600°C получить полностью спекшиеся черепок с кажущейся пористостью 0,3% муллитового состава из массы, состоящей из глины и глинозема с небольшим количеством (3-5%) плавней. Более тонкий мокрый помол даёт возможность изготовить спекшиеся корундовые изделия из одной технической оксиды алюминия при обжиге на 1720-1750°C небольшой количество добавок улучшают спекания и способствуют мелкой кристаллизации корунда, обеспечивающей высокую прочность черепка. Другие добавки снижают температуру спекания и усиливают рост кристаллов корунда. Процесс спекания в данном случае обусловлен перекристаллизации корунда, ведущей к сращиванию кристаллов. Эффективность этого процесса повышается с увеличением тонкости помола.

Помол глинозема необходимо вести в мельницах из очень твердых стали или футерованных корундом. В первом случае глинозем следует обрабатывать для растворения железа горячей соляной кислотой, а затем промывать водой до полного удаления следов $FeCl_3$.

Массы на основе оксида алюминия очень тощие и без добавки специальных пластификаторов; изделия из них можно формировать только отливкой в гипсовых формах или прессованием под высоким давлением, в частности гидростатическим прессованием.

При нагревании до более низких температур масса со связкой такого же состава не лется, а становится пластичной, что позволяет формировать из нее способом протяжки на трубных ленточных прессах с мунштуками изделия различного профиля и сечения с последующей обработкой полуфабриката на токарных станках резцами. Из порошкообразных масс с меньшим содержанием парафина в холодном состоянии можно формировать изделия на любых прессах. Прессы выбирают в зависимости от сложности формы изделий их размеров.

Обжигают изделия в два приема назначение первого обжига удалить из черепка органическое вещество и придать ему прочность, достаточную для последующей транспортировки или механической обработки.

Для выжигания органических веществ без нарушения структуры черепка, поступающие в печь изделия засыпают порошкообразным глиноземом, инертным по отношению к черепку изделия. При нагревании выше 50-70°C его смачивают плавящейся и мигрирующий наружу органический пластификатор, который он отсасывает из полуфабриката вместе с тем засыпка глинозема, предотвращает возгорания паров связки и способствуют более спокойной диффузии и выходу образовавшихся внутри засыпки газов. Наиболее интенсивное удаление (испарение) органических пластификаторов из черепка в зависимости 3-10 град/час. Осадки связки выгорает при 400°C. Однако первый обжиг в засыпке необходимо до 1000-1100°C, в зависимости от типа массы, чтобы изделия приобрели прочность, позволяющую их транспортировать или дополнительно обрабатывать.[15-17]

Второй обжиг, при котором происходит окончательное спекание, проводится при температуре 1700-1780°C. В высокоогнеупорных капсулах:

в электрических муфельных печах не прерывного действия с молибденовыми нагревателями и водородной или аммиачной азотно-водородной защитной средой; в керосиновых, мазутных или газовых периодических печах, вместимостью 0,5 м³, или туннельной газовой печи.

Корундовая керамика благодаря уникальному сочетанию свойств (высокая механическая прочность, твердость, износостойкость, огнеупорность, теплопроводность, химическая инертность) широко применяется в современной технике. На ее основе создан широкий спектр высококачественных материалов для электроники, электротехники, машиностроения и ряда других отраслей промышленности.

Для улучшения механических характеристик, технологических свойств и получения заданной микроструктуры практически все используемые в настоящее время керамические материалы на основе оксида алюминия содержат различные модифицирующие добавки. По оценке российских ученых и экспертов наиболее перспективным является использование добавок, образующих при спекании корундовой керамики жидкую фазу.

Проведенные в РХТУ им. Менделеева многолетние исследования применения различных модифицирующих добавок позволили классифицировать их по группам. Использование различных добавок позволяет при температуре спекания 1450°C получать керамику практически с нулевой открытой пористостью и прочностью на уровне 370-420 МПа.

Наиболее активно изучаются добавки с тремя и более компонентами, каждый из которых выполняет определенную функциональную задачу (обеспечение минимальной температуры плавления, улучшение микроструктуры, повышение механических характеристик).

Предложен оригинальный метод выбора добавок для получения керамических материалов, который учитывает различные факторы (строение и характер образующейся жидкой фазы, температура ее

появления, энергия связи катион-модификатор-кислород в многокомпонентном расплаве, геометрия и электростатическое состояние поверхности раздела твердой и жидкой фаз).

Одним из перспективных направлений в технологии получения высокоэффективной корундовой керамики является введение добавки MnO-TiO_2 , имеющей температуру плавления 1290°C . В качестве основного сырья для изготовления керамики с этой добавкой используется глинозем.

С ростом температуры спекания происходит увеличение средней плотности и уменьшение открытой пористости керамики. Керамика с практически нулевой открытой пористостью и пределом прочности при изгибе $280+20$ МПа может быть получена при $T_{\text{сп}}=1300^\circ\text{C}$ (время выдержки 5 час). Повысить среднюю плотность (до $3,75$ г/см³) и предел прочности при трехточечном изгибе (до 310 МПа) возможно совместным введением в глинозем добавок MnO-TiSb и MgO .

Использование добавки MgO-TiO_2 позволяет при $T_{\text{сп}}=1550^\circ\text{C}$ получать керамику со средней плотностью $3,80$ г/см³ и пределом прочности на уровне 320 МПа. Введение оксида SiO_2 вместо TiO_2 дает при той же температуре материал со средней плотностью $3,68$ г/см³ и прочностью 280 МПа.

В последнее время активно ведутся исследования применения комбинаций добавок, например CaO-ZnO-SiO_2 , MgO-SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Применение добавок, обеспечивающих образование в процессе спекания эвтектического расплава, позволяет уменьшить температуру спекания до $1300\text{-}1550^\circ\text{C}$. Получаемая керамика характеризуется высокой плотностью, мелкокристаллической структурой (размер кристаллов — до 3-4 мкм) и высокой механической прочностью. После охлаждения эвтектический расплав кристаллизуется без образования стекловидной фазы. Подобные материалы могут найти применение в различных отраслях промышленности.

Керамические мелющие тела (цилиндры и шары) для измельчения порошков, а также футеровки мельниц (износ при измельчении глинозема - менее 0,01% в час, что на 1-1,5 порядка меньше износа уралита), камней для часов и элементов точной механики, например подшипников (замена монокристаллов рубина). Материал имеет плотность близкую к теоретической, однородную кристаллическую структуру с плотным срастанием кристаллов (размер кристаллов 10-15 мкм). Прочность на изгиб – 350МПа, твердость НRc – более 92, микротвердость – 18-19 ГПа. Шлифуется и полируется до 14 класса чистоты поверхности. Тонкая пластинка материала прозрачна на свет. Обладает высокой износостойкостью в контакте со сталью. [18-20]

Типичной классической высокоглиноземистой керамикой с муллитокорундовой кристаллизацией, где значительно преобладает корундовая фаза, являются широко применяемые в промышленности уралит, ультрафарфор УФ-46, УФ-53.

Уралит (назван по месту нахождения на Урале сырья и впервые освоен на одном из уральских керамических заводов) является одной из распространенных в нашей стране масс для изготовления изоляторов к свечам зажигания двигателей внутреннего сгорания карбюраторного типа. Изоляторы из уралита отлично себя зарекомендовали, и их применяют в автомобилях советского производства многих марок. Кроме того, уралит благодаря прочности, относительно высокой плотности (кажущейся) и малой истираемости широко применяют в качестве мелющих тел во многих отраслях тонкокерамической промышленности.

Свойства высокоглиноземистой керамики. Физические и технические свойства высокоглиноземистой керамики с муллитовой и муллитокорундовой кристаллизацией зависят от следующих факторов: 1) химического состава, главным образом от содержания Al_2O_3 , отношения $Al_2O_3: SiO_2$ и содержания примесей и введенных добавок; 2) фазового состава и соотношения основных кристаллических фаз - корунда и

муллита, а также наличия и состава стекловидной фазы; 3) микроструктуры материала - в первую очередь от размера и формы кристаллических составляющих, характера распределения стекловидной фазы и пор. Свойства высокоглиноземистой керамики, обладающей плотным спекшимся строением, как правило, улучшаются и приобретают более высокие значения по мере увеличения в материале Al_2O_3 и, как следствие, увеличения содержания муллита, а затем и корунда. Механические свойства высокоглиноземистой керамики возрастают по мере увеличения содержания Al_2O_3 и увеличения в керамике кристаллических фаз. С повышением температуры прочностные свойства высокоглиноземистой керамики снижаются, особенно при наличии стекловидной фазы.

На основе проведенного и обобщения анализа литературы определено, что в связи с приобретением Независимости Республики и в последние годы появился значительный интерес к исследованию местных сырьевых и вторичных ресурсов и возможности их использования для разработки составов различных огнеупорных материалов на основе ресурсосберегающих технологий.

Так как, за последние годы отечественными разработчиками и учеными [44-52] проведено исследования по использованию местных сырьевых ресурсов и промышленных отходов для проектирования состава огнеупорных материалов с заданными свойствами. В последнее время появилась ряд работы по исследованию каолинового сырья для разработки составов керамических и огнеупорных материалов. В работе [44] отмечено, что утверждены запасы серых каолинов Ангрэнского месторождения как сырья для производства шамотного кирпича с огнеупорностью $1650^{\circ}C$.

Керамические высокоглиноземистые шары изготавливаются с содержанием оксида алюминия (Al_2O_3) от 20% до 99,8%. Высокоглиноземистые шары предназначены для широкой области

применения как например носители катализаторов, абсорбенты, как молекулярные сита. Благодаря превосходной механической прочности и очень высокой устойчивости к термоударам – высокоглиноземистые шары применяются во многих промышленных процессах как например в реакторах Клауса, как преобразователи, как теплообменники, для гидрокрекинга, на десульфатном производстве, в осушителях и многие другие области применения. Высокоглиноземистые инертные керамические шары на протяжении многих десятилетий обеспечивают безотказную работу на промышленных предприятиях, благодаря своим превосходным физическим свойствам.

Корундовые шары. Высокоглиноземистые корундовые шары содержат более 99% весовых процентов оксида алюминия в альфа фазе и максимально 0,2% весовых % оксида кремния. Такой состав является идеальным для применений требующих экстремально высокую прочность и устойчивость к высоким температурам. Типичное применение таких шаров - это среды с высокой температурой, например операции с паром. Экстремально низкий процент оксида кремния SiO_2 и Fe_2O_3 не допускают порчу катализатора или нарушений в протекании процесса. Типичные области применения корундовых шаров – это производство аммиака, крекинг этилена и полимеризационные агрегаты в нефтехимической промышленности.

Инертный алюминиевый шар. Инертный алюмооксидный керамический шар широко применяется в качестве материала для опоры и закрытия катализатора в различных отраслях промышленности (нефтяной, химической и т.д.). Шар обладает различными эксплуатационными характеристиками: высокой жаростойкостью и высоким сопротивлением давлению, низким влагопоглощением, более стабильными химическими свойствами и т.д. Шар имеет сопротивляемость к кислотной коррозии, щелочи и органическому растворителю. Более того, шар обладает стойкостью к резким изменениям температуры. Фактически, основными

функциями шара являются ускорение процесса распределения газа и жидкости и опора или защита активного катализатора, который имеет относительно меньшую механическую прочность.

Керамический мелющий шар. Аллюмооксидные мелющие шары широко применяются в грануляторах в качестве абразивного средства для керамического сырья и шлифования материалов на фабриках по производству керамики, в шаровых мельницах - агрегатах, предназначенных для измельчения различных материалов. От дробилок шаровые мельницы отличаются более тонким помолом частиц - менее 0,1 мм.

Мелющие тела являются основным видом материалов, которые используются при измельчении железной руды и руд цветных металлов, цементного клинкера, угля, строительных материалов, на фабриках по производству эмали благодаря высокой плотности, высокой прочности и высокому сопротивлению износу. Рекомендуются к применению в цементной промышленности, так как данные мелющие тела значительно тверже чугунных. Во время шлифовки керамические шары не ломаются и практически не загрязняют обрабатываемый материал.

Широкое внедрение современных наукоемких технологий в различные области производства существенно расширило перечень и повысило уровень требований, предъявляемых к эксплуатационным параметрам конструкционных, в том числе и электротехнических, материалов. При этом на сегодняшний день все острее становится проблема ограниченности сырьевых, энергетических и временных ресурсов, что зачастую затрудняет использование эмпирических способов поиска химических соединений, обладающих желаемыми свойствами. Сложившаяся ситуация объективно обуславливает необходимость предварительного компьютерного моделирования эксплуатационных характеристик подбираемых прототипов [3]. Известно, что при повышении требований к керамическим материалам в части диэлектрических,

механических и термомеханических свойств были созданы и нашли широкое применение высокоглиноземистые материалы, которые содержат более 45 % Al_2O_3 . Они делятся на муллитокремнеземистые (45... 70 % Al_2O_3), муллитокорундовые (70... 95 % Al_2O_3) и корундовые (95... 100 % Al_2O_3) в зависимости от химического состава и преобладания кристаллических фаз. Керамику с содержанием 90... 94 % Al_2O_3 тоже часто относят к корундовым материалам.

Свойства высокоглиноземистых керамических материалов преимущественно определяются наличием в них фазы Al_2O_3 . При ее увеличении возрастают диэлектрические и механические свойства, которые достигают максимальных значений у корундовой керамики.

Для улучшения механических характеристик, технологических свойств и получения заданной микроструктуры практически все используемые в настоящее время керамические материалы на основе оксида алюминия содержат различные модифицирующие добавки. По оценке российских ученых и экспертов наиболее перспективным является использование добавок, образующих при спекании корундовой керамики жидкую фазу.

Проведенные в РХТУ им. Менделеева многолетние исследования применения различных модифицирующих добавок позволили классифицировать их по группам.

Первая группа. Добавки типа $R^+O-Al_2O_3-SiO_2$ и $R_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (R^+ и R^{2+} — катионы щелочных и щелочноземельных металлов). Добавки типа $R_2O-Al_2O_3-SiO_2$ не нашли широкого применения из-за невозможности получения керамики с высоким уровнем механических свойств и плотной микроструктурой. Исследование добавок типа $RO - Al_2O_3-SiO_2$ продолжалось вплоть до 80-х годов прошлого столетия. Данные системы позволяли получать керамические материалы с открытой пористостью на уровне 2% и температурой спекания $1450^\circ C$. Прочность на изгиб – 300 МПа.

Вторая группа. Система типа $R_xO_y - TiO_2$, где в качестве R_xO_y используются CuO , Cu_2O , SrO , CaO , BaO , MnO , MnO_2 , Al_2O_3 . Керамика с такими добавками спекается при температурах 1350-1450°C до открытой пористости <1%. Обладает пределом прочности при трехточечном изгибе на уровне 390 МПа.

Третья группа. Добавки типа $R^{2+}O - B_2O_3 - SiO_2$. Первые исследования данных систем добавок были проведены еще в 50-е годы прошлого века. Тем не менее, данный тип добавок продолжает привлекать внимание ученых. С их использованием получена плотная керамика с температурой спекания 1450°C и пределом прочности при изгибе 250-270 МПа.

Четвертая группа. Представляет собой комбинацию добавок первых трех групп: $[R_1]^{2+}O - B_2O_3 - SiO_2 - TiO_2$, где R_1 и R_2 – катионы щелочноземельных металлов.

Использование добавок данного типа позволяет при температуре спекания 1450°C получать керамику практически с нулевой открытой пористостью и прочностью на уровне 370-420 МПа.

Наиболее активно изучаются добавки с тремя и более компонентами, каждый из которых выполняет определенную функциональную задачу (обеспечение минимальной температуры плавления, улучшение микроструктуры, повышение механических характеристик).

Предложен оригинальный метод выбора добавок для получения керамических материалов, который учитывает различные факторы (строение и характер образующейся жидкой фазы, температура ее появления, энергия связи катион-модификатор-кислород в многокомпонентном расплаве, геометрия и электростатическое состояние поверхности раздела твердой и жидкой фаз).

На основании данного метода предложен ряд эвтектических систем, введение которых в корунд, либо в систему $Al_2O_3 - ZrO_2$ позволяет получать керамические материалы высокой плотности при температурах спекания ($T_{сп}$) 1300-1550°C.

Теоретически и экспериментально подтверждена перспективность использования в системе $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ эвтектических добавок, в том числе трехкомпонентных с модификаторами Ca_{2+} , Mg_{2+} , Fe_{2+} , Zn_{2+} .

Хорошие свойства имеет керамика с добавками $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, для получения которой исходным сырьем является гидроксид алюминия. Введение в состав керамики тетрагонального диоксида циркония улучшает спекание, обеспечивает существенное упрочнение материала, уменьшает открытую пористость. В частности, плотный керамический материал с максимальной прочностью 630 ± 55 МПа получен с добавками $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (5% вес.) и диоксида циркония (30% вес.) при температуре обжига 1450°C .

Одним из перспективных направлений в технологии получения высокоэффективной корундовой керамики является введение добавки MnO-TiO_2 , имеющей температуру плавления 1290°C . В качестве основного сырья для изготовления керамики с этой добавкой используется глинозем.

С ростом температуры спекания происходит увеличение средней плотности и уменьшение открытой пористости керамики. Керамика с практически нулевой открытой пористостью и пределом прочности при изгибе $280+20$ МПа может быть получена при $T_{\text{сп}}=1300^\circ\text{C}$ (время выдержки 5 час). Повысить среднюю плотность (до $3,75$ г/см³) и предел прочности при трехточечном изгибе (до 310 МПа) возможно совместным введением в глинозем добавок MnO-TiSb и MgO .

Использование добавки MgO-TiO_2 позволяет при $T_{\text{сп}}=1550^\circ\text{C}$ получать керамику со средней плотностью $3,80$ г/см³ и пределом прочности на уровне 320 МПа.

Введение «кислого» оксида SiO_2 вместо TiO_2 дает при той же температуре материал со средней плотностью $3,68$ г/см³ и прочностью 280 МПа.

Особый интерес представляют добавки типа $[\text{Ri}]^{2+}\text{O} - [\text{R2}]^{2+}\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, содержащие двухвалентные катионы различных типов.

Например, при использовании добавок CaO-ZnO-SiO_2 (температура плавления эвтектики 1295°C) получена керамика со средней плотностью $3,70 \text{ г/см}^3$, нулевой открытой пористостью, пределом прочности при изгибе $320+20 \text{ МПа}$.

В последнее время активно ведутся исследования применения комбинаций добавок, например CaO-ZnO-SiO_2 , MgO-SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Применение добавок, обеспечивающих образование в процессе спекания эвтектического расплава, позволяет уменьшить температуру спекания до $1300\text{-}1550^\circ\text{C}$.

Получаемая керамика характеризуется высокой плотностью, мелкокристаллической структурой (размер кристаллов — до $3\text{-}4 \text{ мкм}$) и высокой механической прочностью. После охлаждения эвтектический расплав кристаллизуется без образования стекловидной фазы. Свойства высокоглиноземистой керамики, обладающей плотным спекшимся строением, как правило, улучшаются и приобретают более высокие значения по мере увеличения в материале Al_2O_3 и, как следствие, увеличения содержания муллита, а затем и корунда. Механические свойства высокоглиноземистой керамики возрастают по мере увеличения содержания Al_2O_3 и увеличения в керамике кристаллических фаз. С повышением температуры прочностные свойства высокоглиноземистой керамики снижаются, особенно при наличии стекловидной фазы.

Подобные материалы могут найти применение в различных отраслях промышленности - керамические мелющие тела (цилиндры и шары) для измельчения порошков, а также футеровки мельниц (износ при измельчении глинозема - менее $0,01\%$ в час, что на $1\text{-}1,5$ порядка меньше износа уралита); камни для часов и элементы точной механики, например подшипники (замена монокристаллов рубина). Материал имеет плотность близкую к теоретической, однородную кристаллическую структуру с плотным срастанием кристаллов (размер кристаллов $10\text{-}15 \text{ мкм}$). Прочность на изгиб – 350 МПа , твердость HRc – более 92 , микротвердость

– 18-19 ГПа. Шлифуется и полируется до 14 класса чистоты поверхности. Тонкая пластинка материала прозрачна на свет. Обладает высокой износостойкостью в контакте со сталью.

ВЫВОДЫ: Таким образом, в данном разделе приведены результаты критического анализа работ, опубликованных в научно - технической литературе Республики Узбекистан, стран СНГ и за рубежом, по вопросам разработки составов, физико-химических и физико-механических свойств, способов получения, технологии производства высокоглиноземистых керамических материалов, а также керамических мелющих тел с различным содержанием оксида алюминия. Также рассмотрены вопросы по разработке составов масс высокоглиноземистой керамики для получения высокопрочных износостойких мелющих тел с данными свойствами.

Осуществлен системный поиск и обзор имеющейся информации по геологии, минералогии, обогащению и использованию глиноземсодержащих сырьевых ресурсов Узбекистана для производства высокоглиноземистой керамики.

ГЛАВА II. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ОБОРУДОВАНИЯ И АППАРАТУРА

2.1. Методы физико-механических и технологических исследований

Приготовление масс и формование образцов. Керамическая масса, представляющая собой достаточно однородную смесь исходных сырьевых материалов, должна обладать определенными физическими свойствами – пластичностью, вязкостью, плотностью, необходимыми для последующих процессов формования полуфабриката. Эти свойства массы (при данном виде сырьевых материалов и их дисперсности) обуславливаются равномерным распределением и оптимальной концентрацией временной технологической связки, роль которой, как правило, выполняет жидкость, хорошо смачивающая минеральные частицы исходных компонентов. В случае традиционных, например, глиносодержащих масс, такой жидкостью чаще всего является вода.

Формовочная влажность глиносодержащих масс зависит от выбора последующего метода формования и составляет, например, 18 – 24% для пластического метода формования или 8 – 10% для порошкообразной массы, предназначенной для полусухого прессования. Предварительно высушенные измельченные компоненты массы, просеянные через сито № 1 (размер отверстий 1мм), отвешивают на технических весах в нужном соотношении, необходимом для получения 200 г сухой смеси, и тщательно ее перемешивают в чашке с помощью шпателя. Последующую обработку массы проводят с учетом выбранного метода формования образцов.

Приготовление пластичной массы. Временную технологическую связку (воду) в количестве, необходимом для получения пластичной массы влажностью 18 – 24% , добавляют при непрерывном перемешивании к сухой смеси компонентов небольшими порциями – вначале по 4 – 5 мл, а затем по 1 – 2 мл. После этого увлажненная масса тщательно

«перебивается» для удаления воздушных включений и усреднения влажности. Эта операция осуществляется вручную с использованием деревянного молотка, путем последовательного деформирования массы, помещенной на мраморную плиту, в различных взаимно перпендикулярных направлениях. Лучшего качества массы можно достигнуть при использовании лабораторной вакуум-мялки, обеспечивающей порядка 10^5 Па (700 – 740 мм рт. ст.).

Качество обработки массы можно оценить следующим простым способом. От кома массы тонкой проволокой отрезают ленту толщиной около 1 см и длиной 10 – 15 см, растягивают ее и одновременно легко встряхивают. При этом наличие воздуха в массе обнаруживают по вскрытию воздушных пузырьков в испытываемом образце. Вскрытие воздушные пузырьки обычно также отчетливо видны на срезанном слое основной порции массы. Другие дефекты обработки массы, обусловленные неравномерным промином, могут быть обнаружены по наличию на срезы основной порции массы видимых трещин, нарушающих ее сплошность. При неудовлетворительном качестве массы ее обработку повторяют вновь. Приготовленную массу накрывают влажной тканью для предотвращения высыхания и по мере необходимости используют для формования образцов.

Пластическое формование образцов. Для формования используют металлическую форму размером 135x25x10 мм. Перед заполнением формы массой ее каждый раз слегка смазывают машинным маслом для предотвращения прилипания массы к стенкам формы. От бруса массы тонкой проволокой отрезают заготовку с поперечными размерами, несколько меньшими, чем поперечные размеры формы, и толщиной, в 1,5 – 2 раза превышающей высоту формы (10 мм). Заготовку помещают в форму, установленную на мраморную плиту, накрывают влажной тканью и уплотняют массу ударами деревянного молотка.

В технологии керамики и огнеупоров для получения и исследования, опытных образцов широко применяется метод термообработки смеси сырьевых компонентов заданного химического состава по определенному термическому режиму, который обеспечивают высокую плотность и прочность спеченных образцов. Опытные образцы для исследований в лабораторных условиях готовили в следующем порядке: дробление, измельчение, грануляция, дозировка, смешивание, формовка, сушка и обжиг.

Сушка и обжиг образцов проводились в лабораторных сушильных, муфельных и силитовых печах, со скоростью 200°C (при обжиге) и выдержкой при конечной температуре обжига 3 часа.

Контроль подъема температуры обжига и спеканий, лабораторных образцов, осуществляли с помощью платина-платинародиевой термопары, соединенной на милливольтметр. Затем обожженные опытные образцы керамических масс подвергали физико-химическим и физико-механическим исследованиям.

Как известно, керамические массы должны иметь зерновой состав, обеспечивающий наиболее плотную структуру изделий, ограничивающую по возможности усадку их в обжиге, а в службе - наименьшую разрыхляемость.

Муллитовые и муллитокорундовые керамические изделия получают с применением технического глинозема, огнеупорных глин и каолинов. Так как при обжиге в смеси с глиной глинозем взаимодействует с аморфным кремнеземом, выделяющимся при кристаллизации муллита из глины, образуя так называемый вторичный муллит, что приводит к увеличению содержания кристаллической фазы в огнеупорах и повышению их эксплуатационных свойств.

Используемый технический глинозем представляет собой гамма - форму, находящейся в стадии перехода в альфа - форму. Для повышения

реакционной способности глинозема его подвергают тонкому измельчению сухим способом.

Основой производства глиноземистой керамики является получение плотноспекшегося высокоглиноземистого заполнителя, который связывается при формовании изделий глиной, каолином. Согласно классической технологии в качестве связки использует огнеупорную глину в количестве 15-20%. При этом имеет место некоторое увеличение объема изделий при обжиге за счет образования вторичного муллита. Поэтому количество такой связки должно быть минимальным.

В результате проведенных исследований опытных масс сырьевых и обожженных при различных температурах определены следующие основные свойства: водопоглощение, линейную усадку, предел прочности при сжатии, твердость, износостойкость и некоторых других свойств согласно по требованиям стандартных методов [53,54].

Для определения **прочности при сжатии** отформованные образцы в виде кубиков, размером 50x50x50 мм; имеющие правильную геометрическую форму разрушают на гидравлических прессах, который обеспечивают необходимое усилие, равномерный и плавный подъем нагрузки при достаточно точном ее отсчете. Величину предела прочности при сжатии рассчитывают по формуле:

$$R_{сж} = P / F;$$

где: P – разрушающая нагрузка;

F – площадь сечения образца

Плотность образцов определяли пикнометрическим методом в дистиллированной воде при комнатной температуре. Расчет производили по уравнению:

$$\rho = \frac{g_1 * \rho_{ж}}{g_2 + g_1 - g_3};$$

где: g_1 – масса абсолютно сухого образца;

g_2 – масса пикнометра с водой;

g_3 – масса пикнометра с водой и с образцом;

$\rho_{ж}$ – плотность воды.

Важной особенностью увлажненных образцов является существенное уменьшение объема, происходящее при удалении влаги в результате сушки и обжига и определяется по формуле:

$$УВ = [(L_o - L_1) / L_o] 100, \%$$

где: L_o – длина свежесформованного образца;

L_1 – длина образца после сушки.

Для определения воздушной и огневой усадки приготавливали плитки размером 60x32x10 мм. При этом следует отметить, что высушенные образцы обжигали при температуре 1400-1500°C, выдержкой 3 ч. Из пяти измерений было взято одно среднее значение. Кроме того, определяли также водопоглощение, пористость, объемный вес и другие свойства.[55-59].

Водопоглощение. Для определения водопоглощения опытных образцов приготавливали плитки размером 110x110x16мм; Испытуемые образцы, не взаимодействующие с водой, насыщают водой при кипячении. При насыщении способом кипячения сухие взвешенные образцы помещают в сосуд на решетчатую или дырчатую подставку, установленную на расстоянии не менее 10 мм от дна сосуда, и заливают водой так, чтобы уровень воды был на 20 мм выше верхней поверхности образцов. Сосуд с образцами и водой нагревают до кипения и кипятят 2 ч. Объем образцов определяют гидростатическим взвешиванием на специальных весах, оборудованных приспособлением для гидростатического взвешивания. Водопоглощение вычисляется по формулам:

$$W = (m_1 - m_o) / m_o 100 ;$$

где: m_o - масса сухого образца;

m_1 – масса образца, насыщенного жидкостью.

Износостойкость полученных образцов проводится с определением прочности на истирание [60]. Прочность на истирание керамических изделий характеризуется весовой или объемной потерей материала при определенных условиях его истирания. Стойкость изделий по отношению к действию истирающих агентов зависит от твердости материала, степени его спекания, а также от структуры черепка изделий. Подсчитывают общую потерю в весе после четырех циклов, а затем определяют сопротивляемость истиранию его по формуле:

$$P_{\text{ист}} = \frac{g - g_1}{F}$$

где: - $P_{\text{ист}}$ - потеря от истирания в г/см² площади истирания;

g - вес образца до испытания в г;

g_1 - вес образца после испытания в г;

F - площадь испытываемого образца в см²

Под **твердостью** понимают способность поверхностного слоя материала противостоять деформации от сжимающего усилия, передаваемого посредством предметов малых размеров.

Более простой (качественный) способ определения твердости предложен Моосом, установившим шкалу из 10 минералов, расположенных по возрастающей твердости [60]. Каждый из минералов шкалы оставляет царапину на предыдущем. Минералы эти следующие: тальк, гипс, известковый шпат, плавиковый шпат, апатит, ортоклаз, кварц, топаз, корунд, алмаз. Твердость характеризуется порядковым номером минерала, который оставляет царапину на поверхности испытываемого материала.

Для определения глубины царапины используется оптические поляризационные микроскопы типа МИН-8.

При этом следует отметить, что электрические печи сопротивления обеспечивают получение различной температуры, достаточно точное ее регулирование и соблюдение заданного температурного режима. В таких

печах отсутствуют значительные температурные перепады по сечению рабочей камеры. Конструкция, формы и размеры таких печей зависят от вида используемых нагревательных элементов и назначения печи. Основные элементы конструкций электрических печей сопротивления – нагревательные элементы, огнеупорная футеровка и теплоизоляция, заключенные в корпус печи, и электрические силовое оборудование.

Для достижения температуры 1400-1500°C предназначены стержневые нагреватели из карбида кремния. При нормальных условиях эксплуатации эти нагреватели устойчиво работают в течение длительного времени.

2.2. Методы физико-химических исследований, приборы и оборудования

Для проведения экспериментальных исследований по разработке составов и технологии производства керамических материалов, в частности высокоглиноземистых муллитокорундовых, в виде масс на основе каолиновых, глиноземов, доломитов, бентонитов были использованы различные физико-химические методы и аппаратуры.

Фазовые превращения, протекающие в исследуемых композициях масс были выявлены на основании данных рентгенографического, микроскопического, электронно-микроскопического, дифференциально-термического, ИК - спектроскопического анализов.

Фазовый состав исследуемых сырьевых материалов и опытных масс определяли рентгенографический. Дифракционные картины были получены по методу порошка на установке ДРОН-4,0 и ДРОН-2,0 на CuK_α - и CoK_α излучении, Ni – фильтром. Съемка рентгенограммы осуществлялась со скоростью 2 град/мин.

В качестве внутреннего эталона использовали монокристаллический кварц. Условия съемки всех образцов выдерживали постоянными. В расчетах и при идентификации фаз использовали таблицы и справочники,

составленные авторами работ [61-63], а также американскую картотеку по рентгеновским порошкограммам [64].

Фазовое превращение и область стабильности или изменения исследуемых сырьевых материалов и опытных образцов выполняли на венгерском дериватографе системы Ф. Паулик- И.Паулик- Л.Эрдей, на котором одновременно осуществлялась синхронная запись дифференциальной кривой с кривыми изменениями линейных размеров (усадки) и потери веса. Чувствительности гальванометра, ДТА – 1/15, ДТГ – 1/10, скорости нагрева 10 град./мин в платиновых тиглях крышечек.

Дифференциальную и температурную запись осуществляли дифференциальной Pt-Pt-Rh термопарой. Кривые нагревания снимались при величине навески в среднем 2 г. Одновременно на других образцах из исследуемого материала записывается изменение линейных размеров с использованием крутильных весов, также с зеркальным отсчетом. Анализ полученных результатов проводили с использованием фундаментальных работ по термическому анализу [65,66].

ИК - спектры снимали на приборе Spesord- 75 IR в интервале 400-4000 см⁻¹. При этом использовали стандартные методики суспендирования измельченных образцов в вазелиновом масле и прессования таблеток с бромистым калием. При расшифровки использовали справочники [67,68].

Расшифровка их позволила выяснить координатами катионов по кислороду и фиксировать особенности строения сложных анионов. Следует подчеркнуть, что одновременно сочетание методов рентгенографии и ИК спектроскопия позволило получить довольно подробную и достоверную информацию о структуре исследуемого сырья и продуктов их термообработки.

Микроскопический анализ. Определение фазового состава, спеченных и закристаллизованных образцов выполняли под микроскопом в проходящем свете. Показатели светопреломления определяли иммерсионным методом с помощью поляризационного микроскопа МИН-

8 с использованием наборов низко- и высокопреломляющих жидкостей. Точность измерений $\pm 0,02$. При идентификации фаз с помощью микроскопа использовали справочник [69].

Электронно-микроскопический анализ. Для изучения микроструктуры и фазового состава исследуемых образцов проводили электронно-микроскопическое исследование на микроскопе «TESLA-242 BE». Микрофотографирование изображения объекта выполняли в диапазоне увеличений 5000-13500 крат. Изучение структуры было проведено с использованием методом одноступенчатых платино-углеродных реплик. При этом на свежий скол образца наносили слой платины и углерода в приборе ВУП-2. Затем образец вытравливается в соляной и плавиковой кислоты различной концентрации. После тщательной отмывки в дистиллированной воде отдельные реплики вылавливали на опорные сетки и просматривали в электронном микроскопе.

Выводы. Таким образом, на основе выше изложенного можно сделать вывод о том, что при изучении химико-минералогических составов, физико-химических свойств и физико-механических характеристик опытных образцов, на основе исследуемых высокоглиноземистых (каолинов, глиноземсодержащих компонентов), а также доломитов, бентонитов при проведении экспериментов использовали современные методы физико-химического анализа и классические методы исследования керамической технологии.

ГЛАВА III. ХАРАКТЕРИСТИКА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ МАСС.

3.1. Подбор и характеристика сырьевых ресурсов для получения керамических материалов с высокой стойкостью к истиранию

Известно [70,71], что изготовление керамических изделий различных назначений состоит из нескольких стадий, на которых материал претерпевает различные физико-химические превращения, в том числе и процесс измельчения.

При этом последовательно изменяется дисперсная система, твердой фазой которой является исходный материал, т.е. вся минеральная составляющая шихты.

Дисперсность шихтовых составов керамических масс определяется размерностью фракционных составов используемых материалов. Для измельчения исходных материалов, в частности глины, каолины, кварцита и т.д. до соответствующего размера до получения тонкого помола размером частиц менее 0,1 мм, в основном используются мелющие тела из плотнопеченной керамики. При этом следует отметить, что керамика на основе оксида алюминия обладает комплексом высоких физико-механических параметров, в частности твердостью, прочностью, износостойкостью. Подобные материалы могут быть с успехом использованы для изготовления изделий конструкционного назначения, в том числе в качестве футеровочных элементов помольных агрегатов и мелющих тел.

Из анализа имеющихся информации [2,3] показано, что высокоглиноземистые керамические помольные шары и цилиндры используются в качестве мелющих тел для шаровых мельниц при получении тонких и супертонких помолов в химической, биохимической,

фармацевтической, горнорудной и горно-химической отраслях промышленности.

В настоящее время на многих промышленных предприятиях Республики, в связи со значительным увеличением потребностей в высокопрочных, плотноспеченных изделиях, одной из серьезных проблем является технология их производства на основе местных сырьевых ресурсов.

За последние годы появилась ряд работ отечественных ученых [44-48] по исследованию каолинового сырья для разработки составов керамических материалов. При этом следует отметить, что особенно остро встал вопрос обеспечения керамического производства Узбекистана каолином, отвечающим современным жестким требованиям к его составу. Потребность Узбекистана в каолине для производства керамических и огнеупорных материалов оценивается в 50-60 тыс.т. в год. В настоящее время перспективными сырьевыми базами каолина в Узбекистане являются Ангренский, Карнабский, Султан-Увайский, Захкудукский, Западно-Ауминзатауский, Альянское месторождений, а также бокситоподобные аргиллитовые породы Джерданакского месторождений. Из них Ангренское месторождение имеет широкую известность не только в региональном, но и в мировом масштабе и обладает неисчерпаемыми запасами первичных и вторичных глин.

В результате геологоразведочных работ [44] отметили, что в начале 90-х годов утверждены запасы серых каолинов из пород вскрыши Ангренского месторождения как сырья для производства шамотного кирпича с огнеупорностью 1650°C. Однако поскольку огнеупоры из них представляют собой сравнительно низкотемпературные разности, вопрос обеспеченности промышленности высококачественными огнеупорными материалами остается открытым. Качество огнеупоров из каолинов Ангренского месторождения не всегда может удовлетворить требования к сырью предприятий черной и цветной металлургии, машиностроения,

электротехнической, химической и других отраслей, поскольку они используют изделия с огнеупорностью выше 1650°C. Вместе с тем, несмотря на то, что функционирующие предприятия на базе ангренинских каолинов маломощны и не способны полностью удовлетворить спрос, с организацией шамотного производства значительно сократились ввоз изделий и нерациональные перевозки.

При этом следует отметить, что общая обеспеченность промышленности разведанными запасами каолинов достаточно высока, однако, они в целом низкого качества и требуют обогащения. Сырье лучшего качества имеют проявления Центральных Кызылкумов, Зиаэтдинских гор и Султануиздага. Они значительно удалены от потенциальных потребителей, поэтому изучены недостаточно полно. Прогнозные ресурсы большинства из них достигают десятки и несколько сот миллионов тонн.

Также определено, что наряду с каолинами широко распространены диаспоровые породы. Наиболее крупным месторождением является Акташ. Испытания Акташского диаспорового концентрата были произведены на Семилукском огнеупорном заводе, установлено, что это ценное сырье для производства высокоглиноземных огнеупоров класса А и Б. Изделия из диаспорового концентрата могут применяться для огнеупорной кладки различных высокотемпературных топок и печей, насадок регенераторов мартеновских печей, в сталеразливочных ковшах и ряде других областей. Месторождение эксплуатировалось в течение 10 лет, и было закрыто в связи с высокой себестоимостью выпускаемой продукции [44]. Существуют также перспективные объекты с аналогичным строением, вещественно-минералогическим составом и техническими свойствами (Аксагата, Акбель, Гульдарама, Ачисай и др.) в Кураминском, Чаткальском и Каржантауском хребтах.

Известны объекты алунинов (Гушсай, Каттасай, Восток), пиррофиллита (Тереклисай) в Южном Узбекистане и Приташкентском

районе, а также других высокоглиноземистых минералов: андалузита, силлиманита, кианита. На основе вышеизложенных можно сделать вывод, что эти источники каолиновых сырьевых ресурсов, способны полностью удовлетворить потребность керамической промышленности Узбекистана для производства различных видов керамических изделий и материалов заданными свойствами технического и технологического назначения.

При этом следует отметить, что муллитовые и муллитокорундовые керамические материалы согласно их классификации относятся к высокоглиноземистым, содержание оксида алюминия в них должно быть не менее 70%.

С целью производства этих видов высокоглиноземистой керамики в качестве сырья в основном используются каолиновые породы, которые относятся к силлиманитовой (каолинит, кианит, силлиманит, андалузит) группы. Кроме каолинита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), остальные три минералы имеют одинаковый состав, отвечающей формуле $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. при этом следует отметить, что после обжига при соответствующих температурах все они переходят в муллит согласно по реакции:



Из них основными минерально-сырьевыми ресурсами для производства муллитовых и муллитокорундовых керамических материалов являются высокоглиноземистые породы.

В данной работе в качестве потенциальных и перспективных сырьевых источников для производства муллитокорундовых керамических материалов использовали обогащенный каолин производства ООО «Ангренкаолин» марки АКФ-78, доломит Дехканабадского и бентонит Логонского месторождений, а также отработанные катализаторы Шуртанского газохимического комплекса (ШГХК), вещественный состав, которых приведены в табл.3.1.

Таблица 3.1.

Результаты химического анализа исследуемых сырьевых материалов

Наименование сырья	Содержание оксидов в % на воздушно сухое вещество															ППП
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	В том числе		TiO ₂	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃ общая	H ₂ O	CO ₂	
				Fe ₂ O ₃	FeO											
Каолин марки АКФ-78	51,72	31,96	0,57	0,37	<0,20	0,52	<0,30	0,01	1,05	0,06	0,31	0,07	0,32	1,10	0,57	12,53
Каолин марки АКС-30	57,42	26,50	0,68	0,66	<0,20	0,50	<0,30	0,01	1,15	0,47	0,16	0,06	1,31	0,78	0,59	12,02
Высокоглино-земистый отход Шуртанского ГХК	6,00	85,28	0,85	0,60	<0,25	0,85	1,32	0,02	1,23	0,60	0,17	0,01	<0,10	3,12	0,28	1,55
Доломит Дехканабадского месторождения	0,42	0,00	0,38	0,25	<0,15	0,05	12,0	0,03	40,55	0,10	0,22	0,02	<0,01	0,95	46,1	47,51
Бентонит Логонского месторождения	56,32	17,87	4,11	9,87	1,51	0,09	1,67	0,02	0,25	1,25	2,18	2,06	0,1	9,45	1,37	12,5

Примечание: в потери при прокаливании (ППП) входят: гигроскопическая, конституционная, кристаллизованная вода, органические и летучие вещества и углерод (IV) оксида

В настоящее время потребности в каолинах, применяющихся при получении высокоглиноземистых материалов и изделий в состоянии полностью удовлетворить продукция обогатительного предприятия ОАО «Ангрен-каолин», которое занимается обогащением первичных каолинов Ангреновского каолино-буроугольного месторождения с выпуском трех марок (АКТ-10, АКС-30, АКФ-78) обогащенных каолинов в соответствии с стандартом O`z Dst 1056:2004.

Из табл. 3.1 видно, что обогащенный каолин АКФ-78, характеризуется средним содержанием оксида алюминия в пределах 32-35 %, содержанием оксида железа менее 1,0%, удовлетворительными формовочными свойствами, пластичностью, связующей способностью и др.

В марке каолина АКС-30 среднее содержание Al_2O_3 снижено до 25-30 %, за счет присутствия остаточного дисперсного кварцевого песка, что отражается на его керамико-технологических свойствах – более низких пластичности, связующей способности и других показателей.

Марка АКТ-10 является дисперсным наполнителем, представленным в основной массе частицами кварцевого песка с незначительной примесью остаточного каолинита, и поэтому его применения в производстве высокоглиноземистых огнеупоров не предполагается.

На Шуртанском газохимическом комплексе (ГХК) используется технология сорбционной очистки природного газа с применением синтетических гранулированных цеолитов, представляющих собой высокопористые молекулярные сита. Отработанные цеолиты Шуртанского ГХК в исходном состоянии имеют алюмосиликатный состав, количество оксида алюминия обычно около 78-88 %, но в отдельных видах достигает 90%. Недостатком данного отхода являются повышенные содержания плавнеобразующих оксидов кальция и натрия, вследствие чего отработанные цеолиты следует рассматривать как глиноземистого сырья для использования в качестве спекающих компонентов высокоглиноземистых масс.

Результаты рентгенографического анализа [72] (рис. 3.1) обогащенных каолинов марки АКФ-78 показывают, что основными порообразующими минералами является каолинит с дифракционными максимумами $d=0,714$; $0,357$; $0,233$ нм и низкотемпературный β -кварц ($d=0,426$; $0,334$; $0,182$ нм).

В полученных результатах спектрального анализа обогащенных каолинов марки АКФ-78 отмечено присутствие в основном 16 химических элементов периодической системы, из них порообразующими являются кремний, алюминий, железо, остальные элементы не превышают кларкового содержания.

Таблица 3.2.

Результаты спектрального анализа обогащенного каолина

	Содержание химических элементов, %							
	Si	Al	Ca	Fe	Mg	Be	Sn	Mn
Сырьё АКФ-78	≈25	≈19	0,3	0,4	0,1	0,0002	0,0004	0,002
	Содержание химических элементов, %							
	V	Ti	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn	Ga
	-	0,2	-	0,0004	0,0001	-	0,0002	0,003

По данным проведенного дериватографического анализа на кривых ДТА обогащенного Ангреновского каолина (АКФ-78) (рис.3.2.) в интервале температур $20-1000^{\circ}\text{C}$ наблюдаются три эндотермических и два экзотермических эффектов Первый эндотермический эффект отмечено при 140°C , связаны с удалением межслоевой воды и адсорбированной воды. Второй эндотермический эффект в дериватограмме исследуемых проб наблюдаются при 580°C соответствуют выделению кристаллизационной воды из кристаллической решетки минералов каолинита.

Третий эндотермический эффект при 800°C , относится к разрушению структуры глинистых минералов и окислением органических веществ каолина. Общая потеря веса при нагревании необогащенного каолина до 1000°C составляет $10,24$, что свидетельствует о высоком содержание

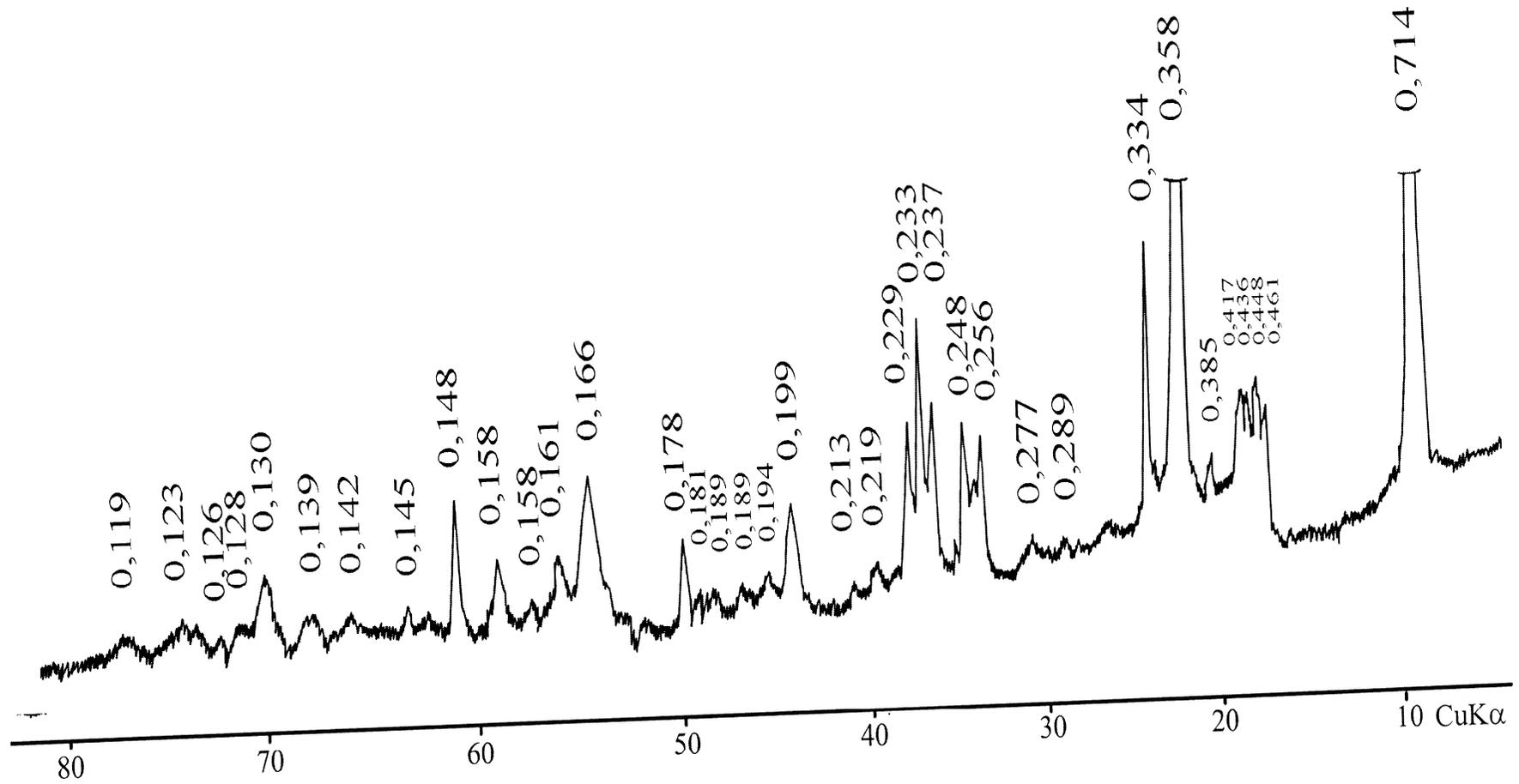


Рис.3.1. Результаты рентгенофазового анализа каолина марки АКФ-78

глинистых минералов. Наличие экзотермических эффектов при 340°C, по-видимому, обусловлено окислением органических веществ каолина. Второй экзоэффект при температуре 940°C связано с одновременным наложением термических эффектов дегидратации и разрушением структуры минерала каолинита, а также связаны с перекристаллизацией аморфных продуктов разложения глинистых минералов необогащенного каолина.

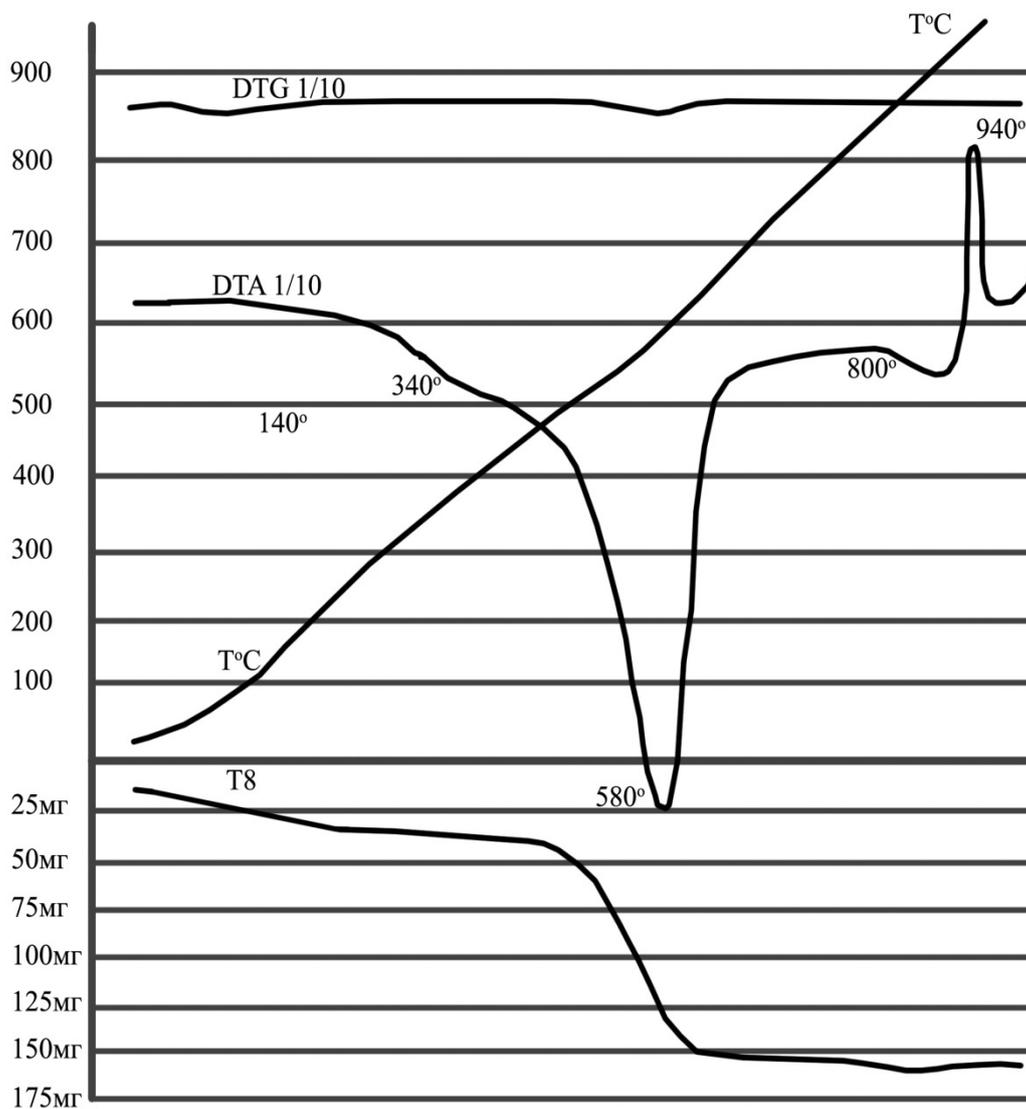


Рис.3.2. Результаты дифференциально-термического анализа каолина марки АКФ-78.

На основе результатов ИК спектроскопического анализа установлено (рис.3.3.), что исследуемый каолин марки АКФ-78 относится к слоистым

силикатам. Полученные ИК спектры поглощения подобны спектрам аналогичных известных слоистых алюмосиликатных минералов.

В ИК спектрах были обнаружены полосы поглощения в областях 430-550; 640-820; 830-920; 970-1120; 1380-1430; 1630-1680; 3400-3600 см^{-1} . При этом можно отметить, что самыми высокочастотными и интенсивными полосами являются полосы в областях 640-820; 970-1120 и 1380-1430 см^{-1} . Исследованиями аналогичных природных минералов - монтмориллонита, гидрослюда, каолинита, хлорита и кварца было показано, что эти полосы связаны с колебаниями каркасов Al-OH и SiO₂. [65,66].

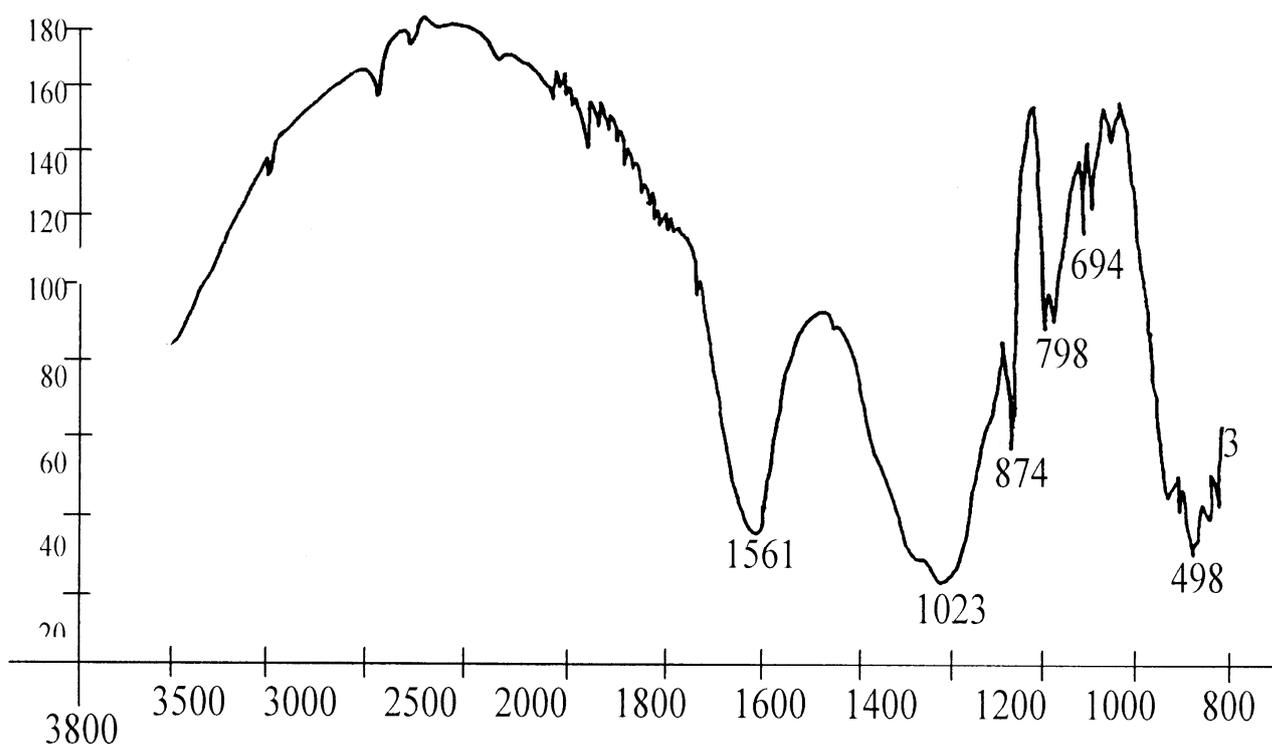


Рис.3.3. ИК спектры каолина марки АКФ-78

Полосы поглощения в этих областях относятся к колебаниям связи Al-O, Si-O, Si-O-Al. Полосы поглощения в области 3400-3600 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями связи OH группы. Полоса поглощения гидроксильных групп, связанных водородной связью в спектрах обогащенных каолинов, отличается большой интенсивностью.

В спектрограммах каолина марки АКФ-78 не обнаружены отдельные валентные колебания связи Me^+-O . Это, по-видимому, обусловлено влиянием мощного заряда и поляризующей силы ионов кремния (Si^{4+}), с которыми эти ионы в октаэдрических позициях делят легко поляризующиеся ионы кислорода. Si-O имеет ковалентный характер и является самой сильной в структурах полиминеральных природных алюмосиликатных соединений.

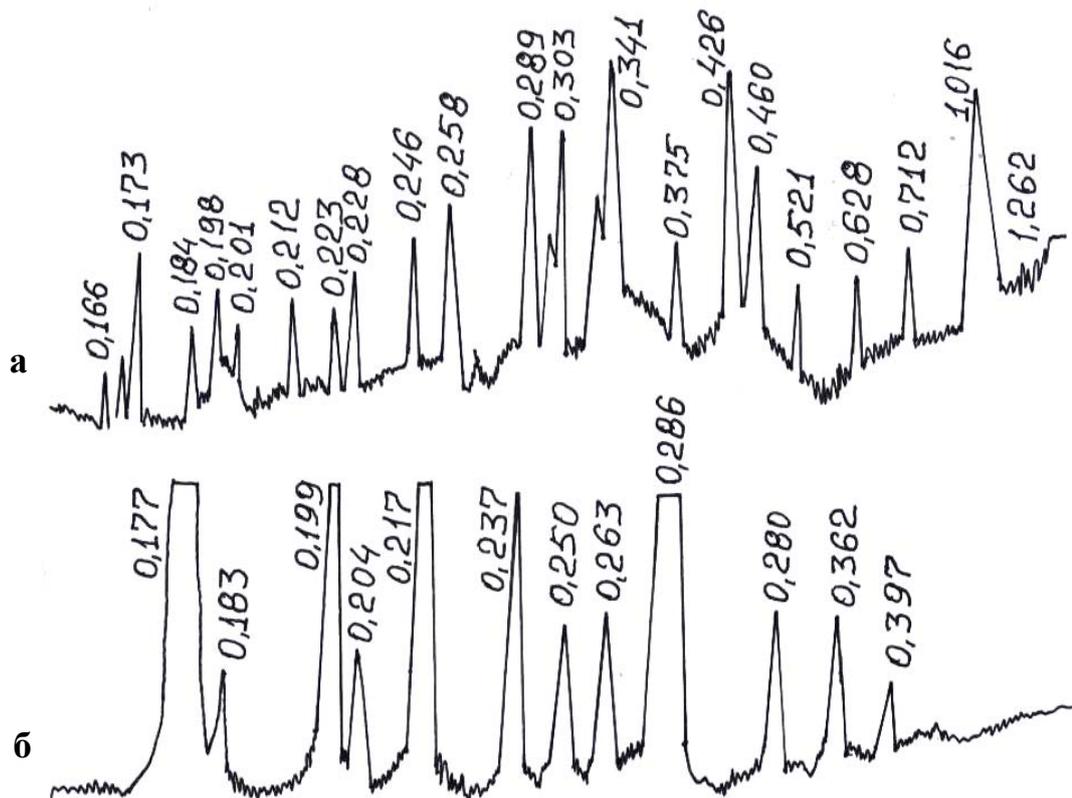


Рис.3.4. Рентгенограммы плавнеобразующих сырьевых компонентов:

а – бентонит Логонского месторождения;

б- доломит Дехканабадского месторождения;

Рентгенофазовые исследования проб Логонского бентонита (рис.3.4а) показали наличие глинистых минералов монтмориллонитовых- линии соответствующие $d=1,473$; $0,99$; $0,443$; $0,255$; $0,245$; $0,224$; $0,168$ нм, гидрослюдистых $d=0,628$; $0,403$; $0,398$; $0,375$; $0,370$ нм. Так как некоторые части проявления значительно запесочены на рентгенограммах наблюдаются

отчетливые интенсивные эффекты кварца с соответствующими межплоскостными расстояниями $d = 0,424; 0,335; 0,247; 0,197; 0,181$ нм.

Из составляющих компонентов керамических шихт доломиты Дехканабадского месторождения представляют собой плотную, очень крепкую породу, от светло – серого до розовато – серого цвета. В минеральном составе этих пород по данным рентгенофазового анализа преобладает доломит, кварц, в меньшей степени присутствуют рентгеноаморфное железо, и глинистые минералы (рис.3.4б). Результаты анализа вещественного состава доломита Дехканабадского месторождения показывает, что породы отличаются меньшим содержанием кремнезема, железа и большим содержанием оксида магния.

Таким образом, проведены физико-химические исследования перспективных сырьевых материалов, таких как каолин марки АКС-30, АКФ-78 производства ООО «Ангрен-каолин», глиноземсодержащий отход Шуртанского газохимического комплекса, бентонит Логонского, доломит Дехканабадского месторождений. Определены химико-минералогический состав сырьевых компонентов и показана возможность использования их в качестве составляющих компонентов для производства керамических мелющих тел.

3.2. Комплексное исследование глиноземсодержащего отхода Шуртанского газохимического комплекса

Известно, что мелющие тела являются основным элементом в процессе измельчения материалов, как в процессе сухого помола, так и при жидком и коллоидном измельчении, гомогенизации, коллоидном измельчении при производстве цемента, стекла, силикатных изделий, лакокрасочной продукции и при извлечении концентрата для производства металлов, таких как железо, медь, золото, цинк, свинец, никель, титан, уран.

Кроме того, высокопрочные мелющие тела могут использоваться в механическом легировании различных изделий. Из них уралитовые могут применяться в качестве насадки для высокотемпературных тепловых агрегатов с температурой до 1700°C – высокотемпературные нагреватели доменных печей, реакторы химического производства, в качестве подложки под катализаторы в ректификационных колоннах. В настоящее время во многих производствах мелющие тела из уралита изготавливаются с использованием глинозема, глины и доломита. При этом содержание глинозема в данной керамике составляет 74-75 масс. %.

Мелющие тела из уралита изготавливают методом пластического формования из высокоглиноземистого сырья [73,74]. Исходя из этого, в качестве сырьевых компонентов для разработки состава керамических мелющих тел использованы обогащенные (марки АКФ-78) и необогащенные каолины Ангренского, доломит Дехканабадского месторождения, а также глиноземсодержащий катализатор Шуртанского газохимического комплекса (ГХК). При этом следует отметить, что для повышения содержания оксида алюминия в шихте в качестве исходных материалов был использован глиноземсодержащий отработанный катализатор Шуртанского газохимического комплекса.

Для синтеза керамических масс с высокой стойкостью к истиранию были выбраны составы с содержанием каолина марки АКФ-78 – от 25 до 17 мас. %, глиноземсодержащий отход – от 70 до 75 мас. %, доломит и бентонит – от 5 до 8 %.

Технология производства высокоглиноземистых изделий муллитокорундового состава при оформлении масс в изделие методами пластичной технологии основана на принципах технологии фарфора. Отличительные особенности:

- 1) предварительный обжиг глинозема при 1450°C для модификационного превращения Al_2O_3 , что способствует снижению усадок изделия;

2) совместный мокрый помол глинозема и вводимых плавней с последующим их смешиванием с глиной в шаровой мельнице;

3) обжиг изделий при 1400 -1450°C в зависимости от вида и количества плавней. Изделия из массы после фильтр-прессования и вакуумирования могут быть оформлены протяжкой (трубки), обточкой заготовок (изоляторы и другие изделия подобной конфигурации). При изготовлении изделий прессованием из подсушенной фильтр-прессной массы подготавливают пресс-порошок.

Были проведены эксперименты по исследованию как по спекаемости самих высокоглиноземистого отхода Шуртанского ГХК, так и опытных смесей составленных на основе глиноземсодержащих отходов и каолином АКФ-78.

На рис.3.5. приведена рентгенограмма продуктов прокаливания проб высокоглиноземистого отхода Шуртанского ГХК.

Рентгенограмма пробы высокоглиноземистого отхода Шуртанского ГХК представляет дифракционную картину составленную совокупностью дифракционных линий гидроксида и оксида $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Дифракционные линии отличаются большим уширением, что является свидетельством несовершенной дефектной кристаллической решетки, очевидно вследствие длительного воздействия температуры на исходный гидроксид алюминия во время эксплуатации.

Расшифровка дифрактограмм осуществлена на основе сравнения межплоскостных расстояний и интенсивностей следующих веществ: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, низкотемпературных и высокотемпературных модификаций $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, гидраргиллит, байерит - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, гидратированный глиназем - бемит - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$.

Химический состав катализатора (мас.%): Al_2O_3 – 83,2; Na_2O – 0,3; K_2O – 0,1; SiO_2 – 6,0; $\text{CaO}+\text{MgO}$ – 2,55; Fe_2O_3 – 0,1; TiO_2 – 0,2; V_2O_5 – 0,2.

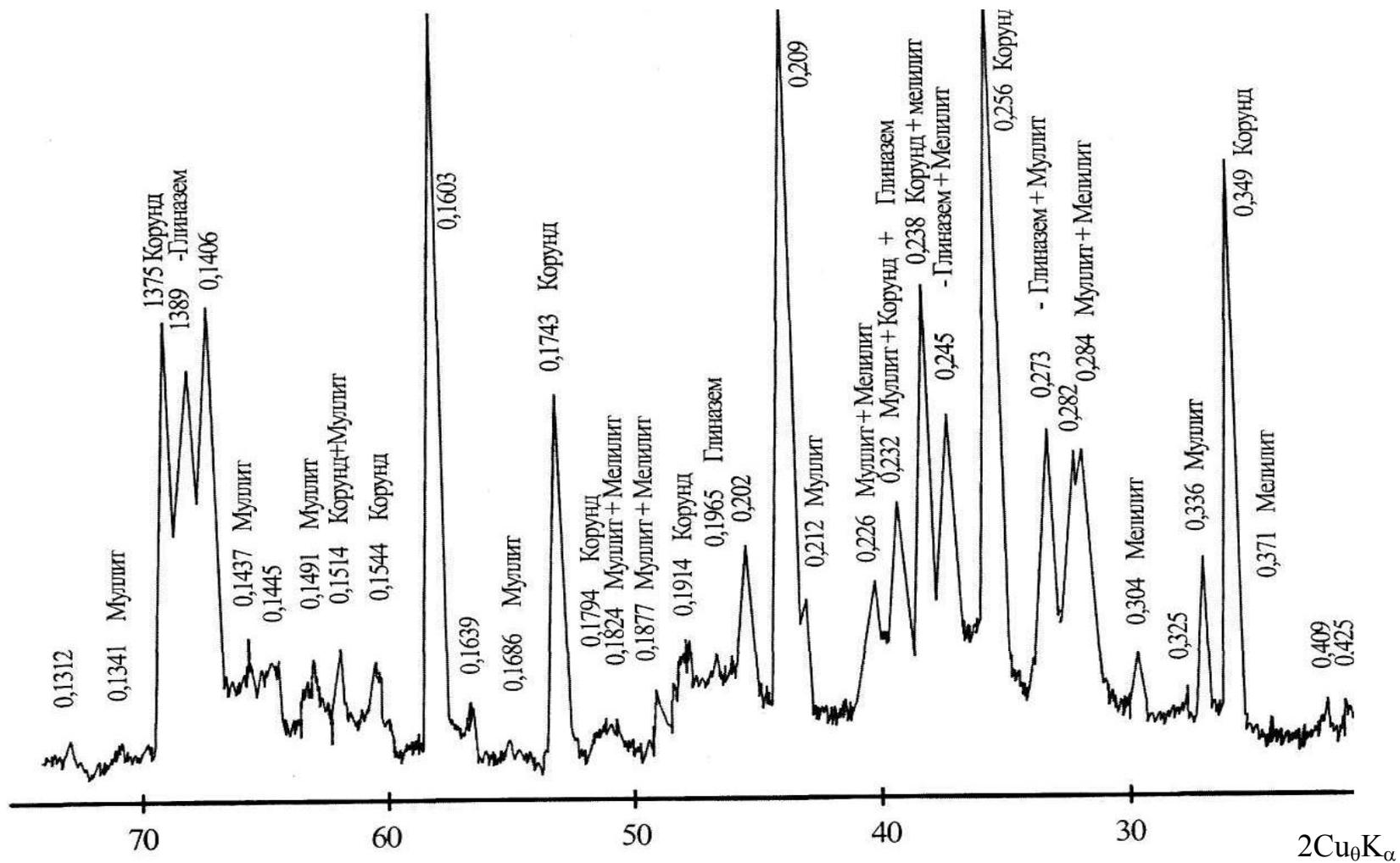


Рис.3.5. Рентгенограмма продуктов прокаливания проб высокоглиноземистого отхода Шуртанского ГХК

По результатам расшифровки рентгенограммы установлено, что она содержит смесь двух минералов с соответствующими наборами межплоскостных расстояний, d/n , nm:

- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 0,620; 0,316; 0,234; 0,205; 0,185; 0,165; 0,152; 0,145; 0,143; 0,138; 0,131.

- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - 0,284; 0,273; 0,256; 0,244; 0,231; 0,226; 0,202; 0,191; 0,179; 0,154; 0,148; 0,145; 0,138.

Результаты рентгенофазового анализа приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, гидратированного Al_2O_3 и исходного отработанного катализатора

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$		Гидратированный Al_2O_3		Исходный отработанный катализатор	
d_n , нм	J, %	d_n , нм	J, %	d_n , нм	J, %
0,3479	72	0,62	6	0,62	6
-	-	0,36	8	0,36	8
0,2552	92	0,2344	10	0,235	10
0,2379	48	0,1975	3	0,197	3
0,2085	100	0,1849	10	0,184	6
0,1740	41	0,1766	3	0,176	3
0,1601	83	0,1646	7	0,164	5
0,1546	7				
0,1510	2				
0,1404	38				
0,1374	42				
0,1276	6				
0,1239	16				

Во время полимеризации полиэтилена алюминийсодержащий катализатор служит для удержания железистых, титановых и ванадиевых солей, а также для впитывания летучих кислот –HCl, CH₃COOH и других.

Отработанный катализатор представляет собой сферические гранулы ржаво-коричневых оттенков. Температура плавления катализатора, определенная на основании данных диаграммы состояния системы оксид железа – глинозем на воздухе (по Муану и Ги) с учетом содержания 0,1% Fe₂O₃ в отработанном катализаторе составляет 1800 °С. Реальная температура плавления отработанного катализатора может быть ниже из-за влияния других примесей, которые будут способствовать появлению низкотемпературных эвтектик. Таким образом, можно предположить, что температура плавления отработанного катализатора не будет превышать 1800 °С.

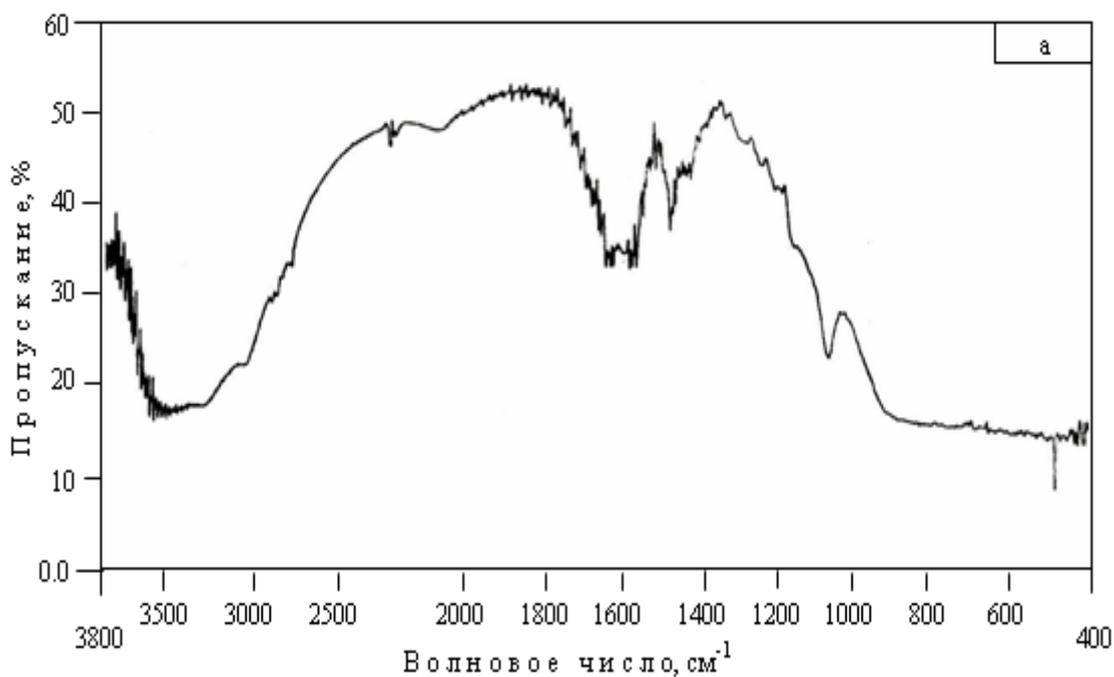


Рис. 3.6. ИК спектр исходного отработанного глиноземсодержащего катализатора.

Инфракрасно-спектроскопический анализ осуществлен на спектрометре ИК-Фурье системы 1000 путем прессования образцов с KBr. Результаты

анализа [3,36], исходного и термообработанных образцов катализатора приведены на рисунке 3.6.

Четко выраженная широкая полоса поглощения в области $400 - 900 \text{ см}^{-1}$ на ИК-спектрах исходного образца является отражением изолированных и связанных AlO_6 -октаэдров, глубокая полоса в области 500 см^{-1} принадлежит изолированным октаэдрам. Полоса в области $1080 - 1100 \text{ см}^{-1}$ не является характерной для четверной и для шестерной координации. Полосы поглощения в области высоких частот ($1400 - 1800 \text{ см}^{-1}$), по-видимому, отражают присутствие органических групп и радикалов.

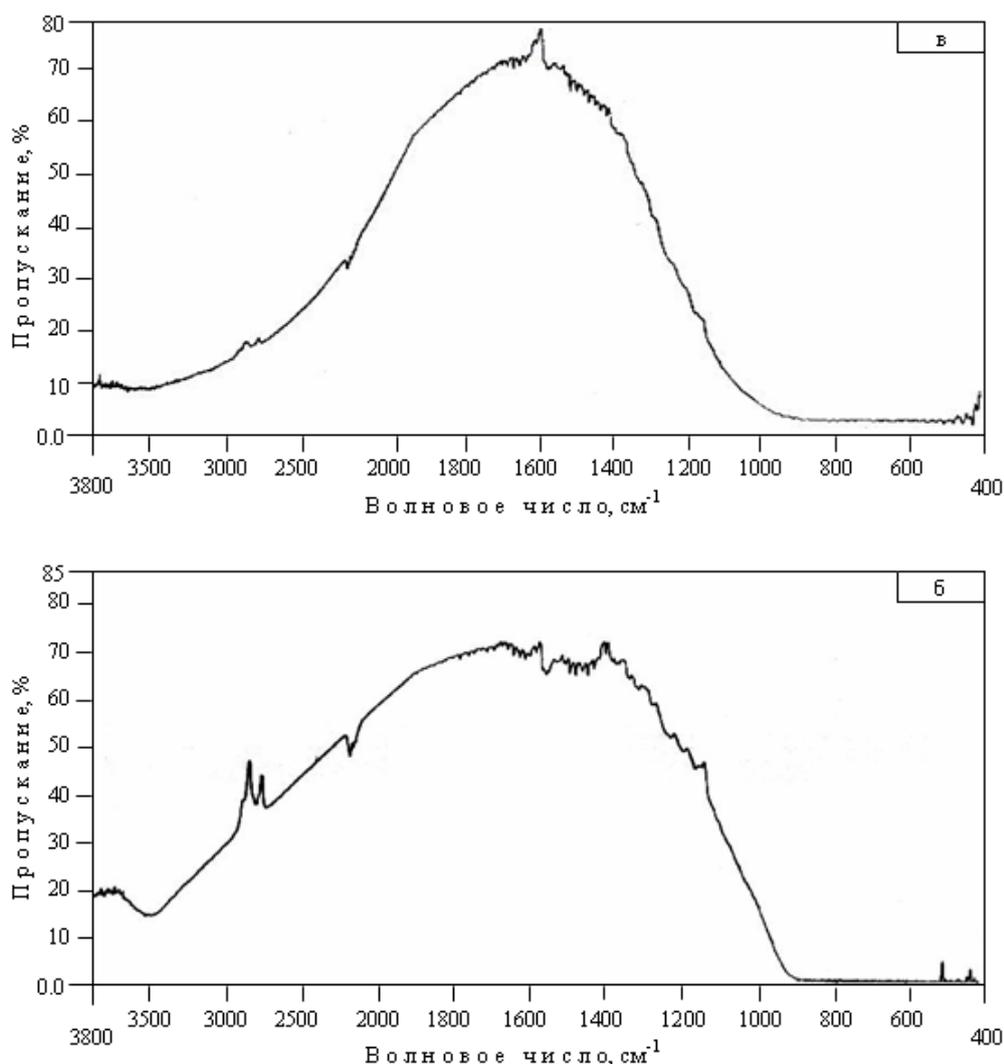
Отработанный глиноземоудерживающий катализатор, как было отмечено выше, представляет собой сферические гранулы ржаво-коричневых оттенков. После термической обработки при 1000°C цвет гранул становится белым. После термической обработки при 1400°C гранулы приобретают светло-серую и бежевую окраску.

Таблица 3.4

Результаты рентгенофазового анализа термообработанного катализатора ШГХК

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$		Гидратированный Al_2O_3		Отработанный катализатор	
				Термообработанный при 1000°C	Термообработанный при 1400°C
d_n	J	d_n	J	d_n	d_n
3,479	72	6,2	6	-	-
-	-	3,6	8	3,50	3,62
2,552	92	2,344	10	2,55	2,61
2,379	48	1,975	3	2,38	2,44
2,085	100	1,849	10	2,09	2,12
1,740	41	1,766	3	1,74	1,767
1,601	83	1,646	7	1,601	1,624
1,546	7			1,518	1,520
1,510	2			1,439	1,428
1,404	38			1,400	1,389
1,374	42				
1,276	6				
1,239	16				

На дифрактограмме, термообработанного при 1000°C образца катализатора имеются рефлексы α -Al₂O₃ (3,5; 2,55; 2,38; 2,09; 1,74; 1,601; 1,40 Å) (табл. 3.4). На дифрактограмме образца катализатора, термообработанного при 1400°C, основные рефлексы α -Al₂O₃ претерпевают смещение ввиду образования твердых растворов оксида алюминия с примесями щелочных, щелочноземельных оксидов и оксидами железа, титана и ванадия (3,62; 2,61; 2,44; 2,12; 1,767; 1,624; 1,520; 1,428; 1,389 Å), возможно типа бета-глинозема, с возможной формулой R₂O·11Al₂O₃ или R₂O·6 Al₂O₃ (где R= Na, K) и RO·6 Al₂O₃ (где R= Ca), где Al может частично замещаться на Fe⁺³ и Ti⁺³.



б – термообработанного при 1000°C; **в** – термообработанного при 1400°C.

Рисунок 3.7. ИК-спектры термообработанного катализатора ШГХК.

На ИК-спектрах обожженных образцов, приведенных на рис. 3.7 видно, что основная полоса характерная для оксида алюминия расширяется и становится более глубокой. Происходит слияние серий спектров, характерных для природных и синтетических образцов оксида алюминия ($400 - 940 \text{ см}^{-1}$). Полосы, характерные для органических радикалов исчезают.

Анализ представленных ИК спектров доказывает присутствие алюминия в шестерной координации. Если в структуре были бы группировки типа AlO_4 тогда мы обнаружили бы полосы поглощения в области $400-1000 \text{ см}^{-1}$.

В целом, судя по рентгенограммам, можно установить, что продуктами прокаливания исследуемых высокоглиноземистых отходов газоперерабатывающих предприятий являются минералы γ -модификации корунда.

Выводы по главе.

Таким образом, в данном разделе приведены результаты комплексного физико-химического исследования сырьевых ресурсов. Изучены вещественные, химико-минералогические составы и физико-химических свойств используемых сырьевых материалов, таких как обогащенные каолины марки АКФ-78, АКС-30, глиноземсодержащие отходы Шуртанского газохимического комплекса, с помощью современных физико-химических методов анализа и классических методов исследования керамической технологии.

Исследованы процессы термообработки глиноземсодержащего отхода Шуртанского газохимического комплекса. В результате термообработки установлено, что обжиг сопровождается удалением примесных включений и гидратных соединений.

В заключении можно утверждать, что вышеуказанные местные природно-сырьевые материалы и глиноземсодержащие промышленные отходы пригодны для разработки состава муллитокорундовых керамических материалов, в частности мелющих тел.

ГЛАВА IV. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ МАСС, ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

4.1. Синтез и получение высокоглиноземистых масс на основе композиции «каолин АКФ-78 - глиноземсодержащий отход - добавки»

В данном разделе приводятся результаты комплексного физико-химического исследования опытных обожженных образцов разработанных составов керамических масс на основе алюмосиликатных пород.

Известно, что алюмосиликатные керамические материалы являются наиболее широко распространенным видом керамики. В связи с этим соответственно, практически все вопросы технологии их производства, пригодности сырьевых материалов, физико-химических процессов связанных с их изготовлением, а также особенности их применения в различных областях промышленности.

При этом для составления различных вариантов рецептурного состава высокоглиноземистых керамических масс и технологической их реализации использованы научные подходы по химико-минералогическому характеристики.

На основе проведенных экспериментальных исследований определено, что для получения высокоглиноземистых керамических материалов одним из таких новых источников минерально-сырьевых ресурсов являются обогащенные каолины, высокоглиноземсодержащие компоненты и т.д.

На основе вышесказанного были проведены исследования по определению физико-химических характеристик несколько обожженных образцов на основе композиции «каолин-глиноземсодержащий компонент-добавки». Разработанные составы в различных соотношениях исходных

компонентов композиций были подвергнуты термообработке в интервале температур 1300- 1500°С.

Шихтовые составы оптимальных опытных масс на основе новых разработанных рецептов приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1.

Шихтовые составы опытных масс

№	Компоненты	Содержания, масс %				
		М1	М2	М3	М4	М5
1.	Каолин обогащенный АКФ-78	25	44	34	-	25
2.	Глиноземсодержащий отход ШГХК	70	50	60	70	70
3.	Доломит Дехканабадский	5	6	6	5	-
4.	Бентонит Логонский	-	-	-	25	5

Химические составы составленных композиций «каолин-глиноземсодержащий компонент-добавки» приведены в табл. 4.2.-4.5. При этом следует отметить, что при составлении шихты в качестве глиноземсодержащего компонента были использованы отработанные катализаторы Шуртанского газохимического комплекса, а в качестве каолина был использован Ангренский каолин, обогащенный в ООО «Ангренкаолини» марки АКФ-78.

Химический состав исследуемых проб показывает относительно близкие содержания основного нормируемого по ГОСТ 390-96 [78] компонента-оксида алюминия, которые соответствуют требованию данного ГОСТ во всех 5 пробах. Разработанные составы по содержанию Al_2O_3 – от 58,57 до 68,76 мас. % соответствуют составам высокоглиноземистой муллито-корундовой керамики. При этом сумма оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов не превышает 5,7 %. Данная группа оксидов относится к группе плавнеобразующих компонентов в алюмосиликатных керамических и огнеупорных массах.

Таблица 4.2.

Химический состав опытной массы М1

Наименование сырья	Содержание оксидов в % на воздушно сухое вещество													ППП
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	TiO ₂	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃ общая	H ₂ O	CO ₂	
Каолин марки АКФ-78	12,06	9,03	0,252	0,00	0,07	0,00	0,035	0,125	0,142	0,00	0,00	0,00	0,00	3,2
Высокоглино-земистый отход ШГХК	4,2	59,69	0,32	0,595	1,904	0,014	0,861	0,42	0,119	0,007	0,07	0,07	0,14	---
Доломит Дехканабадского месторождения	0,075	0,04	0,005	0,00	1	0,00	1,55	0,005	0,00	0,00	0,00	0,00	2,325	---
Σ	16,34	68,76	0,577	0,595	2,974	0,014	2,446	0,055	0,261	0,261	0,07	0,07	2,465	3,2

Примечание: в потери при прокаливании (ППП) входят: гигроскопическая, конституционная, кристаллизованная вода, органические и летучие вещества и углерод (IV) оксида

Таблица 4.3.

Химический состав опытной массы М2

Наименование сырья	Содержание оксидов в % на воздушно сухое вещество													ППП
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	TiO ₂	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃ общая	H ₂ O	CO ₂	
Каолин марки АКФ-78	21,23	15,89	0,44	0,00	0,123	0,00	0,061	0,22	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00	5,64
Высокоглино-земистый отход ШГХК	3,0	42,64	0,25	0,425	1,36	0,01	0,615	0,3	0,085	0,005	0,05	0,53	0,1	0,00
Доломит Дехканабадского месторождения	0,075	0,04	0,005	0,00	1	0,00	1,55	0,005	0,00	0,00	0,00	0,00	2,325	0,00
Σ	24,30	58,57	0,695	0,425	2,483	0,01	2,226	0,525	0,335	0,005	0,05	0,53	2,425	5,64

Примечание: в потери при прокаливании (ППП) входят: гигроскопическая, конституционная, кристаллизованная вода, органические и летучие вещества и углерод (IV) оксида

Таблица 4.4.

Химический состав опытной массы МЗ

Наименование сырья	Содержание оксидов в % на воздушно сухое вещество												ППП	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	TiO ₂	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃ общая	H ₂ O		CO ₂
Каолин марки АКФ-78	16,44	12,28	0,34	0,00	0,095	0,00	0,476	0,17	0,193	0,00	0,00	0,00	0,00	4,362
Высокоглино-земистый отход ШГХК	3,6	51,16	0,39	0,51	1,632	0,012	0,738	0,36	0,102	0,006	0,06	0,636	0,12	0,00
Доломит Дехканабадского месторождения	0,075	0,04	0,005	0,00	1	0,00	1,55	0,005	0,00	0,00	0,00	0,00	2,325	0,00
Σ	20,08	63,48	0,745	0,51	2,727	0,012	2,335	0,535	0,295	0,006	0,06	0,636	2,445	4,362

Примечание: в потери при прокаливании (ППП) входят: гигроскопическая, конституционная, кристаллизованная вода, органические и летучие вещества и углерод (IV) оксида

Таблица 4.5.

Химический состав опытной массы М4

Наименование сырья	Содержание оксидов в % на воздушно сухое вещество													ППП
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	TiO ₂	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃ общая	H ₂ O	CO ₂	
Ангренский вторичный каолин	14,62	6,75	0,18	0,13	0,075	0,002	0,25	0,125	0,037	0,017	0,32	0,2	0,137	14,62
Высокоглиноземистый отход ШГХК	4,2	59,69	0,32	0,595	1,904	0,014	0,861	0,42	0,119	0,007	0,07	0,742	0,14	4,2
Доломит Дехканабадского месторождения	0,021	0,00	0,019	0,002	0,6	0,001	2,027	0,005	0,011	0,001	0,0005	0,047	0,23	0,021
Σ	18,84	66,44	0,519	0,727	2,579	0,018	3,138	0,55	0,167	0,025	0,390	0,989	0,507	18,84

Примечание: в потери при прокаливании (ППП) входят: гигроскопическая, конституционная, кристаллизованная вода, органические и летучие вещества и углерод (IV) оксида

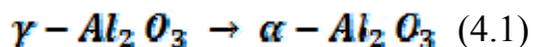
Минералогические составы проб исследовались методом рентгенофазового анализа. Для проведения рентгенофазового анализа дифрактограммы были получены по методу порошка на установке ДРОН-2,0 на CuK_α излучении, с Ni - фильтром. При идентификации фаз использовали таблицы межплоскостных расстояний, составленные Толкачевым [63] и рентгеновскую картотеку ASTM [64].

На рис. 4.1-4.3 приведены результаты рентгенофазового анализа опытных образцов на основе разработанных композиций. Результаты проведенного рентгенофазового анализа показали, что на рентгенограммах всех проб обнаруживаются дифракционные максимумы, относящихся к минералам муллита, как главной кристаллической фазы керамических масс. Кроме минералов муллита в обожженных образцах также присутствуют дифракционные линии корунда и β -кварца, интенсивности которых в пробах М1 и М2 больше, чем в пробе М3.

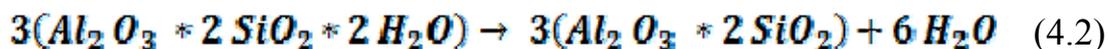
Процесс образования муллита схематически может быть представлен в виде следующих последовательных процессов:

I фаза – температура до 1200-1300 °С способствует

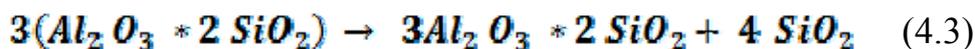
Полиморфному превращению глинозёма:



Разложению каолинита с образованием промежуточного продукта (метакаолинита) и муллита:



метакаолинит



муллит

II – фаза – соответствует температурам термообработки 1250-1300 °С. При этом происходит интенсивное взаимодействие глинозема с избыточным кремнеземом с образованием кристаллов вторичного муллита:



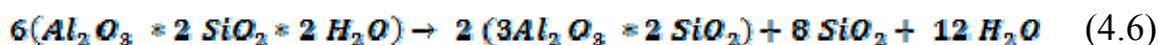
вторичный муллит

из каолинита

По поводу механизма образования муллита и его состава было проведено большое количество исследований, в результате которых установлено, что состав муллита может изменяться от $3Al_2O_3 * 2SiO_2$ до $Al_2O_3 * 2SiO_2$. Возможность образования муллита того или иного состава может быть установлена с помощью термодинамических расчетов. В качестве критерия, позволяющего определить направление химической реакции и состав продуктов реакции, используется химическое сродство, т.е. величина, характеризующая способность веществ к химическому взаимодействию. Поскольку большинство технологических процессов в технологии керамических материалов осуществляется при постоянном давлении, в качестве такого критерия можно использовать изменение Энергии Гиббса ΔG (изобарно-изотермический потенциал). При этом условием протекания химической реакции является неравенство $\Delta G < 0$. При химическом равновесии $\Delta G = 0$. Следовательно, в случае положительного значения $\Delta G > 0$ химическая реакция не может протекать самопроизвольно. Для расчета величины ΔG используется формула:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Исследование процессов образования муллита из каолинита показало, что при этом теоретически возможны следующие реакции:



Для вышеперечисленных реакций 4.5-4.8 были составлены следующие уравнения зависимости энергии Гиббса от температуры:

$$\Delta G_T^{\circ}(4.5) = -7592 + 2,7T \ln T + 28,6 \times 10^{-3} T^2 + 12 \times 10^5 T^{-1} - 50,5T$$

$$\Delta G_T^{\circ}(4.6) = -15184 + 5,4T \ln T + 57,2 \times 10^{-3} T^2 + 24 \times 10^5 T^{-1} - 101T$$

$$\Delta G_T^{\circ}(4.7) = -83075 - 131T \ln T + 54,2 \times 10^{-3} T^2 + 66,3 \times 10^5 T^{-1} - 409T$$

$$\Delta G_T^{\circ}(4.8) = -56587 - 108T \ln T + 75,2 \times 10^{-3} T^2 + 39,2 \times 10^5 T^{-1} + 613T$$

Расчёт вышеприведенных уравнений при различных температурах даёт возможность оценить ход реакций муллито-образования. Сравнение рассчитанных значений энергии Гиббса показывает, что при температуре термообработки 1400-1500 °С наиболее высокие отрицательные значения ΔG (-18000 кДж/моль и - 7200 кДж/моль) отвечают реакциям (4.7) и (4.8). Высокие значения ΔG свидетельствуют также об окончательном формировании одной из элементарных ячеек муллита $2(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$ и теоретически доказывает механизм образования муллита из каолинита соответственно реакциям (4.7) и (4.8).

Минералогические составы опытных образцов определенные на основании рентгенофазового анализа показывают наличие во всех пробах кристаллических фаз муллита, β -кристобалита, β -кварца. Проба М1 содержит также α -корунд. На всех рентгенограммах дифракционные линии β -кристобалита имеют большую интенсивность, чем линии β -кварца.

При этом следует отметить, что при добавлении Дехканабадского доломита в массах происходит поверхностное растворение зерен корунда отхода ШГХК и стабилизация структуры и свойств образцов. Таким образом, плотность, твердость и абразивная способность образцов улучшается при дополнительном введении минералов доломита.

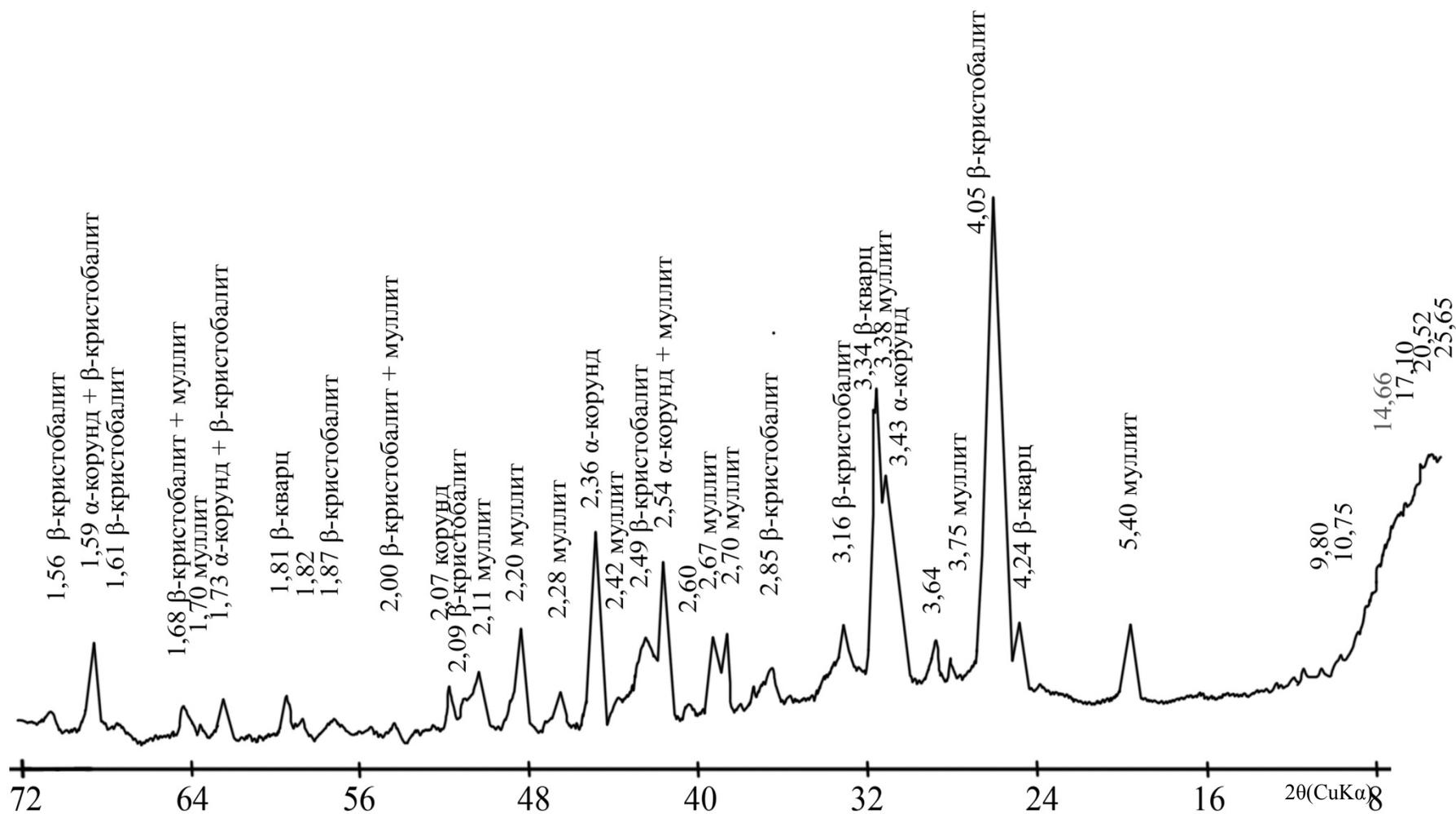


Рис.4.1. Рентгенограмма обожженного опытного образца М 1.

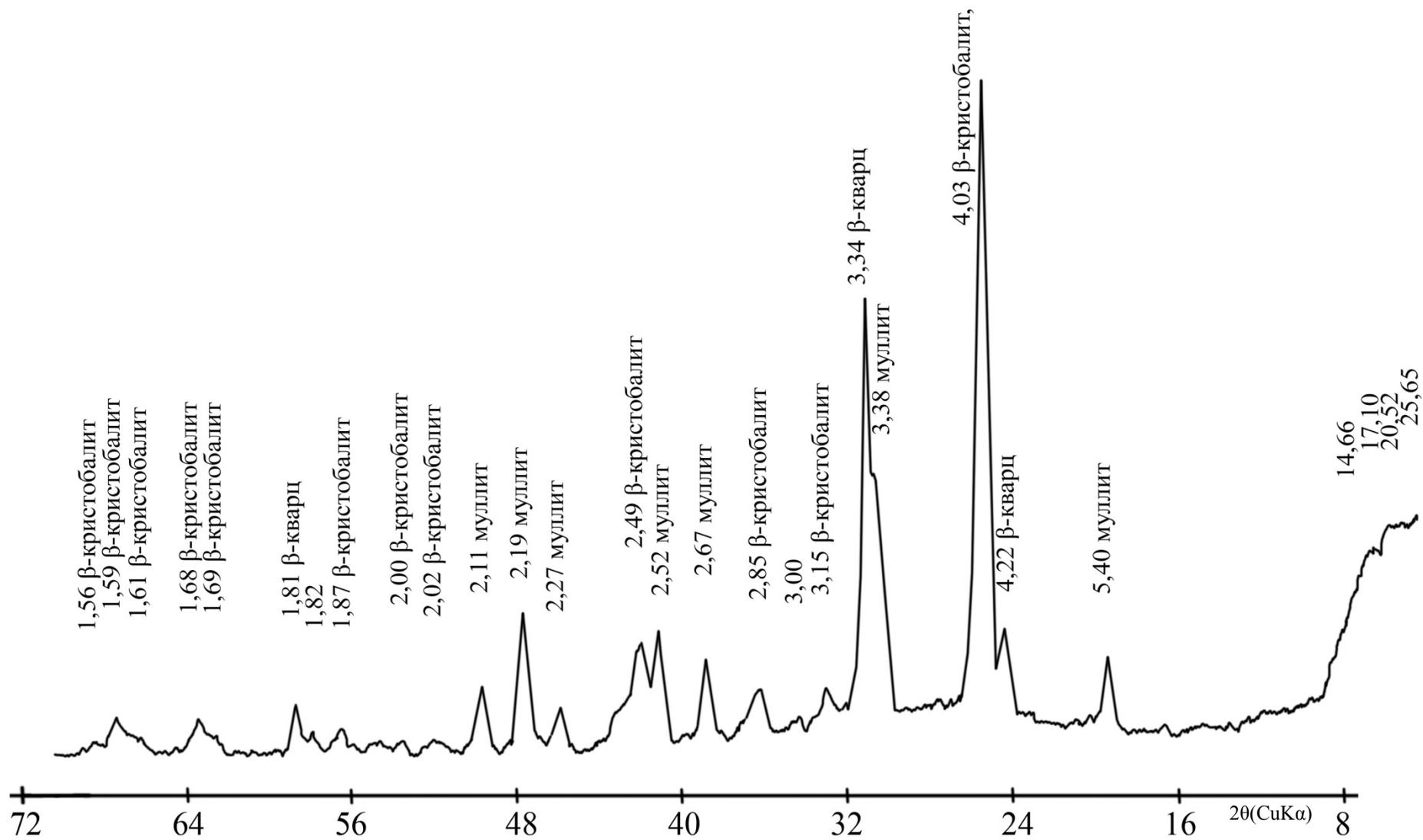


Рис.4.2. Рентгенограмма обожженного опытного образца М 3

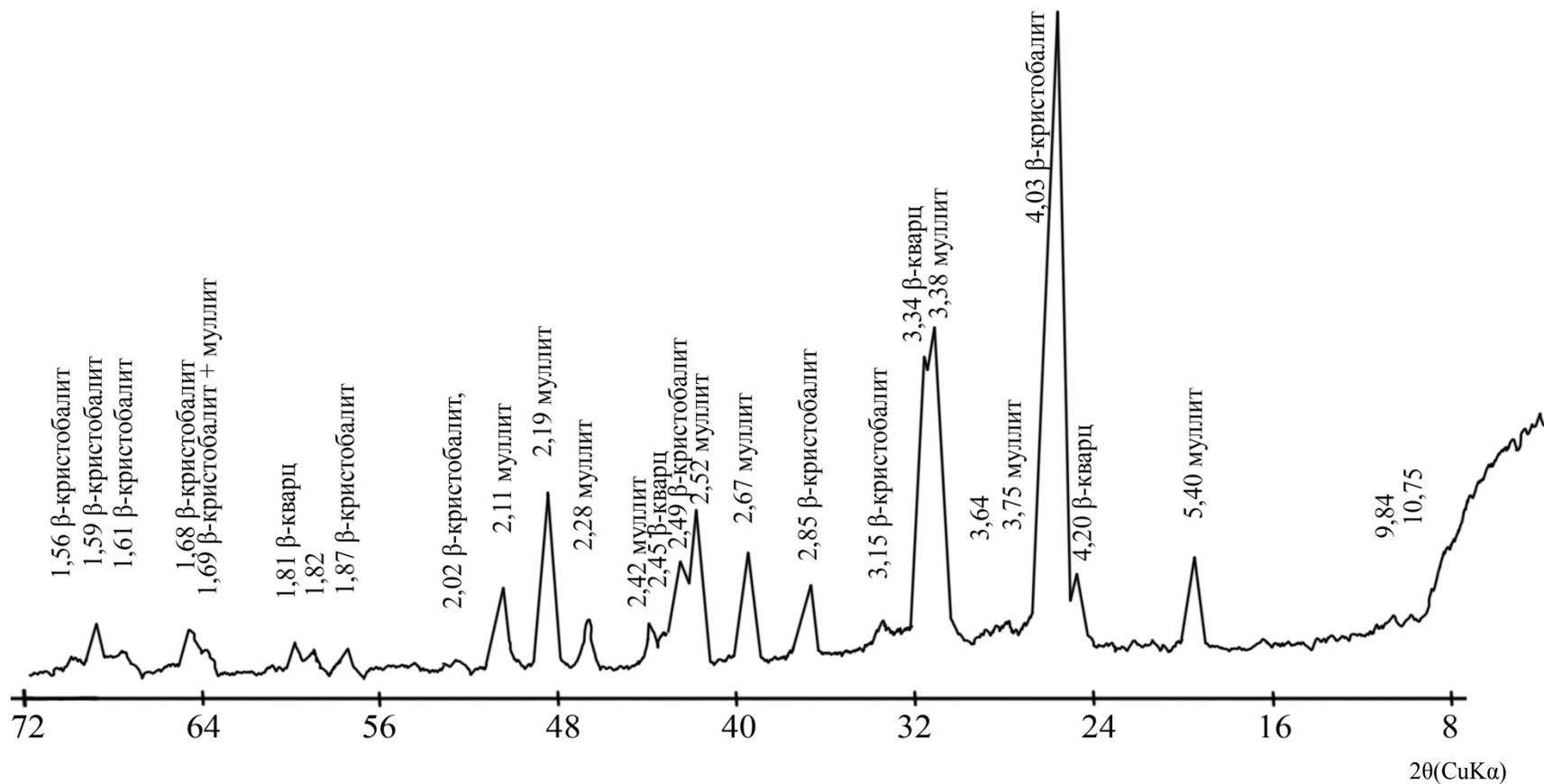


Рис.4.3. Рентгенограмма обожженного опытного образца М 2

4.2. Разработка оптимальных составов высокоглиноземистых масс для получения высокопрочных керамических материалов

В качестве сырьевых компонентов для приготовления высокоглиноземистых масс, отвечающих заданным требованиям, были использованы пробы Ангренинских обогащенных каолинов марки АКФ-78 производства ООО «Ангренинкаолин», имеющие более высокое содержание глинозема (оксида алюминия) также высокоглиноземистые пробы отработанных катализаторов Шуртанского газохимического комплекса (ГХК) «Шуртангаз» с использованием бентонита и доломита.

В связи с этим нами были проектированы составы и комплексно исследованы две серии опытно-экспериментальных керамических композиционных шихт для получения плотноспеченных, высокопрочных высокоглиноземистых черепков с высоким содержанием оксида алюминия (Al_2O_3). В первой серии шихт применялись пробы обогащенные каолины Ангренинского месторождения марки АКС-30, высокоглиноземистого отработанного катализатора Шуртанского газохимического комплекса (ШГХК) и Дехканабадского доломита.

Во второй серии композиционных шихт применялись вместе с каолином марки АКФ-78 и высокоглиноземистым отходом ШГХК использовались Логонский бентонит.

На рис.4.4. представлена дифрактограмма полученного на основе результатов рентгенофазового анализа, продукта полного спекания при температуре $1500^{\circ}C$ смеси 85мас.% отработанного катализатора ШГХК и 10мас.% каолина АКФ-78 с 5мас.% доломитом, в результате которого получен двухфазный корундомуллитовый плотноспеченный керамический материал. На рис.4.5 также представлена дифрактограмма продукта спекания шихт при температуре $1500^{\circ}C$ на основе 70 мас.% отработанного катализатора ШГХК, 25мас.% каолина марки АКФ-78 и 5мас.% Логонского бентонита.

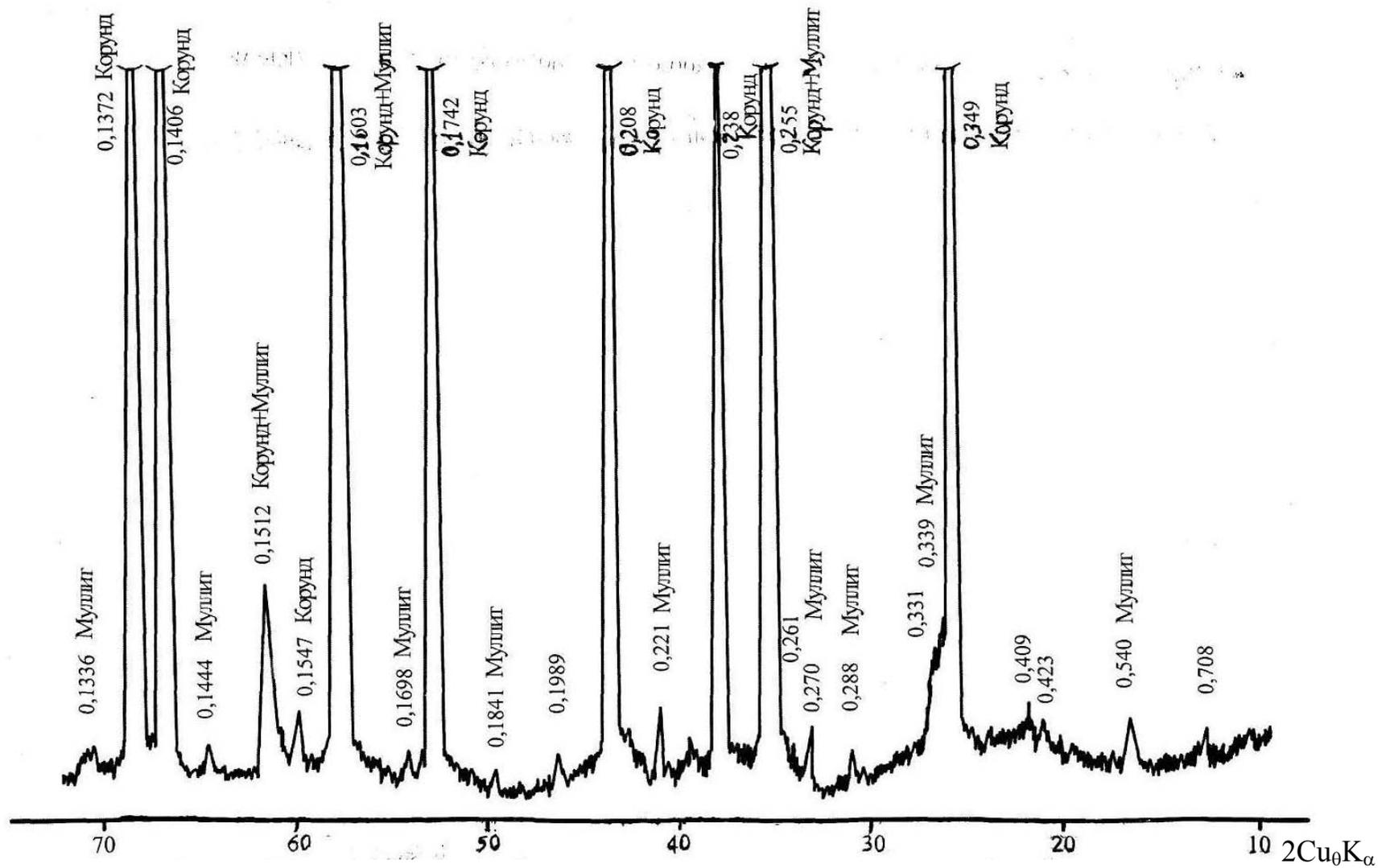


Рис.4.4. Рентгенограмма продукта полного спекания при температуре 1500°C смеси 85мас% глиноземсодержащего отхода ШГХК+10мас% каолина АКФ-78 +5мас% доломита

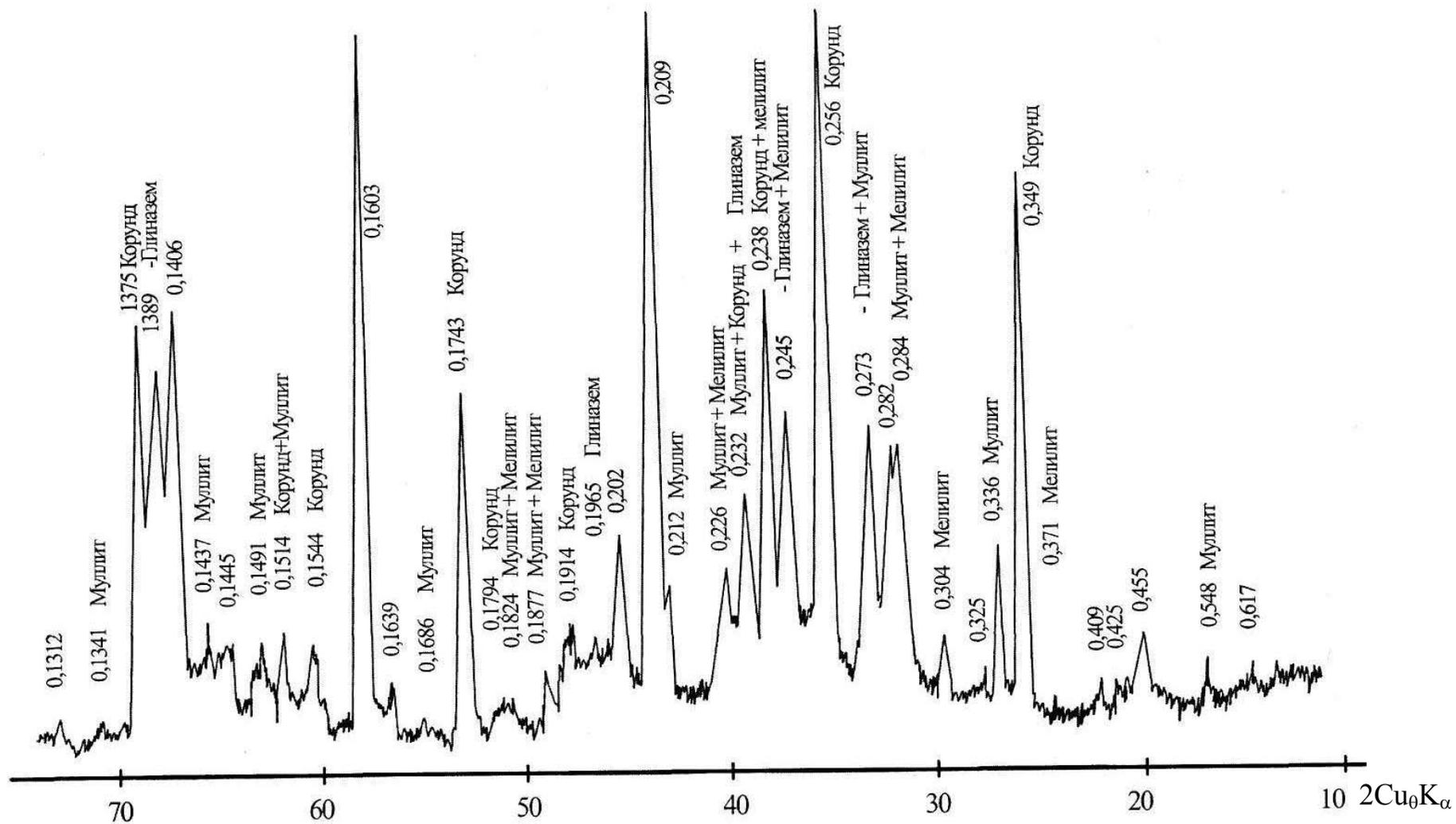


Рис.4.5. Рентгенограмма продукта спекания при температуре 1500°C смеси

70мас% глиноземсодержащего отхода ШГХК +25мас% каолина АКФ-78 +5мас% бентонита

В связи с этим были проектированы и составлены керамических шихт на основе композиций АКФ-78, отходов Шуртанского ГХК, Дехканабадского доломита, Логонского бентонита. Из этих сырьевых ресурсов после дозировки и перемешивания, формовали опытные образцы в виде цилиндров пластическим способом под давлением 4-6 МПа. Затем высушенные образцы керамических масс подвергали обжигу при интервале температур 1300-1500°С для изучения физико-химических характеристик и определения физико-технических свойств.

4.3. Структура и физико-технические характеристики полученных материалов

Для исследования структуры микроскопическим методом определены зерновые составы обожженных высокоглиноземистых опытных образцов. С этой целью зерновой состав испытуемых образцов исследовался путем наблюдения под бинокулярным микроскопом МБС-10 макроструктур срезов обожженных образцов.

Исследуемый опытный образец на основе высокоглиноземистой композиции – М1 характеризуются однородной плотноспеченной структурой с максимальным размером зерен не превышающим 3,0 мм. Среди светло-желтых шамотных зерен наблюдаются зерна белого цвета, доля которых в общей массе не превышает 3-4%.

При этом можно отметить, что образец М2 также характеризуются плотно-спеченной структурой. Наблюдаются также белые зерна, общая доля которых находится в пределах 5-6%. В срезах образцов этой пробы наблюдается наличие мелких черно-коричневых зерен и выплавок размером от долей миллиметра до 3-4 мм. Эти включения равномерно распределены в объеме образца и составляют также не менее 5% площади срезов.

Значительно отличаются от первых двух проб срезы испытуемых образцов М3. Макроструктура образцов этой серии характеризуется

выраженной зернистостью, которая подчеркивается различными цветами зерен и отдельных участков срезов.

При наблюдении данного образца определено зерна светло-коричневого цвета, количество которых в общем, объеме превышает 50%. Не менее 10% содержится зерен белого цвета. Остальные 20-30% приходятся на темно-коричневые зерна, которые в отличие от угловатых белых и светло-коричневых частиц не имеют четких контуров, а порой сливаются в более крупные сростки размером до 12-15 мм.

На рис.4.6 и 4.7. приведены электронно-микроскопические снимки проб М 1, термообработанных при температуре 1450°С. Как видно из снимок электронного микроскопа основной минерал обожженного черепка является муллит и частично корунд. Определение характера распределения пористости черепков масс М2, обожженных при различных температурах с помощью микроскопического анализа показали, что при повышении температуры спекания происходит значительное уменьшение пористости образца. На рис. 4.8 показана структура образца М2, обожженного при 1200 °С. Как видно из рисунка образец отличается высокой пористостью, которая снижается при переходе к рис. 4.9 (образец обожжен при 1300 °С), уменьшение количества пор связано с образованием незначительного количества жидкой фазы и ростом кристаллов вторичного муллита. На рис. 4.10 видно, что образец, обожженный при 1450 °С отличается наименьшей пористостью что хорошо коррелирует с улучшением химических и физико-технических показателей этого образца

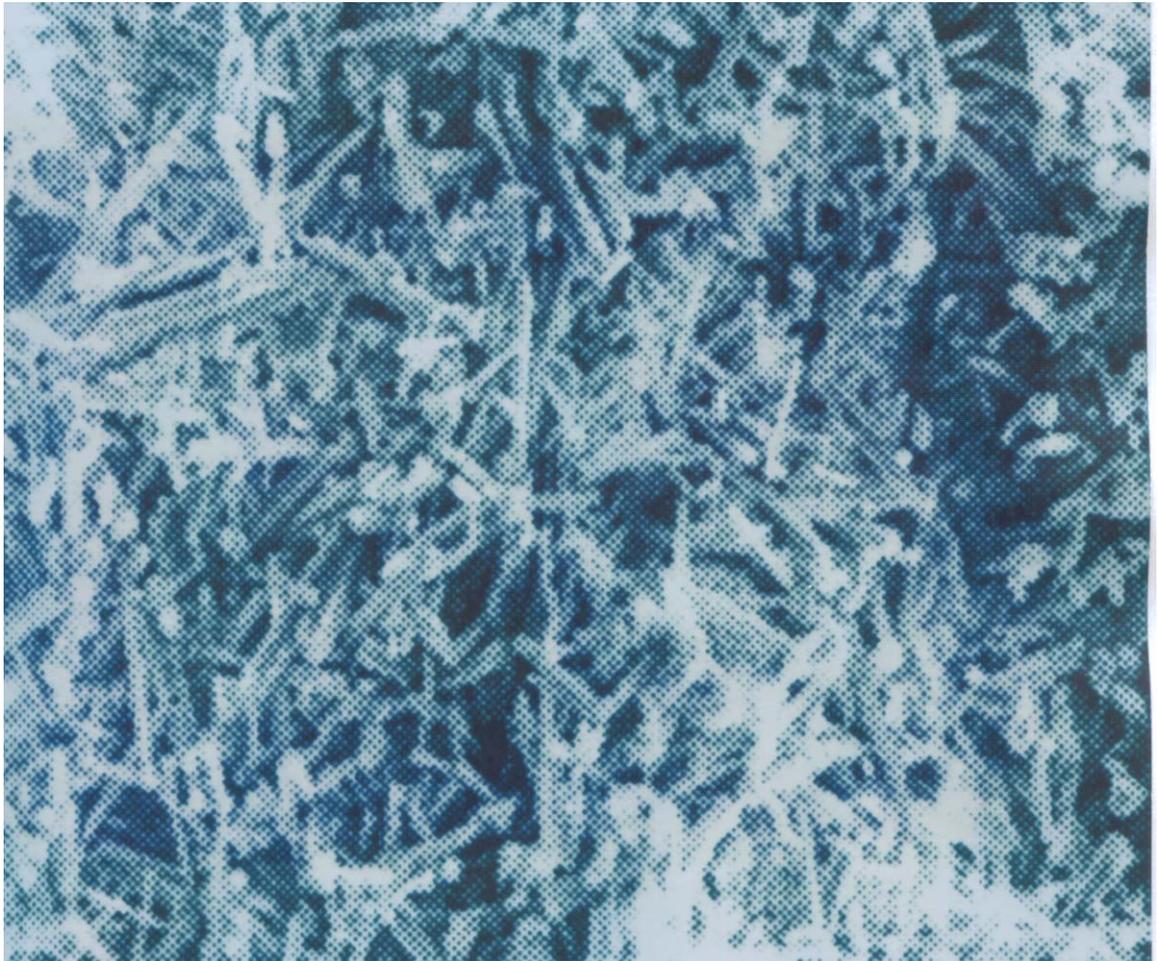


Рис.4.6. Электронно-микроскопические снимки, обожженных проб М 1 (x1000)

Рис.4.7. Электронно-микроскопические снимки, обожженных проб М1 (x5000)

Рис.4.8. Характер распределения пористости (x100) опытных образцов М 2 обожженных при 1200°С

Рис.4.9. Характер распределения пористости (x100) опытных образцов М 2 обожженных при 1300°С

Рис.4.10. Характер распределения пористости (x100) опытных образцов М2 обожженных при 1450°С

Установлено, что введение Дехканабадского доломита в состав массы обожженных образцов (1450°С) в количестве 6 мас.% приводит к улучшению плотности за счет образования жидкой фазы, при охлаждении она превращается в стекловидную фазу.

При этом следует отметить, что игольчатый и волокнистый габитус муллита, образующегося при обжиге исследуемого образца, свидетельствует о существенной роли в формировании кристаллической структуры керамического черепка. Кроме того, такой процесс муллитообразования в процессе обжига каолин и глиноземсодержащих пород указанных месторождений и объекта определяет перспективность его использования при получении плотноспеченных и высокопрочных материалов, в частности мелющих тел, благодаря армирующей роли кристаллического сростка.

С целью исследования физико-технических характеристик лабораторных опытных образцов проводили следующим образом: образцы в виде кубиков с условными размерами 50x50x50 ($\pm 1,5$) мм испытывались для определения пределов прочности при сжатии. Подготовленные плоскости кубов для приложения давления совпадали с направлением прессования образцов при их изготовлении.

Таблица 4.6

Физико-механические свойства обожженных при 1450 °С образцов

№	Свойства	Показатель				
		M1	M2	M3	M4	M5
1.	Плотность, кг/м ³	2950	2750	2830	2860	2700
2.	Водопоглощение, %	0,3	0,3	0,35	0,35	0,2
3.	Коэффициент истираемости, % в час	0,012	0,02	0,02	0,03	0,03
4.	Механическая прочность на	650	500	458	450	455

	сжатие, МПа					
--	-------------	--	--	--	--	--

При этом следует отметить, что в интервале температур 1000-1500°C скорость подъема температуры составляла 10-12°C/мин, а выше 1300°C не превышался 2,5-3°C /мин. Испытательные конуса проб высокоглиноземистых образцов при максимальной температуре эксперимента до 1600°C с 10 минутной выдержкой, При этом, выявлено, что степень оплавленности конуса пробы М3 выше, чем пробы М2, у которой, в свою очередь, она выше, чем пробы М1.

Из приведенного в табл. 4.6 видно, что наибольшую прочность при сжатии – 650 МПа показал образец М1. Это коррелирует с содержанием в массе оксида алюминия (наибольшее среди составов М1-М5). Высокое значение физико-механических свойств образца М1 вызвано наличием в данном образце двух кристаллических фаз – муллита и корунда и наименьшим содержанием стекловидной фазы (результаты рентгенографического и оптического анализов образцов). По показаниям водопоглощения все образцы отвечают требованиям ГОСТ 20419-83.

Как известно, обжиг в производстве керамических материалов – наиболее ответственная технологическая операция. При обжиге протекают сложные химические, физические и физико-технические свойства – прочность, плотность, водопоглощение и др. Процесс спекания сопровождается изменением усадки, механической прочности, пористости и других свойств. Важнейшее влияние на физик-механические свойства изделий оказывает их плотность. Изучение спекания керамических образцов при различных температурах обжига 1300-1500 °C показало, что массы М1 и М4 с высоким содержанием Al_2O_3 (70 мас.%) спекаются при 1450 °C (водопоглощение не более 0,4% и плотность образцов 2860-2950 кг/м³). Дальнейшее повышение температуры обжига приводит к небольшому росту плотности (табл. 4.7 и 4.8) и снижению пористости, отрицательно влияющей

на физико-механические свойства изделия, имеющих плотный, спёкшийся черепок. При этом снижение пористости обусловлено заполнением пор образующимся расплавом, также за счёт стягивания частиц кристаллической фазы силами поверхностного натяжения расплава на границе раздела фаз. Уплотнению черепка в массах высокоглиноземистой керамики при недостаточном количестве жидкости также способствует рекристаллизация из жидкой фазы вторичного муллита. Для составов М2 и М5 с содержанием Al_2O_3 50-60 масс.% необходимые значения водопоглощения достигаются уже при 1400 °С, однако эти массы обладают недостаточно высокими значениями плотности (2400-2440 кг/м³) и не могут быть рекомендованы для получения мелющих тел.

Таблица 4.7

Зависимость водопоглощения образцов от температуры обжига

№	Параметры термообработки	Водопоглощение, %				
		М1	М2	М3	М4	М5
1.	Обжиг 1300 °С	2,7	2	2,4	2,5	1,9
2.	Обжиг 1350 °С	1,2	1,5	1,3	1,4	1,3
3.	Обжиг 1400 °С	1	0,5	0,95	0,9	0,45
4.	Обжиг 1450 °С	0,3	0,3	0,35	0,35	0,2
5.	Обжиг 1500 °С	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1

Таблица 4.8

Зависимость плотности кермических образцов от температуры обжига

№	Параметры термообработки	Плотность, кг/м ³				
		М1	М2	М3	М4	М5
1.	Обжиг 1300 °С	2300	2350	2500	2620	2330
2.	Обжиг 1350 °С	2620	2370	2570	3700	2370
3.	Обжиг 1400 °С	2700	2400	2600	2720	2440

4.	Обжиг 1450 °С	2950	2750	2830	2860	2700
5.	Обжиг 1500 °С	2970	2760	2850	2870	2730

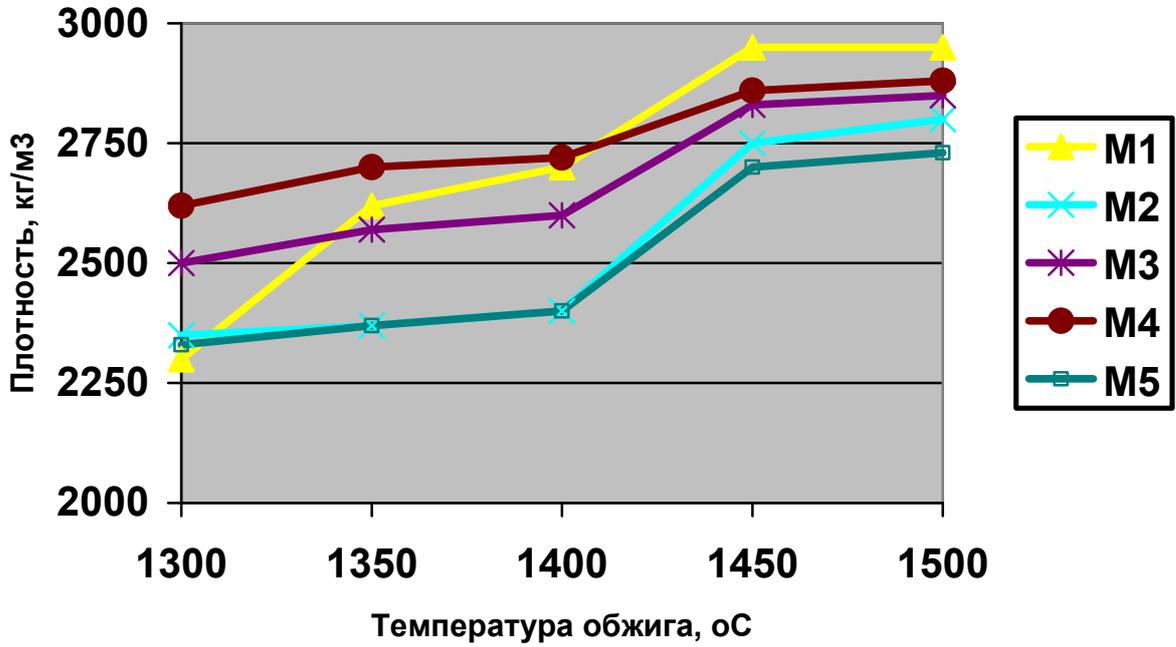


Рис. 4.11. Зависимость плотности образцов от температуры Обжига

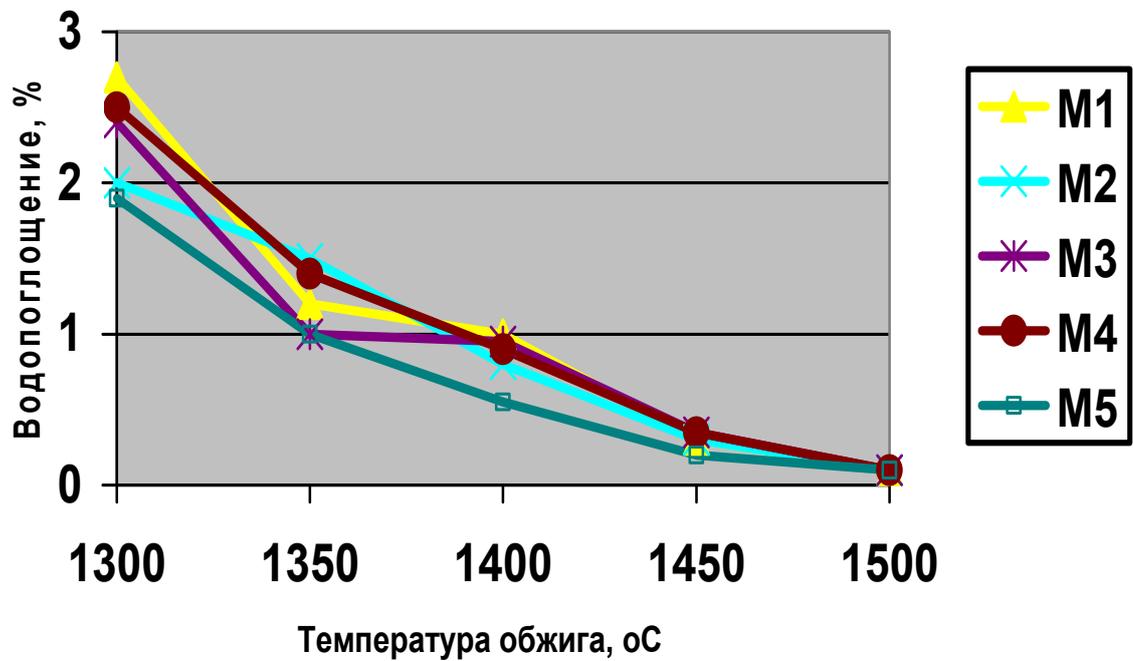


Рис. 4.12. Зависимость водопоглощения образцов от температуры обжига

Согласно табл. 4.7 и 4.8 оптимальными признаны составы с наибольшими показателями плотности М1 и М4, температура обжига 1450 °С.

В целом, эти показатели физико-технических свойств образцов на основе композиции «каолин - глиноземсодержащий компонент – плавнеобразующие добавки» соответствуют нормам для высокоглиноземистых материалов.

4.4. Получение и исследование высокоглиноземистых масс оптимального состава

Известно, что все промышленные предприятия, в том числе и Республики Узбекистан, в частности в производстве фарфора, керамики, огнеупоров, стекла и ряда других в качестве дробящих материалов сырьевых компонентов, полуфабрикатов, отходов производств, а также перемешивания шихтовых составов различных масс в основном применяют керамические мелющие тела.

В настоящее время, в связи со значительным ростом потребности в различных промышленных предприятиях Республики, в вышеуказанных типах комплектующих материалах для производства высококачественных изделий, возникает необходимость изыскания и расширения сырьевой базы до объемов, способствующих обеспечению качественными сырьевыми ресурсами для технологии производства мелющих тел с заданными свойствами.

В связи с этим, проблема создания и расширения сырьевой базы производства керамических мелющих тел в республике сегодня становится весьма неотложной задачей из-за необходимости замещения импортных привозных изделий, в том числе и комплектующих материалов.

В результате анализа имеющихся информации в классической литературе и опубликованных изданиях выявлено [75-77], что высокопрочными керамическими мелющими телами являются

высокоглиноземистые, т.е. корундовые, муллито-корундовые составы, имеющие высокую твердость, прочность, износостойкость.

Исходя из вышеуказанного, для проектирования нового эффективного состава керамических мелющих тел, в качестве основных сырьевых компонентов использовали местные сырьевые ресурсы, такие как каолин марки АКФ-78 производства ООО «Ангренкаолин», глиноземсодержащий отход (отработанный катализатор при очистке газа) Шуртанского газохимического комплекса, а также в качестве плавнеобразующих компонентов использовали бентонит Логонского месторождений Ферганского вилоята. В таблице приведены результаты рационального химического анализа вещественного состава использованных местных сырьевых материалов для разработки состава высокоглиноземистых керамических мелющих тел.

Согласно из классической технологии [4] содержание глинозема в высокоглиноземистых уралитовых мелющих телах должно составлять в пределах 74-75 масс.%. При этом следует отметить, что уралитовые мелющие тела обычно изготавливает методом пластического формования, температура обжига для их спекания обычно не превышает 1420°C.

Известно, что в Ангренском обогащенном каолине, марки АКФ-78 содержание глинозема составляет 30-32%. Увеличение содержания глинозема, в шихтовом составе керамических масс достигается с добавлением глиноземсодержащего отхода Шуртанского ГХК. Так как, на Шуртанской газохимической комплексе используется технология сорбционной очистки природного газа с применением синтетических гранулированных цеолитов, представляющих собой высокопористые молекулярные сита. Содержание Al_2O_3 в данном продукте составляет 82-90 %, а после его прокаливания при температуре 1300°C содержание Al_2O_3 обычно составляет не менее 95 %. Продукт прокаливания отработанного катализатора при 1300°C представляет собой высокотемпературную форму оксида алюминия – α -корунд, т.е. готовый синтетический сырьевой

компонент, пригодный для использования в производстве различных видов высокоглиноземистых изделий.

Для повышения пластичности и снижения температуры спекания керамических шихт в композицию «глиноземсодержащий компонент-каолин» также добавляли от 5 до 10 масс.% бентонит Логонского месторождения. При высокотемпературном обжиге в данной композиции бентонит играет роль плавнеобразующего компонента, повышает реакционную способность исходных компонентов глиноземсодержащего отхода и каолина. Так как, бентонит способствует полному спеканию полученных керамических масс, благодаря увеличению содержания жидкой фазы между минералами каолина и глинозема. В результате, которого каолин и глинозем вступает в химическую реакцию уже при низких температурах и хорошо спекшаяся масса – мелющего тела приобретает максимальную плотность.

Компоненты шихт, взятые в требуемых соотношениях подвергались мокрому помолу в лабораторной шаровой мельнице в уралитовом барабане с уралитовыми шарами, до тонкости помола с остатком на сите 0,07 мм не более 1% при влажности 35%. Затем массы обезвоживались на фильтроткани до состояния пластичных масс с влажностью 19-22%, после чего подвергались пластической формовке в виде цилиндра с размером 30-50 мм.

После сушки до воздушно-сухого состояния образцы выкладывались на лабораторной электрической печи сопротивления и подвергались обжигу со средней скоростью подъема температуры 10-12°C/мин до температуры выдержки 1500°C. Продолжительность изотермической выдержки при конечной температуре обжига составляла 1 час.

При этом следует отметить, что длительность выдержки была выбрана с целью достижения максимальных параметров спекания и муллитизации, а также получения корундового минерала высокой плотности для мелющих тел. Обожженные образцы характеризовались удовлетворительной степенью спекания и имели высокую прочность. Результаты определения

вещественного состава и физико-технических показателей исследуемых опытных образцов на основе разработанной рецептуры приведены в табл.4.7.

Таблица 4.7.

**Химический состав и физико-технические свойства
муллитокорундовых мелющих тел**

Тип	ГОСТ 20419-83	Разработанный состав
Содержание Al ₂ O ₃ , (%)	73-75	73
Содержание SiO ₂ , (%)	<20-23	21
Содержание Fe ₂ O ₃ , Na ₂ O, CaO, K ₂ O, и др.(%)	2-7	3-4
Плотность, кг/м ³ , не менее	3400	3100
Водопоглощение, не более, %	0,1	0,1
Кислотостойкость (в HCl), не менее %	99	99
Коэффициент истираемости не более, % в час	0,010	0,012
Механическая прочность на сжатие, МПа, не менее	550,0	570,0
Насыпная плотность, т/м ³	1,3-1,75	1,42 -1,53

Таким образом, на основе проведенных экспериментальных исследований показана перспективность использования разработанных составов на основе местных сырьевых ресурсов для получения высокоглиноземистых керамических мелющих тел.

**4.5. Технологическая схема производства керамического
материала с высокой стойкостью к истиранию**

Как выше указана, нами для разработки состава высокоглиноземистых масс используются обогащенный каолин марки АКФ-78,

глиноземсодержащий отход Шуртанского газохимического комплекса, Дехканабадский доломит или Логонский бентонит, с целью получения плотноспеченного, высокопрочного керамического материала в виде мелющего тела.

Технологическая схема производства керамических мелющих тел согласно классической технологии приведены на рис.4.1.

Для составления шихт керамической массы обогащенный каолин должен содержать в химическом составе (масс.%) не менее 25,0% Al_2O_3 ; не более 2,0 % Fe_2O_3 и не более 3,0 %. При этом суммы щелочных и щелочноземельных оксидов, которая вводится в шихту в виде порошка с размером частиц должно быть менее 0,25 мм.

В качестве дополнительного оксида алюминия в шихте вводится глиноземсодержащий отход газопереработки в виде отработанного катализатора, должен содержать не менее 85 % Al_2O_3 на прокаленное вещество и при этом не более 2,5 % суммы оксидов железа, щелочных и щелочноземельных элементов. Перед введением в шихту отработанный катализатор - глиноземсодержащий отход должен быть прокален при температуре 1200-1250°C для полного разложения гидроксида алюминия и образования фазы минерала корунда. Глиноземсодержащий отход в шихтовый состав массы вводится в тонкомолотом виде с размером частиц менее 0,06 мм.

Следующим сырьевым компонентом шихты керамических масс является доломит или бентонит производится путем помола. Минералы доломита и бентонита выполняют функции плавнеобразователя, которые при обжиге способствуют образованию жидкой фазы.

Для приготовления шихты все компоненты согласно составленному рецепту предварительно взвешиваются на производственных весах, и затем подвергается перемешиванию в двухвальцовых смесителях, где одновременно увлажняется водой до формовочной влажности для пластического формования. Тщательно перемешанная и увлажненная смесь

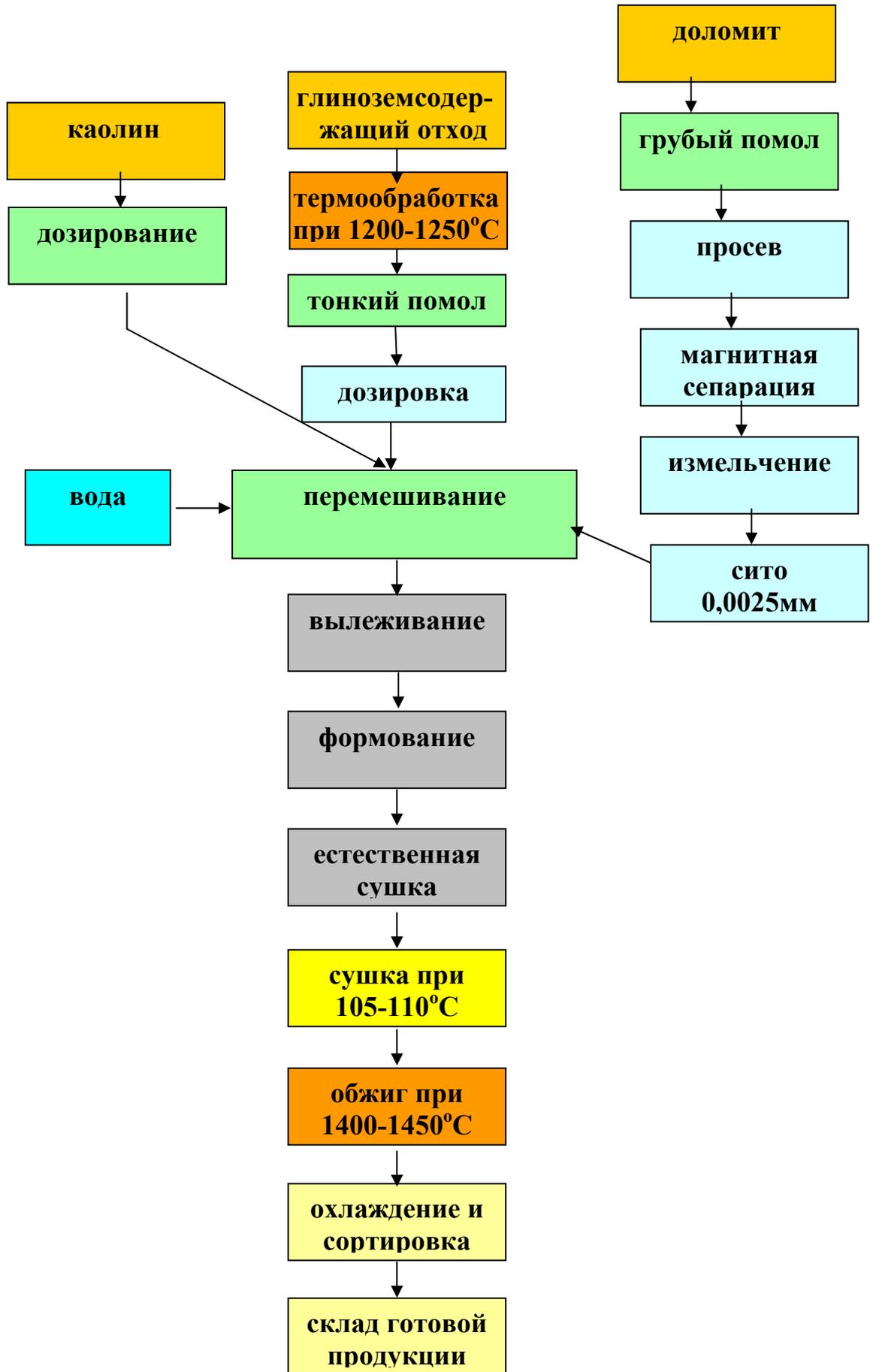


Рис.4.13. Технологическая схема производства муллитокорундовых керамических мелющих тел

хранятся не менее 1 суток для вылеживания, т.е. для обеспечения надежного усреднения влажности.

После этого из полученной массы изготавливаются методом прессования цилиндры или шарики, формование которых осуществляется на гидравлических прессах в пресс-формах при соответствующем давлении. После этого сырцы поступают в сушильные камеры (сушилки), в которых они подвергаются сушке при температуре 105-110°C до полного удаления формовочной влажности.

Следующий технологический этап производства – термическая обработка или обжиг. Обжиг цилиндров или шариков осуществляется в камерных или туннельных промышленных печах при температуре 1400-1450°C с выдержкой при этой же температуре в течение 3 часов. После обжига они сортируются, поступает на промежуточный склад для хранения.

По физико-техническим и эксплуатационным показателям полученные образцы высокоглиноземистых высокопрочных материалов отвечали требованиям, установленным по ГОСТ 20419-83.

Выводы. Таким образом, синтезированы и получены высокоглиноземистых масс на основе композиции «каолин АКФ-78 - и глиноземсодержащий отход» с использованием доломита и бентонита. Разработаны оптимальные составы масс для получения высокопрочных керамических материалов. Исследованы физико-химические характеристики и физико-технических свойств полученных образцов на основе разработанной рецептуры. Составлены технологическая схема производства керамического материала с высокой стойкостью к истиранию с показателями физико-технических свойств отвечающих требованиям ГОСТ 20419-83.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен критический анализ результатов работ, опубликованных в научно - технической литературе республики, стран СНГ и за рубежом, посвященных вопросам разработки составов, физико-химических и физико-технических свойств, способов получения, технологии производства высокоглиноземистых масс, муллитокорундовых материалов для производства высокопрочных плотноспеченных керамических материалов. Также проанализирована собранная информация о наличии существующих месторождений алюмосиликатных и глиноземистых сырьевых ресурсов.

Проведены комплексные экспериментальные исследования по подбору сырьевых ресурсов и изучены вещественные, химико-минералогические, гранулометрические составы и характеристики используемых сырьевых материалов, таких как каолины марки АКС-30, АКФ-78, отходы Шуртанского газохимического комплекса (глиноземсодержащий отработанный катализатор), доломиты Дехканабадского, бентониты Логонского месторождений с помощью классических методов исследования керамической технологии.

Исследованы физико-химические характеристики исходных сырьевых материалов использованием современных методов физико-химического и петрографического анализа, таких как рентгенофазовый, ИК спектроскопический, дифференциально-термический, оптический и электронно-микроскопический.

Исследованы процессы термообработки глиноземсодержащего отхода Шуртанского газохимического комплекса. В результате термообработки установлено, что обжиг сопровождается удалением примесных включений и гидратных соединений.

В результате исследований сырьевых материалов установлено, что местные минерально-сырьевые ресурсы – каолины Ангреновского, доломиты Дехканабадского, бентониты Логонского месторождений и

глиноземсодержащие отходы газохимического комплекса пригодны для разработки состава высокоглиноземистых масс с целью получения плотноспеченного, высокопрочного керамических мелющих тел.

Разработаны оптимальные составы шихт на основе композиции «каолин -глиноземсодержащий компонент – доломит (бентонит)» для изготовления высокоглиноземистых масс.

Показано, что полученные керамические мелющие тела по своим физико-химическим и физико-техническим показателям не уступают привозным материалам. Полученные экспериментальные данные и апробирование результаты исследований свидетельствуют, о том, что разработанные мелющие тела на основе новой рецептуры, могут быть использованы в шаровых мельницах с целью измельчения различных материалов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каримов И.А. Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана. Ташкент, «Узбекистан». 2009, 39 с.
2. Ўзбекистон Республикасининг Президенти И.А. Каримов. “Мамлакатни модернизация қилиш ва кучли фуқоролик жамиятини барпо этиш – устувор мақсадимиздир. Тошкент. «Узбекистон». 2010 йил.
3. Доклад Президента Республики Узбекистан И.А.Каримова. «Итоги социально-экономического развития страны в 2012 году и важнейшие приоритетным направлениям экономической программы на 2013 год». Ташкент, 18.01.2013.
4. Жилиндина О. В., Еремин И. Е. Моделирование упругой электронной поляризации высокоглиноземистых керамик. Вестник ТОГУ, 2011. № 4 (23), С.
5. Химическая технология керамики и огнеупоров. Под.ред.И.Я.Гузмана, М, ООО РИФ, «Стройматериалы», 2005, 336 с.
6. Будников П.П. и др. Химическая технология керамики и огнеупоров. Издательство литературы по строительству. М., 1972. – 552 с.
7. Основы технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов/ Зубехин А. П., Голованова С. П., Яценко Е. А. , Верещака В. В. , Гузий В. А. ; ЮРГТУ, Под ред. А. П. Зубехина. - Новочеркасск: 2006. - 204 с.
8. Августиник А.И. Керамика. - Стройиздат, - Ленинград: 1975. - 592 с.
9. <http://www.izorastroy.ru>.
10. Эминов А.М., Кадырова З.Р. Нанотехнологии и наноматериалы. Сб.трудов Респ.научно-практ.конф. «Теория и практика композиционных строительных материалов» ТАСИ, Ташкент, 2008 г, С.46-49.
11. Ліне Олексіївна., Гонтар Борис Павлович. Зінчого Валентино Леонідовна., Іікуліна Людмила Михалаівне Вогнетривке набивке масса:

- Пат.27903 Україне. МПК6 C04B33/22. Ват. «Укр науч докл. ін-т вишого, №94127996, Заявл. 13.12.1994. Опуб 16.10.2000.Укр
12. Peuerfeste heramishce Masse zur dushledning vou Boden An Elaltrahlichfodenofen und verfchren zu deren Deparatour Заявке 4221101 Фрг , W: Veitscher Magnensifwerhe anG-№- 4221101.8: Заявл. 26.6.92 Опубл.5.1.94.
 13. Sahnoune F., Chagaar M., Saheb N., Goeuriot P., Valdivieso F. Differential thermal analysis of mullite formation from Algerian kaolin., Adv. Appl. Ceram.: Struct., Funct. and Bioceram. N 1, 2008, т.107, стр.9-13.
 14. Kim B. M., Cho Y. K., Yoon S. Y., Stevens R., Park H.C. Mullite whiskers derived from kaolin., Ceram. Int. N 2, 2009, т.35, стр.579-583.
 15. Zhang Yabin, Ding Yaping, Gao Jiqiang, Yang Jianfeng Mullite fibres prepared by sol-gel method using polyvinyl butyral., J. Eur. Ceram. Soc. N 6, 2009, т.29, стр.1101-1107.
 16. Noritake Yasunobu, Kiyono Hajime, Shimada Shiro., Preparation and corrosion of mullite thin film on SS-sialon ceramics., Key Eng. Mater. N 403, 2009, стр.135-138.
 17. Zhang T.S., Kong L.B., Du Z.H., Ma J., Li S. In situ interlocking structure in gel-derived mullite matrix induced by mechanoactivated commercial mullite powders. Scr. mater. №1, 2010, т.63, стр.1132-1135.
 18. Mazza Daniele, Ronchetti Silvia, Costanzo Alberto. Atomistic simulations on mullite $Al_2[(Al_{2+2x}Si_{2-2x})O_{10-x}]$ in a variable range of composition. J. Eur. Ceram. Soc. N 2, 2008, т.28, стр.367-370.
 19. Heinrich Jurgen G., Gahler Andre, Gunster Jens, Schmucker Martin, Zhang Jingxian, Jiang Dongliang, Ruan Meiling. Microstructural evolution during direct laser sintering in the Al_2O_3 - SiO_2 system. J. Mater. Sci. N 14, 2007, т.42, стр.5307-5311.
 20. Li Shun, Liu Jiachen, Li Zhongqiu, Fan Wei, Zhang Pengyu. Microstructure and mechanical properties of mullite composites via pressure molding and by oxidation of an Al-Si alloy powder. Key Eng. Mater. N 368-372, 2008, стр.815-817.

21. Di Girolamo Giovanni, Blasi Caterina, Pilloni Luciano, Schioppa Monica. Microstructural and thermal properties of plasma sprayed mullite coatings. *Ceram. Int.*, 2010, т.36, стр.1389-1395.
22. Ruiz de Sola Esther, Serrano Francisco Javier, Delgado-Pinar Estefania, Reventos Maria Mercedes, Pardo Ana Isabel, Kojdecki Marek Andrzej, Amigo Jose Maria, Alarcon Javier. Solubility and microstructural development of TiO₂-containing 3Al₂O₃*2SiO₂ and 2Al₂O₃*SiO₂ mullites obtained from single-phase gels., *J. Eur. Ceram. Soc.* N 7, 2007, т.27, стр.2647-2654.
23. Li Junfeng, Lin Hong, Li Jianbao, Wu Jiang. Effects of different potassium salts on the formation of mullite as the only crystal phase in kaolinite., *J. Eur. Ceram. Soc.* N 14, 2009, т.29, стр.2929-2936.
24. Braue W., Hildmann B., Schneider H., Hornemann U. Crystalline-to-amorphous transition in shock-loaded mullite Al₂{VI}(Al_{2+2x}Si_{2-2x}){IV}O_{10-x} in the light of shear modulus anisotropy., *J. Eur. Ceram. Soc.* N 15, 2009, т.29, стр.3135-3146.
25. Ebadzadeh T., Sarrafi M. H., Salahi E. Microwave-assisted synthesis and sintering of mullite. *Ceram. Int.* N., 2009, т.35, стр.3175-3179.
26. Li Yinghua, Huang Jianfeng, Cao Liyun. Изучение процесса синтеза муллита с использованием золы-уноса и боксита. *Wujiyan gongye* N<, 2010, т.42, стр.48-50.
27. Wang Si, Shen Xiao-Qing, Yao Hong-Chang, Li Zhong-Jun. Synthesis and sintering of pre-mullite powders obtained via carbonate precipitation., *Ceram. Int.* N 2, 2010, т.36, стр.761-766.
28. Gustafsson S., Falk L. K. L., Pitchford J. E., Clegg W. J., Liden E., Carlstrom E. Development of microstructure during creep of polycrystalline mullite and a nanocomposite mullite/5 vol.% SiC., *J. Eur. Ceram. Soc.* N 4, 2009, т.29, стр.539-550.

29. Wei Xiaohui, Sun Jialin, Li Fushen, Sun Gengchen, Yang Bin, Zhang Zhenyan. Разрушение в горячем состоянии и деформация корундомуллитовых огнеупоров. *Xiyou jinshu cailiao yu gongcheng*, 2009, т.38, стр.1269-1273.
30. Мизин П.П., Денискин В.П., Выбыванец В.И., Рысцов В.Н., Проценко О.В., Соколов А.А., Королёв А.В. Способ получения изделий на основе оксида алюминия. Патент 232422 Россия, МПК С 04 В 35/111 (2006.01). Федераль. Гос. Унитар. Предприятие НИИ НПО Луч. № 2006119870/03; Заявл. 06.06.2006; Оpubл. 20.04.2008.
31. Fielitz P., Borchart G., Mechnich P., Schmucker M. Kinetics of alumina segregation in mullite ceramics. Кинетика сегрегации Al_2O_3 в муллитовой керамике. *J. Eur Ceram. Soc.* 2008. 28, № 2, с.401-406.
32. Okada Kiyoshi. Activation energy of mullitization from various starting materials. Энергия активации процесса муллитизации в зависимости от различных исходных материалов. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. 28, №2, с.377-382.
33. Taherabadi Lili, Trujillo Joy E., Chen Tiandan, Porter John R., Mecartney Martha L. Observation of dislocation assisted high temperature deformation in mullite and mullite composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* N 2, 2008, т.28, стр.371-376.
34. Luo H. H., Zhang F. C., Roberts S. G. Wear resistance of reaction sintered alumina/mullite composites., *Mater. Sci. and Eng. A* N 1-2, 2008, т.478, стр.270-275.
35. Gridi-Bennadji F., Zimova J., Laval J. P., Blanchart P. Mullite interaction with bismuth oxide from minerals and sol-gel processes., *Ceram. Int.* N 1, 2010, т.36, стр.129-134.
36. Blanchart P., Soro N., Bonnet J.P., Aldon L., Fourcade J., Jumas J.C. Structural Characterization of Mullite from Fe-Doped Kaolin's. *Science for New Technologies of Silicate Ceramics. Proc. of the 10th International Ceramics Congress, Florenz, 2003.* P. 9-16.

37. Wintchell A.N., Wintchell H. The microscopically Characters of Artificial Inorganic Solid Substances Optical Properties of Article Minerals, Academic Press, New-York –London, 1964.- 300 p.
38. Serry M. A., Ahmed S. E., Elmaghraby M. S. Shaped MgO—Al₂O₃—SiO₂ refractory ceramics from recycled materials. Формованная огнеупорная керамика MgO—Al₂O₃—SiO₂ из утилизированных материалов. Adv. Appl. Ceram.: Struct., Funct. and Bioceram. 2007. 106, № 3, с. 149-154.
39. Седмале Г.П., Шперберга И.Э., Седмалис У.Я. Высокотемпературная керамика на базе модифицированных иллитовых глин Огнеупоры и техническая керамика. 2004. № 4. с. 9-12.
40. Burgos-Montes Olga, Moreno Rodrigo, Baudin Carmen. Effect of mullite additions on the fracture mode of alumina., J. Eur. Ceram. Soc. N 4, 2010, т.30, стр.857-863.
41. Балкевич В.Л., Беляко А.В., Менькова Е.Р. Способ получения муллитовой керамики. Авторское свидетельство 1071607. Бюллетень, 1984, № 5.
42. Балкевич В.Л., Беляков А.В., Менькова Е.Р. Способ получения муллитовой керамики. Ж.: «Огнеупоры», № 10. 1984.с. 62-66.
43. Юлин В.А., Кнатько В.М., Кнатько М.В. Разработка способа органоминеральной модификации природных алюмосиликатов для производства гидроизоляционных материалов набухающего типа Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов: Материалы 3-Международной научной конференции, Сыктывкар. 2007, с.192-193.
44. Рутман Д.С., Назарова Т.И., Узберг Л.В., Кокшаров В.Д. О деформационных свойствах синтетических муллитовых огнеупоров при высоких температурах. Огнеупоры, 1983 № 8. с.3-6.
45. Burgos-Montes Olga, Moreno Rodrigo, Baudin Carmen. Effect of mullite additions on the fracture mode of alumina., J. Eur. Ceram. Soc. N 4, 2010, т.30, стр.857-863.

46. Хамидов Р. и др. Определение направлений геолого-разведочных и научно-исследовательских работ на алюмосиликатное, кремнеземистое и углеродистые огнеупорное сырье с учетом потребности промышленности и имеющихся геологических предпосылок., Т.: Фонды ИМР.-2002.-650 с.
47. Kadirova Z.R., Eminov A.M., Abdurahmanov A.K., Bayjanov I.R. Der industrielle Einsatz des Usbekischen Primarkaolins Angren. *Keramische Zeitschrift*, 2000, v.52, N 11, p.1098.
48. Эминов А.М., Кадырова З.Р., Бойжанов И.Р., Масленникова Г.Н. Каолины Султан-Увайского месторождения для производства керамики. *Стекло и керамика*, 2001, № 9, с.21-22.
49. Кадырова З.Р., Эминов А.М., Бойжанов И.Р., Герасимова В.С., Фомин С.С. Первичные ангренские каолины в производстве керамики. *Стекло и керамика*, 2003, № 2, с.30-32.
50. Kadirova Z.R., Eminov A.M., Hujamberdiev M.I. Boyjanov I. Prospective Kaolins in Uzbekistan. *Tile & Brick International*, 2003, Vol.19, №4, p.252-257.
51. Eminov A.M., Kadyrova Z.R., Sarkisyan O.S., Hujamberdiev M.I. Kaolin «Alliance»-new ceramic raw material. I Investigation of chemical-mineralogical composition. *DVS – Verlag CmbH (Germany)*, 2004, № 11. p. 72-75.
52. Eminov A.M., Kadyrova Z.R., Sarkisyan O.S., Hujamberdiev M.I. Kaolin «Alliance» – new ceramic raw material. I. II Opportunities of enrichment kaolin «Alliance». *DVS – Verlag CmbH (Germany)*, 2004, № 12. p. 38-43.
53. Кадырова З.Р., Умаров Ф.Ш., Усманов Х.Л., Мухамедбаев А.А., Сабиров Б.Т., Ходжаев Н.Т. Пути расширения минерально-сырьевой базы для производства строительных материалов. Сбор.мат. респ.конф. «Актуальные проблемы развития химической науки, технологии и образования в Республике Каракалпакстан». 2011, С.108-109.
54. Бойжонов И.Р., Кадырова З.Р., Эминов А.М., Аекеев Х.Д., Юсупов Ж. Пути повышения качества первичного Ангренского каолина. Мат.Респ.научн.техн.конф. «Перспективы развития техники и технологии

- и достижения горно-металлургической отрасли за годы Независимости Республики Узбекистан. Навои, 2011, С.76-77.
55. Ботвинкин О.К., Кликовский Г.И., Мануйлов Л.А. Лабораторный практикум по общей технологии силикатов и техническому анализу строительных материалов. М.: Стройиздат, 1966.-385 с.
56. Гогоци Г.А., Завада В.П., Фесенко А.И. Методика и некоторые результаты исследования R-кривых в керамике. Завод.лаб. 1992.-т.58.-№ 2.-с.40-43.
57. Стрелов К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. М: - Изд. «Металлургия», 1985, 480 с.
58. Лукин Е.С., Андрианов Н.Т. Технический анализ и контроль производства керамики. М.: Стройиздат, 1986.-270 с.
59. Полубояринов Д.Н., Попильский Р.Я. Практикум по технологии керамики и огнеупоров. М.: Стройиздат, 1972.- 354 с.
60. Практикум по технологии керамики и огнеупоров. Под редакцией Полубояринова Д.Н., Попильского Р.Я. М: Изд.Стройиздат, 1972, 531 с.
61. Химическая технология керамики. Под редакцией Гузмана И.Я., М: - Изд. ООО РИФ «Стройматериалы», 2003, 493 с.
62. Дудеров Г.Н. Практикум по технологии керамики и огнеупоров. Гос.изд.лит.по строит.мат., М, 1953, с.383.
63. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов.М.: Госгеолиздат, 1957.-867 с.
64. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов.М.: Физ.мат.литературы, 1961.-640 с.
65. Толкачев С.С. Таблицы межплоскостных расстояний. Л.:Химия, 1968.- 132 с
66. ASTM – X-Ray Powder Diffraction Data File American Society for Testing and Materials., Philadelphia, Pa, 1967.
67. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969.-208 с.
68. Топор Н.Д. Дифференциально-термический и термовесовой анализ минералов.М.: Недра, 1964.-214 с.

69. Плюснина И.И. ИК-спектры силикатов. М.: МГУ, 1967.-189 с.
70. Плюснина И.И. ИК-спектры минералов. М.: МГУ, 1977.-175 с.
71. Карякин Л.И. Петрография огнеупоров. Гос.научн.техн.издательство литературы по черной и цветной металлургии, Харьков, 1962, 314 с.
72. Эминов Ал.А. Исследование местных сырьевых ресурсов для получения керамических мелющих тел. Матер. Республиканской научно-практической конференции «Инновационные разработки и перспективы развития химической технологии силикатных материалов», Ташкент-2012, ИОНХ АН РУз, 19-20 января, С. 179-182.
- 73.Кадырова З.Р., Сабилов Б.Т., Эминов Ал.А., Бугаенко В.А. Исследование сырьевых ресурсов и отхода промышленности Узбекистана для производства керамических материалов. Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» III-Республика илмий-амалий конференциясининг Илмий мақолалари тўплами, Термиз, 2010, 21-23 апрель, С.208-211.
- 74.Эминов Ал.А., Сабилов Б.Т., Эминов А.М. Рентгенографическое исследование шихтовых составляющих керамических мелющих тел. Узб.хим.журн., 2012, : 6, С.
75. Эминов Ал.А., Сабилов Б.Т., Кадырова З.Р. Состав высокоглиноземистой массы с использованием бентонита для керамических мелющих тел. Сбор.трудов VI - Международной научно-технической конф. «Современная техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития». 2013, Навои, 14-16 мая, с.366-367.
76. Эминов Ал.А., Бабаханова З.А. Высокоглиноземистая керамика на основе местных сырьевых материалов и отходов промышленности. Труды XXII-научно-технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата «Умидли кимёгарлар-2013», Ташкент, ТашХТИ, I том, 2013 г., С.119-120.

77. Бабыкин И.В., Лукин Е.С., Макаров Н.А., Попова Н.А., Глебычева А.И., Варламова Л.К. Керамика для мелющих тел. Стекло и керамика, 2003, № 8, с.11-13.
78. Ишкова Н.В., Опайлечук Л.С., Кривошеева Р.С. Керамика для мелющих тел с пониженной температурой спекания. Стекло и керамика, 1987, №6, С. 19.
79. Ершова Л.А., Протопопова Т.К., Соловьева Л.А. Фазовый состав и свойства модифицированного уралита. Стекло и керамика, 1988, №7, с.24.
80. Тихонов В.А., Галабутская Е.А. и др. Практикум по химии кремния и физической химии силикатов. Львов, 1965, 292 с.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Кадырова З.Р., Сабилов Б.Т., Эминов Ал.А., Бугаенко В.А. Исследование сырьевых ресурсов и отхода промышленности Узбекистана для производства керамических материалов. Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» III-Республика илмий-амалий конференциясининг Илмий мақолалари тўплами, Термиз, 2010, 21-23 апрель, С.208-211.
2. Эминов Ал.А. Исследование местных сырьевых ресурсов для получения керамических мелющих тел. в матер. Республиканская научно-практической конференции «Инновационные разработки и перспективы развития химической технологии силикатных материалов», Ташкент-2012, ИОНХ АН РУз, 19-20 января, С. 179-182.
3. Эминов Ал.А., Сабилов Б.Т., Эминов А.М. Рентгенографическое исследование шихтовых составляющих керамических мелющих тел. Узб.хим.журн., 2012, : 6, С.
4. Эминов Ал.А., Сабилов Б.Т., Кадырова З.Р. Состав высокоглиноземистой массы с использованием бентонита для керамических мелющих тел. В сбор.трудов VI - Международной научно-технической конф. «Современная техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития». 2013, Навои, 14-16 мая, с.366-367.
5. Эминов Ал.А., Бабаханова З.А. Высокоглиноземистая керамика на основе местных сырьевых материалов и отходов промышленности. Труды XXII-научно-технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата «Умидли кимёгарлар-2013», Ташкент, ТашХТИ, I том, 2013 г., С.119-120.