

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

ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ СИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ

ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ВИРОБНИЦТВА КЕРАМІКИ, СКЛА ТА СИТАЛІВ

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для студентів, які навчаються за спеціальністю
161 «Хімічні технології та інженерія»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2019

«Основи технології силікатних матеріалів. Загальні відомості виробництва кераміки, скла та ситалів» [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» / КПІ ім. Ігоря Сікорського; уклад.: І.С. Суббота, Л.М. Спасьонова, Т.І Булка – Електронні текстові дані (1 файл: 2,4 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 103 с.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 9 від 30.05.2019 р.)
за поданням Вченої ради факультету (протокол № 4 від 22.04.2019 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ СИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ

ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ВИРОБНИЦТВА КЕРАМІКИ, СКЛА ТА СИТАЛІВ

Укладачі: *Суббота Ірина Сергіївна, к.т.н., доцент*
Спасьонова Лариса Миколаївна, к.х.н., доцент
Булка Тетяна Ігорівна, асистент

Відповідальний редактор *Племянніков М.М., к.т.н, доцент*

Рецензенти: *Лісовська І.В., доцент, к.х.н., доцент кафедри*
загальної та неорганічної хімії

Метою навчальної посібника «Основи технології силікатних матеріалів. Загальні відомості виробництва кераміки, скла та ситалів» є формування у студентів здатностей до вивчення теоретичних основ технології силікатних матеріалів: виробництва кераміки, скла та ситалів. В навчальному посібнику наведена характеристика загальних технологічних процесів, які відбуваються при виробництві матеріалів на основі керамічних мас, розплавленої скломаси і мінеральних в'язучих матеріалів. Навчальний посібник буде корисний для студентів спеціальності 161 «Хімічна технологія та інженерія» при підготовці до теоретичного курсу та виконання лабораторних робіт.

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019

ВСТУП

Виготовлення силікатних матеріалів та виробів є одним з найбільш поширених видів виробничої і творчої діяльності, якою займалася людина з епохи неоліту до теперішнього часу.

Нині спостерігається тенденція, коли заняття з "живими", природними матеріалами, зокрема, з глиною, притягають інтерес великої кількості людей, які аж ніяк не пов'язані. Такий інтерес існував завжди, то слабшаючи, то посилюючись, залежно від історичних умов, в яких розвивалося суспільство.

Методичний посібник «Основи технології силікатних матеріалів. Загальні відомості виробництва кераміки, скла та ситалів» до дисципліни «Основи технології силікатних матеріалів» спрямований на ознайомлення студентів спеціальності 161 "Хімічні технології та інженерія" із загальними теоретичними положеннями виробництва силікатних матеріалів і виробів.

В посібнику дана характеристика силікатів, до яких відноситься велика кількість мінералів. Викладені основи технології виробництва силікатних матеріалів: кераміки, вогнетривів, скла, ситалів і показані особливості їх структури і властивостей. В загальному описана технологія виробництва матеріалів на основі керамічних мас, розплавленої скломаси та мінеральних в'язучих.

Навчальний посібник «Основи технології силікатних матеріалів. Загальні відомості виробництва кераміки, скла та ситалів» до дисципліни «Основи технології силікатних матеріалів» призначено для студентів, які навчаються за програмою освітнього ступеня підготовки бакалаврів за спеціальністю 161 "Хімічні технології та інженерія".

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
1 Поширення силікатів в природі.....	5
2 Розвиток науки про силікати.....	20
3 Сировина для виробництва силікатних матеріалів.....	22
3.1 Кремнеземисті сировинні матеріали.....	24
3.2 Алюмосилікатні і глиноземисті сировинні матеріали.....	31
3.3 Карбонатні сировинні матеріали.....	41
3.4 Сульфатна сировина.....	46
3.5 Техногенна сировина.....	47
4 Теоретичні основи технології штучних силікатних матеріалів.....	50
4.1 Підготовка сировинних матеріалів.....	51
4.2 Подрібнення вихідних компонентів	51
4.3 Помел сировинних матеріалів.....	55
4.4 Розсівання подрібнених матеріалів.....	63
4.5 Приготування сировинних мас.....	69
5 Кераміка.....	77
6 Скло і ситали.....	81
6.1 Місце скла в сучасному світі.....	85
6.2 Особенності скловидного стану.....	87
6.3 Класифікація стекол.....	91
6.4 Нові види стекол.....	93
Список літератури.....	102

1 Поширення силікатів в природі

Силікати є поширеним класом сполук, природного і штучного походження, утворених діоксидом кремнію (кремнеземом) і оксидами інших елементів. Одна третина усіх мінералів відомих в природі відноситься до класу силікатів.

Різноманіття силікатів пов'язане із здатністю атомів кремнію сполучатися між собою через атоми кисню. Залежно від природи оксидів металів і їх співвідношення з оксидом кремнію утворюються кремнійкисневі радикали різної будови. Характерною для подібних сполук є здатність ізоструктурно заміщуватися на атоми алюмінію і у меншій мірі на атоми Ge, Ti, Fe, Be і P.

Силікати – це тугоплавкі і хімічно пасивні сполуки погано або практично нерозчинні у воді. Залежно від температури вони можуть бути газоподібними, рідкими (розплавленими) і твердими, а також утворювати високодисперсні (колоїдні) системи з розміром часток силікатів 1000 - 1 нм. На відміну від розчинів в колоїдах є поверхня розподілу між частками силікатів і дисперсійним середовищем. Прикладом є халцедони і опали ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), в яких вміст води не постійний, і виступає дисперсійним середовищем.

Природні силікати відрізняються складністю будови, різним хімічним складом, нерозчинністю і хімічною пасивністю, здатністю до переходу в нестабільні стани і високою температурою плавлення.

Науковий підхід у вивченні структури силікатів став можливий завдяки відкриттю в 1912 році явища дифракції рентгенівських променів на кристалах і створення на його основі нового методу дослідження - рентгеноструктурного аналізу. Було встановлено, що основною "будівельною цеглиною" силікатів і алюмосилікатів є атом кремнію (алюмінію), оточений чотирма атомами кисню, - кремне- (алюмо-) кисневий тетраедр (рис.1).

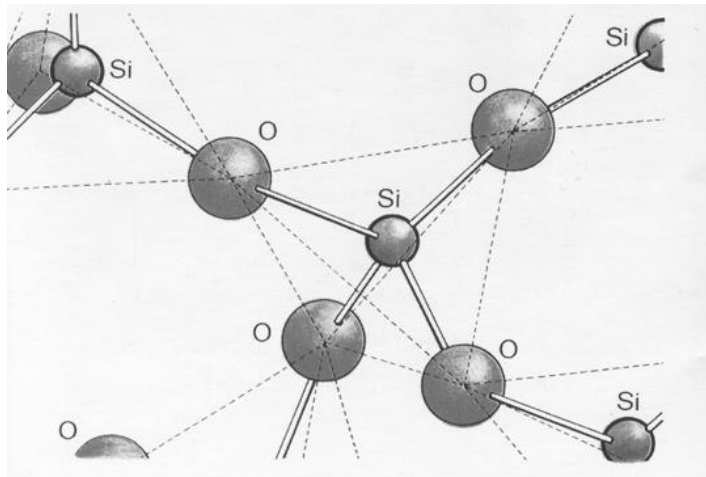


Рис. 1. Кремнекисневий тетраедр

Усе різноманіття силікатів пояснюється різними способами сполучення цих тетраедрів зазвичай через вершини з утворенням зв'язків Si - O - Si і Si - O - Al. Атоми кисню, що сполучають тетраедри, називаються містковими, а ті, що не сполучають - немістковими. Значний вклад у вивчення силікатів внесли академік Н.В. Белов і німецький кристалохімік Ф. Лібау.

Згідно з поглядами Н.В. Белова, головна роль у формуванні структури силікатів належить катіонкисневим поліедрам, що утворюють ланцюги, стрічки, колонки. Кремнекиснева складова структури, незважаючи на велику енергію зв'язків, має велику гнучкість зв'язків Si - O - Si (Si - O - Al) і за рахунок цього пристосовується до основного катіонного остову і як би обволікає його. Структура кремнекисневих радикалів дуже різноманітна і залежить від природи катіонів.

Силікати, в яких частина атомів кремнію заміщена на атоми алюмінію, називаються алюмосилікатами, а ті в яких присутня вода - гідросилікатами.

Багато силікатів є найважливішими породоутворюючими мінералами в усіх магматичних гірських породах, а також в продуктах їх вивітрювання, у багатьох осадових гірських породах (головним чином глинах і глинистих

сланцях), а також в різноманітних кристалічних сланцях. Значну роль вони відіграють і в мінеральних складах майже усіх родовищ корисних копалин, і не лише як супутники рудних мінералів, але у ряді випадків як носії цінних металів (Ni, Zn, Be, Zr, Li, Cs, Rb, U, РЗЕ і т.п.) [1].

Відомі неметалічні корисні копалини, представлені силікатами. До числа їх належать, наприклад, азбест, каолін, так звані відбілювальні глини, польові шпати як сировина для вогнетривів, кераміки і т.п., не кажучи вже про різні будівельні матеріали. Ряд силікатів (смарагд, аквамарин, турмалін, топаз, родоніт, нефрит та ін.) здавна використовуються як коштовні і камені для ювелірних виробів. Найголовніші елементи, що входять до складу силікатів, наступні: Na, K, Li, Ca, Mg, Fe²⁺, Mn²⁺, Be, Si, Zr, Ti, Al, Fe³⁺, B, O, F, H (у вигляді H⁺, [OH]⁻ і H₂O). Численні інші елементи (Rb, Cs, Ba, Sr, Pb, Zn, Ni, Co, Cu, Bi, Sb, Cr, V, Sc, Y, РЗЕ, Th, Sn, U, Nb, S, Cl, C в вигляді [CO₃]²⁻, P та ін.) присутні у відносно рідкісних мінеральних видах.

Величезна роль силікатів в житті людини пояснюється будовою земної кулі. За сучасними уявленнями земна куля складається з ряду оболонок [1]. Зовнішня оболонка Землі, земна кора, або літосфера, утворена гранітною і базальтовою оболонками і тонким осадовим шаром. Гранітна оболонка в основному складається з граніту - щільних зростків з польових шпатів, слюди, амфіболів і піроксенів, а базальтова - з таких гранітоподібних, але важчих силікатних порід, як габбро, діабазити і базальти.

Осадкові гірські породи утворюються при руйнуванні інших порід під впливом умов, характерних для поверхні Землі. Складовою частиною осадового шару є глини.

Літосфера на 95 мас. % утворена силікатами. Її середня потужність в області материків складає 30-40 км. Потім йде симатична оболонка, або верхня мантія, серед мінералів якої переважають силікати заліза і магнію. Ця оболонка охоплює земну кулю суцільно і поширюється на глибину 1200 км. Далі від 1200 до 2900 км розташовується проміжна оболонка. Її склад

спірний, але і в ній передбачається існування силікатів. Під цією оболонкою на глибині від 2900 до 6370 км знаходиться ядро. Останнім часом висловлюється припущення, що ядро має також силікатний склад. Від поверхні Землі до її центру зростають щільність і основність порід (збільшується співвідношення між вмістом оксидів металів і кремнезему), тиск і температура.

У мінеральному складі земної кори залежно від будови кремнекисневих радикалів основним є оливін - ортосилікат магнію Mg_2SiO_4 , в якому частина катіонів магнію може бути заміщена на залізо. Тому для оливінів приймається загальна формула $[Mg, Fe]_2[SiO_4]$, а їх структура утворена ізольованими тетраедрами $[SiO_4]^{4-}$, сполученими між собою катіонами. Вміст Fe і Mg варіює між двома кінцевими членами: форстеритом $Mg_2[SiO_4]$ і фаялітом - $Fe_2[SiO_4]$. Оливін широко поширений в мантії, складає основні і ультраосновні магматичні породи.

При збільшенні вмісту SiO_2 утворюються піроксени - метасилікати натрію, магнію, кальцію, заліза, що містять нескінченні метасилікатні ланцюжки. Структура піроксенів представляє собою ланцюжки SiO_4 тетрадрів, що витягнуті по осі (рис. 2). У піроксенах тетрадри в ланцюжках по черзі спрямовані в різні боки.

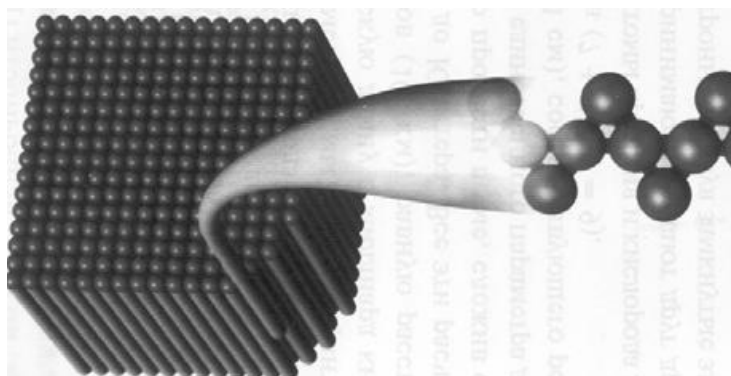


Рис. 2. Витягнутий ланцюжок атомів піроксену

До стрічкових силікатів відносяться амфіболи - гідросилікати кальцію, магнію, заліза. Амфіболи - представники великої групи складних горотвірних

мінералів, що характеризуються силікатною структурою з подвійним ланцюгом (Si_4O_{11}). Усі вони містять воду у вигляді іонів OH^- . Ці породи, як вважають багато дослідників, виникають при додаванні до речовини мантії звичайної води. Процес впровадження води в основні геологічні породи мантії Землі відбувається постійно, породжуючи породи класу серпентину. Англійські дослідники відмічають, що навіть в полірованому кам'яному облицюванні Вестмінстерського абатства (виготовленого з основних гірських порід), виявляються частково піддані "серпентизації" ділянки поверхні, що пов'язано з тривалими лондонськими дощами. Усі мінерали класу серпентину складаються з двох шарів. Причому перший складається з атомів кремнію і кисню, другий - з атомів магнію і кисню. Внаслідок того, що один шар таких мінералів (кисень - кремній) тонший за інший (магній - кисень), ці шари починають згортатися ніби в рулон (рис.3) [2].



Рис. 3. Структура серпентиніту, що нагадує «скручений коврик»

Подальша конденсація призводить до утворення шаруватих силікатів. До їх числа відносяться слюда і глини. Впродовж ряду років багато дослідників, що вивчали глинисті матеріали, припускали, що останні складаються з виключно малих часток обмеженого числа глинистих мінералів, що послужило створенню так званої глинисто-мінеральної концепції, згідно якої глини зазвичай складаються з виключно малих кристалічних часток одного або більшої кількості глинистих мінералів.

Глинисті мінерали – це в основному водні алюмосилікати, в деяких з них алюміній повністю або частково заміщений залізом або магнієм. Істотними компонентами окремих глинистих мінералів є також лужні і лужноземельні метали. На рисунку 4 представлена кристалічна структура мінералу монтморілоніту, який входить до складу багатьох глин.

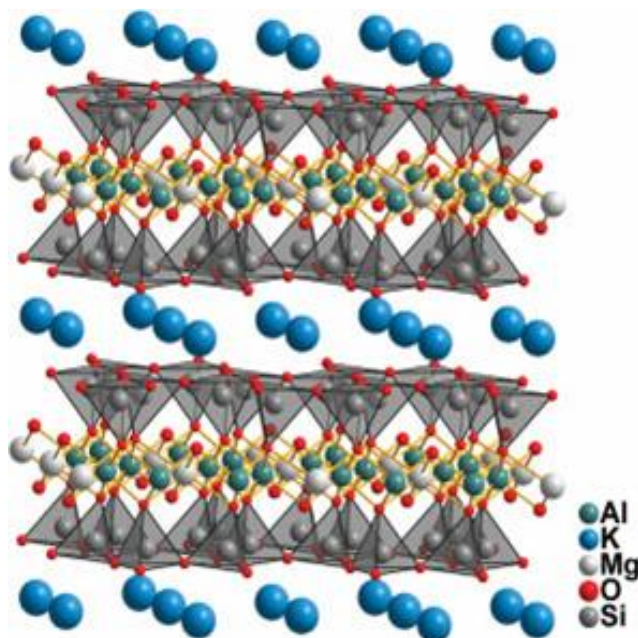


Рис.4. Кристалічна структура глинистого мінералу монтморілоніту

У кристалічній решітці глинистих мінералів відстань між позитивно зарядженим іоном кременію і негативно зарядженими атомами кисню складає 162 пм. Негативно заряджені атоми кисню в основі шару тетраедра створюють досить сильне локальне електричне поле (рис. 5).

У міліметровому і мікрометровому діапазонах локальні відмінності зарядів компенсуються і зерна кварцу в шарі глинистого мінералу залишаються електрично нейтральними. У нанометровому діапазоні, проте, відмінності зарядів мають дуже істотне значення (нагадаємо, що в молекулі води відстань між атомами кисню і водню складає 0, 096 нм).

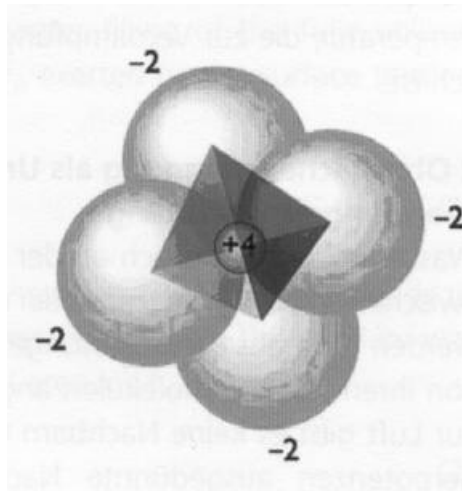


Рис. 5. Розподіл зарядів в тетраедричному шарі

У випадку ізоморфного заміщення атомів кремнію на атоми алюмінію або заліза глиниста частка може мати негативний заряд і у більшому масштабі. Структура глинистих мінералів, як правило, складається з шаруватих гідроалюмосилікатів, які представлені на рис. 6.

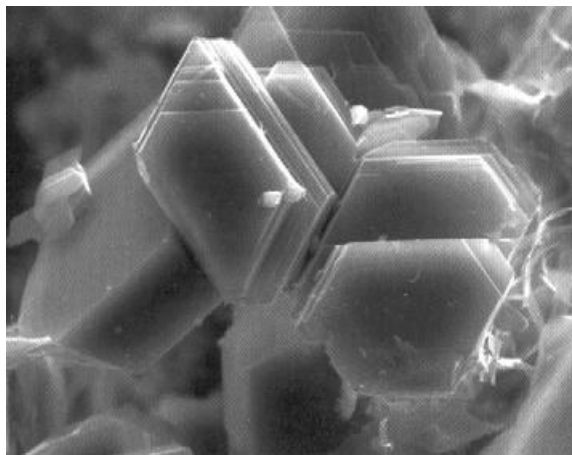


Рис.6. РЕМ зображення глинистого мінералу

Деякі глини складаються з одного глинистого мінералу, але багато глин є сумішшю глинистих мінералів. Окрім глинистих мінералів, вони можуть містити деяку кількість неглинистих, з яких найбільш важливими є кварц, кальцит, польовий шпат і пірит. Мікроструктура кальциту представлена на рис. 7. Багато глинистих матеріалів містять також органічну речовину і озчинні у воді солі.

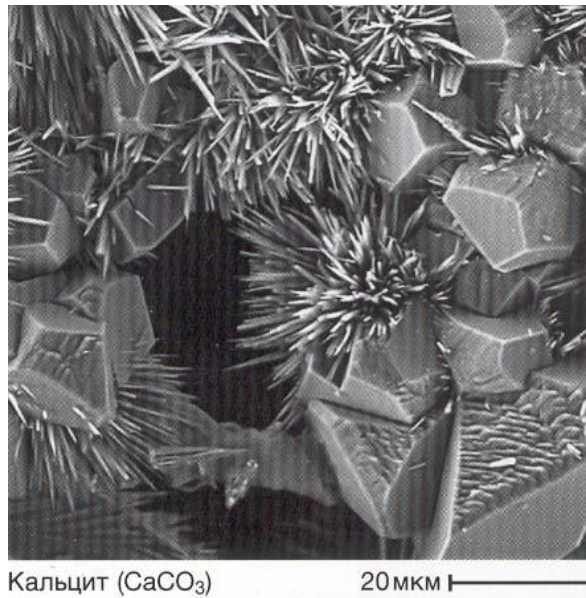


Рис.7. Мікроструктура кальциту

Первинні структури в глинистих породах формуються в результаті вивітрювання і ерозії гірських порід, зносу і осадження мінеральних часток у водних басейнах переважно в зонах тропічного клімату, що дістали назву кругообіг геологічних процесів який представлено на рис.8.

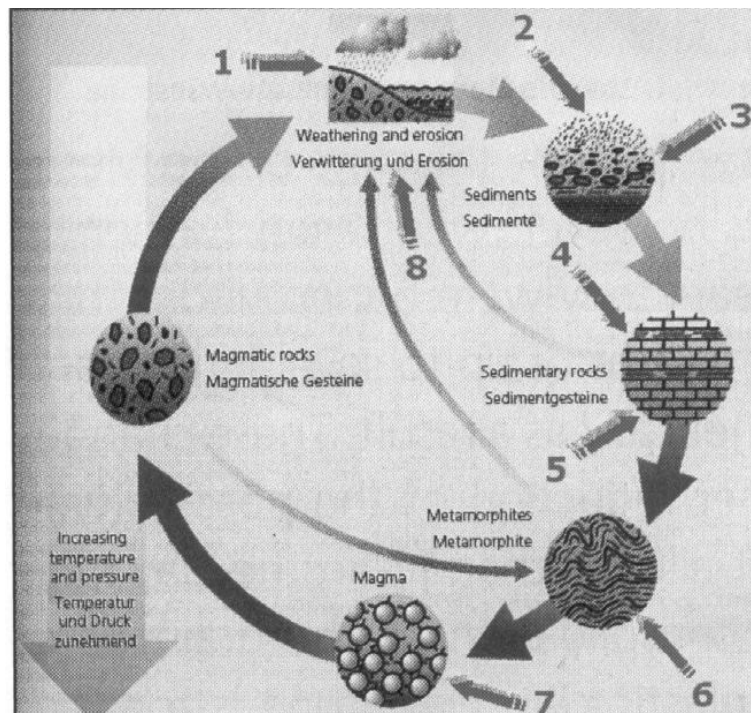


Рис. 8. Кругообіг геологічних процесів:

1 - первинне хімічне вивітрювання і ерозія; 2 - седиментація у воді; 3 - відкладення під впливом льоду; 4 - первинний діагенез; 5 - зміни під впливом механічних дій; 6 - первинний метаморфоз; 7 - трансформація під дією високих температур; 8 - вторинне вивітрювання глини

Нескінченна різноманітність геологічних процесів робить ці матеріали надзвичайно складними. Їх мінеральна структура на мікро- і нанорівнях робить їх надзвичайно чутливими до різних дій.

Наступною стадією є діагенез глини — сукупність процесів перетворення водних суспензій і рихлих опадів в осадові гірські породи у верхній зоні земної кори за яким слідує метаморфізм глини — процес істотної зміни текстури, структури і мінерального складу під впливом температури, тиску і глибинних розчинів.

На першому етапі з глиняного шламу формуються деякі структури. Завдяки негативному заряду на площинах первинні утворення формують структури, що нагадують картковий будиночок. Зі збільшенням глибини залягання зростає тиск. Первинні структури типу "карткового будиночка" набувають переважаючої орієнтації і ущільнюються (рис.9).

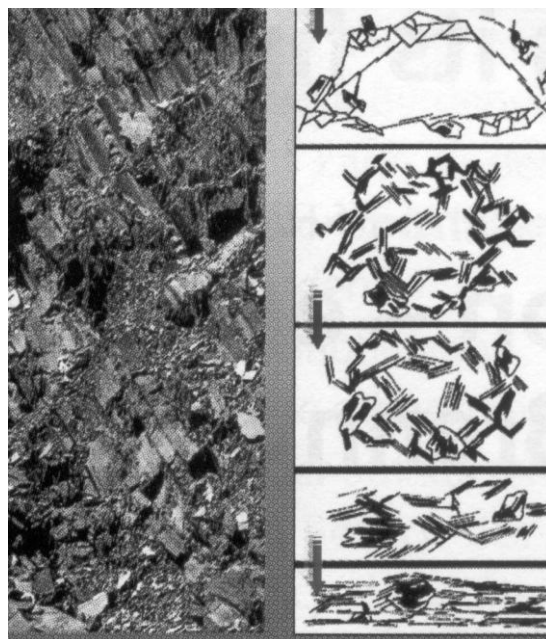


Рис. 9. Метаморфізм глини

Структурування в глинистих колоїдних системах розпочинається з процесів їх агрегації і коагуляції у водному середовищі. Під агрегацією розуміють процес утворення укрупнених структурних елементів в результаті злипання первинних глинистих часток, що втратили стійкість. Він розвивається в розбавлених глинистих суспензіях і не призводить до їх об'ємної структуризації.

Коагуляція — процес взаємодії первинних часток або їх асоціацій (ультрамикроагрегатів, мікроагрегатів і агрегатів) в концентрованих глинистих суспензіях або осадів з утворенням суцільної об'ємної структури з твердої фази.

Загальні закономірності процесу структурування глинистих осадів зводяться до наступного:

- В результаті коагуляції глинистих суспензій формується коагуляційна структура, що характеризується присутністю між структурними елементами далеких і ближніх контактів, обумовлює специфічні властивості цих осадів: текучу і потайно-текучу консистенцію, дуже низьку міцність, тиксотропне (оборотне) руйнування.

- Процес коагуляції в глинистих суспензіях і мікроструктура глинистих осадів, що утворюються, в основному визначаються мінеральним складом, розміром часток, а також складом, концентрацією і рН водного середовища басейну акумуляції, складом обмінних катіонів, вмістом органічної речовини.

Різкої межі між розмірами глинистих часток і розмірами неглинистих мінералів в глинистих відкладеннях провести не можна. Проте велике число досліджень показало, що глинисті мінерали мають загальну тенденцію концентруватися у вигляді часток, що не переважають за розміром 1 мкм.

Ще на початковому етапі досліджень було встановлено, що властивості глини міняються в надзвичайно широких межах. Глини, схожі за забарвленням, загальним виглядом і текстурою, можуть відрізнитися за

хімічним складом і фізичними властивостями. Властивості глин залежать від складу глинистих мінералів, складу неглинистих мінералів і органічних домішок, розчинних у воді солей і мікроструктури глинистих порід [2].

Глинистий мінерал визначає властивості і сферу застосування породи. Неглинисті мінерали, присутні в глинах у вигляді домішок, їх форма і відносна кількість, ступінь дисперсності роблять помітний вплив на властивості глин. Органічні включення зустрічаються в глинах в двох формах: у вигляді окремих рослинних часток (обривків листя, спор) або у вигляді органічних молекул, адсорбованих на поверхні часток глинистих мінералів.

Деякі глини містять розчинні у воді солі, що потрапили в глину під час її накопичення або в результаті руху ґрунтових вод.

Фізичні властивості глинистих матеріалів значною мірою залежать від природи і кількості адсорбованих обмінних іонів. Той факт, що адсорбовані іони роблять значний вплив на властивості глинистих матеріалів, підказує можливий шлях зміни властивостей глин.

Мікроструктура глинистих порід.

Під мікроструктурою розуміємо розмір і форму глинистих часток і мікроагрегатів, їх взаємну орієнтацію і характер зв'язків. Мікроструктура глинистих порід дуже чутлива до зміни умов накопичення мінерального осаду і його подальших геологічних перетворень. Останнім ступенем полімеризації є силікати з каркасною будовою. Прикладом каркасних силікатів можуть служити кремнезем і польові шпати. Польові шпати діляться на плагіоклази (безперервний ряд твердих розчинів в системі альбіт - анортит) і калієвий польовий шпат. Їх структура – це бескінечний каркас з тетраедрів SiO_4 і AlO_4 , в порожнечках якого розташовані іони натрію, кальцію, калію. Сам кремнезем - це зв'язка кремнекисневих тетраедрів.

Людство ще на зорі свого розвитку (800-60 тис. років до н.е.) використовували кремній, що є щільним агрегатом з халцедону, кварцу і

опалу. Пізніше стали використовувати яшму, гірський кришталь, агати, обсидіан (вулканічне силікатне скло), нефрит. Силікатні мінерали називали залежно від зовнішнього вигляду кристалів, їх фізичних властивостей, місця знаходження або імені ученого, що їх відкрив.

Плагіоклаз в перекладі з грецького означає той, що криво розколюється, а піроксен — тугоплавкий, що відповідає властивостям цих мінералів. Мінерали кварцу залежно від природи домішок мають широкий спектр забарвлення, що і визначає їх назви : аметист - фіолетовий, цитрин - жовтий, гірський кришталь — лід. Модифікації кремнезему стишовіта і коесита і мінералу біотиту пішли від прізвищ вчених, що їх відкрили - С.М. Стишова, Л. Коеса і Ж.Б. Біо, а мінерал каолініт отримав свою назва від гори Каолінг в Китаї, де здавна добувалася глина для виробництва фарфору.

Природні силікати і сам кремнезем відіграють важливу роль в якості сировини і кінцевих продуктів в промислових процесах [3].

Алюмосилікати - плагіоклази, калієвий польовий шпат і кремнезем використовуються як сировина в керамічній, скляній і цементній промисловості.

Особливістю кристалічних силікатів є поліморфізм, що виражається в здатності при однаковому хімічному складі реалізовувати різні структурні варіанти. Так, наприклад, найбільш відомими поліморфними модифікаціями кремнезему є кварц (дві форми), кристобаліт (дві форми), тридиміт (принаймні три модифікації), стишовіт, коесит.

Послідовність поліморфних перетворень різних кристалічних модифікацій діоксиду силіцію при атмосферному тиску можна подати також у вигляді спрощеної схеми (рис. 10) [4].

Переходи, що пов'язані з глибокою перебудовою структури (реконструктивні переходи) показані в горизонтальному рядку, а переходи, що відбуваються за рахунок незначної деформації силоксанових зв'язків (деформаційні), показані в вертикальних рядках.

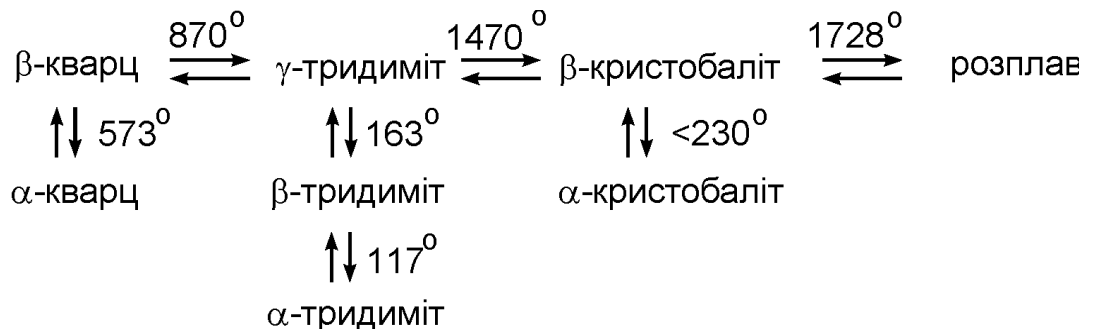


Рис. 10. Схема поліморфних перетворень модифікацій кремнезему

Поліморфні перетворення, що супроводжуються суттєвими структурними змінами, протікають дуже повільно, а деформаційні перетворення відбуваються швидко. Прискорення повільних переходів можна здійснити шляхом введення в систему домішок (мінералізаторів), що сприяють перекристалізації вихідної форми кремнезему.

Відносна легкість утворення метастабільних модифікацій кристалічного кремнезему пояснюється на основі закону послідовних реакцій Оствальда. Перехід цих метастабільних модифікацій в кварц є кінетично утрудненим оскільки він відбувається за реконструктивним механізмом. Продуктом швидкого охолодження кремнеземного розплаву може бути не тільки β -кристобаліт, а і кварцове скло.

Одними з найбільш характерних для поліморфних перетворень кристалічного кремнезему є перетворення тридиміту. Так, надзвичайно повільний перехід β -кварцу в γ -тридиміт відбувається при температурах $870 - 1470^{\circ}\text{C}$ та тривалій витримці. Повільність процесу пояснюється повною перебудовою кристалічної структури. В технології вогнетривів цей процес має назву „тридимітизація кварцу”. Швидке нагрівання γ -тридиміту до температур $1700-1710^{\circ}\text{C}$ переводить його в нестійкий стан з наступним розплавленням при температурі $\sim 1700^{\circ}\text{C}$.

Тривале нагрівання γ -тридиміту в інтервалі температур $1470 - 1728^{\circ}\text{C}$ призводить до його переходу в β -кристобаліт, що є найбільш

високотемпературною модифікацією діоксиду силіцію і стабільною при цих температурах. Подальше підвищення температури призводить до плавлення β -кристобаліту з утворенням розплаву кремнезему.

При зниженні температури γ -тридиміт може існувати в переохоложеному метастабільному стані аж до температури структурного перетворення в β -форму (температура переходу ~ 163 °C), а при подальшому охолодженні — у низькотемпературну α -форму (температура переходу ~ 117 °C). Існування цих обох низькотемпературних модифікацій можливе лише за умов значного переохолодження, тому температури їх поліморфних перетворень чітко не визначені і можуть змінюватися залежно від ступеня впорядкованості структури та вмісту інших елементів, що можуть утворювати тверді розчини.

Дуже важливе значення для кварцових матеріалів, що застосовуються в умовах високих температур, мають їх об'ємні зміни. Поліморфні перетворення діоксиду силіцію супроводжуються значною зміною густини й об'єму, що може викликати розтріскування виробів у процесі термообробки й експлуатації. Так, найнебезпечнішими для технології кераміки є перетворення α -кварцу в γ -тридиміт та β -кристобаліт, що супроводжуються найбільшими змінами об'єму представлені в таблиці 1 [4].

Перетворення тридиміту й кристобаліту протікають легко при нагріванні, однак при охолодженні вони вповільнюються, і зазначені форми існують у метастабільному стані при низьких температурах.

Для виготовлення текстильних виробів (тканини, шнури, канати), що мають незгораючі і електроізоляційні властивості, широко використовуються асбести, що відносяться до гідросилікатів - амфіболів.

Деякі види азбестів мають високу кислотостійкість і застосовуються в хімічній промисловості.

Біотити, представники групи слюд, використовуються як електро- і теплоізоляційні матеріали у будівництві і приладобудуванні.

Таблиця 1 – Зміна питомого об'єму (V) діоксиду силіцію при його поліморфних перетвореннях

Модифікація	$V \cdot 10^4$, м ³ /кг	Зміна V відносно α -кварцу, %
Стішовит	2,222	-41,00
Коесит	3,322	-11,79
α -Кварц	3,766	0,00
β -Кварц	3,952	+4,94
α -Тридиміт	4,310	+ 14,40
β -Тридиміт	4,350	+15,46
γ -Тридиміт	4,430	+ 17,60
α -Кристобаліт	4,300	+ 14,15
β -Кристобаліт	4,480	+ 18,90
Плавлений кварц	4,525	+ 20,17

Піроксени застосовуються в металургії і кам'яно-ливарному виробництві, а піроксен $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ — для отримання металевого літію. Піроксени є складовою частиною доменних шлаків і шлаків кольорової металургії, які, у свою чергу, також використовуються в народному господарстві. Такі гірські породи, як граніти, базальти, габбро, діабазити, є прекрасними будівельними матеріалами.

2 Розвиток науки про силікати

Хоча історія розвитку людського суспільства тісно переплетена з використанням силікатів природного і штучного походження, науковий підхід до вивчення цих сполук сформувався у кінці XVIII - початку XIX століття разом із становленням хімічної науки. Це пояснюється і специфічними особливостями силікатів: складністю будови, варіаціями хімічного складу, нерозчинністю і хімічною пасивністю, здатністю до переходу в нестабільні стани і високою температурою плавлення.

Першою науковою теорією з систематики силікатів була так звана полікремнієва теорія силікатів, яка упродовж тривалого часу (кінець першої половини XIX — 20-і роки XX століття) відіграла важливу роль в хімії силікатів.

Згідно цієї теорії, силікати розглядалися як солі кремнієвих кислот загальної формули $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (n, m - цілі числа). Значенням $n > 1$ відповідали полікремнієві кислоти. Простими представниками кремнієвих кислот є метакремнієва H_2SiO_3 ($n = 1, m = 1$), ортокремнієва H_4SiO_4 ($n = 1, m = 2$), двометакремнієва $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($n = 2, m = 1$), пірокремнієва $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ($n = 2, m = 3$). Солі цих кислот дістали назви мета-, двомета-, орто- і піросилікатів відповідно. Для простих силікатів такі назви загальноприйняті і нині.

Неможливість виділення кремнієвих кислот в чистому вигляді через їх колоїдний характер залишала відкритим питання про солеподібну природу силікатів. Більше того, різноманіття силікатів не укладалося в рамки цієї теорії. Наприклад, мінерали жадеїта $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ і лейцита KAlSi_2O_6 відносяться, здавалося б, до солей метакремнієвої кислоти, але за своїми властивостями значно відрізняються один від одного. У приведеному випадку полікремнієва теорія не змогла дати відповідь про зв'язок між хімічним складом силікатних сполук і їх будовою, що є основним завданням будь-якої систематики. Проте при формуванні полікремнієвої теорії була

висловлена геніальна здогадка про полімеризацію атомів кремнію через атоми кисню.

У своїх працях [5], присвячених природі силікатів, Д.І. Менделєєв вказував на протиріччя полікремнієвої теорії. Він висловив ідею про ізоморфне заміщення в силікатах не лише оксидів однакового типу, але і різних, таких, як SiO_2 і Al_2O_3 . Це наводило на думку про схожість і хімічних властивостей цих оксидів. Далі на підставі досить широкої варіації співвідношення між основними і кислотними оксидами в силікатах Д.І. Менделєєв відмічав, що не можна пояснити усе різноманіття силікатів тільки існуванням полімерних форм кремнієвих кислот. На його думку, силікати є не солями, а "невизначеними сполуками", такі, наприклад, як сплави, але не простих тіл, а близьких за своїми властивостями оксидів.

Д.І. Менделєєв пояснював особливості силікатних "невизначених сполук" не існуванням різних видів полікремнієвих кислот, а полімеризацією більшості сполук кремнію. Вчення Д.І. Менделєєва зіграло велику роль в подальшому розумінні природи силікатів.

У кінці XIX століття хімічні методи дослідження вичерпали свої можливості в пізнанні силікатів. Дослідники почали шукати нові шляхи рішення проблем силікатів. Найбільш значні результати були досягнуті у фізико-хімічному і геохімічному напрямках.

Метод фізико-хімічного аналізу, створений Н.С. Курнаковим в 20-і роки XX століття, є синтез ідей хімічної термодинаміки і топології. У рамках цього методу найбільш інформативним виявився розгляд діаграми температура-склад (діаграма стану). Діаграми стану дозволяють судити про температурно-концентраційні інтервали існування кристалічних і рідких силікатів, їх перетворення (плавлення, кристалізація, розкладання або сполучення).

Результати численних досліджень діаграм стану (бінарних, потрійних і більше компонентних систем) узагальнюються у відповідних довідниках, в

комп'ютерних банках даних, монографіях і навчальних посібниках. Особливий інтерес діаграми стану представляють для розуміння процесів мінералоутворення, в матеріалознавстві і технології силікатів.

Нині використання термодинамічного методу дозволяє коригувати експериментально отримані діаграми стану, передбачати діаграми стану невивчених систем, судити про можливість протікання тих або інших процесів перетворень силікатів, розраховувати енергоємність цих процесів, порівнювати стійкість сполук, що утворилися, по відношенню до розпаду на довколишні за діаграмою стану.

Ці висновки робляться як на базі експериментальних даних, так і за допомогою різноманітних модельних уявлень. У цій області отримані цікаві результати, що стосуються стійкості силікатних сполук, визначення областей кристалізації з розплавів тих або інших силікатів. Видатним представником геохімічного напрямку є В.І. Вернадський, який цікавився саме будовою силікатів. Він створив свою теорію будови алюмосилікатів [6].

В.І. Вернадський так само як і Д.І. Менделєєв, говорив про близькість хімічних функцій SiO_2 і Al_2O_3 і відкидав думку про те, що алюмосилікати є солями кремнієвих кислот. На його думку, алюмосилікати є похідними складних алюмосилікатних радикалів, "каолінових ядер". Гіпотеза про "каолінове ядро" як про замкнуте угруповання атомів Si, Al і O виявилася актуальною при розшифровці структури польових шпатів.

3 Сировина для виробництва силікатних матеріалів

Виробництво силікатних матеріалів включає виготовлення виробів із скла, кераміки і в'язучих речовин. Технології їх виробництва мають принципові відмінності, але загальним є використання одних і тих же видів сировини, в різних кількостях і співвідношеннях. Наприклад, кварцовий пісок — головний компонент при виробництві скла, бетонів автоклавного

твердіння в технології кераміки використовується як опіснююча добавка. Карбонатні породи є основним сировинним компонентом при виробництві цементу, а для скла усього лише один з компонентів шихти. Глина — основа виробництва традиційної кераміки і найважливіший компонент сировинної суміші для виробництва цементу [7].

У силікатній технології як сировина використовується величезне число різних речовин і сполук, що відрізняються за походженням, хімічним і мінералогічним складом.

В якості сировини застосовуються різні гірські породи і мінерали. Кремнеземні (кварц, кварцити, кварцовий пісок, трепел, діатоміт, інфузорна земля); глиноземні (глина, каолін, бентоніт, силіманіт, андалузит, боксит, дистен), карбонатні (кальцит, арагоніт, мармур, крейда, вапняк, доломіт, мергель, магнезит); польово-шпатові (польовий шпат, пегматити, граніт, нефелін, нефеліновий сіеніт); вивержені гірські породи (перліт, андезит, діабаз, базальт, трахіт, туф, обсидіан, пемза, вулканічний попіл) і інші мінерали (тальк, волластоніт, пірофіліт, вермикуліт). Окрім цих матеріалів в якості сировини у виробництві силікатів використовуються деякі відходи промисловості.

За походженням усі сировинні матеріали, що використовуються силікатною промисловістю, можна розділити на три групи:

- природні;
- техногенні, які є побічними продуктами різних виробництв;
- синтетичні, їх спеціально синтезують і після застосовують у виробництві технічної кераміки і скла.

За хіміко-мінералогічним складом їх можна розділити на 5 груп:

- Кремнеземні;
- Алюмосилікатні;
- Карбонатні;
- Глиноземисті;
- Сульфатні.

У таблиці 2 представлена класифікація сировинних матеріалів залежно від їх хіміко-мінералогічного складу і сфери застосування.

Таблиця 2 - Класифікація сировинних матеріалів

Природна сировина				
Кремнеземиста	Алюмосилікатна	Карбонатна	Глиноземиста	Сульфатна
Пісок кварцовий (В, К, С) Кварцит (В, К, С) Диатоміт (В) Опока (В) Трепел (В)	Перліт (В, К) Глинистий сланець (В, К) Каоліни (К, С) Польовий шпат (К, С) Суглинки (В, К) Глини (В, К) Пемза (В) Трас (В) Пегматити(К, С)	Магнезит (В, К, С) Доломіт (В, К, С) Крейда (В, К, С) Вапняк (В, К, С)	Нефелін (К, С)	Тенардит (В, С) Ангідрит (В) Гіпс (В)
Техногенна сировина				
Чорної металургії	Кольорової металургії	Хімічної промисловості	Енергетики	
Зола (В, К, С) Доменні шлаки (В, К, С)	Топливні шлаки (В) Нефеліновий шлам (В) Фосфорні шлаки (В, К) Металургійні шлаки (В)	Топливні шлаки (В, К, С)	Фосфогіпс (В)	

К - кераміка, С – скло, В – в'язучі матеріали

3.1 Кремнеземисті сировинні матеріали

Кварц належить до числа найбільш розповсюджених в природі мінералів. Він як породоутворюючий мінерал входить до складу гранітів, гнейсів, порфірів і ін. гірських порід, іноді зустрічаються жильні утворення з молочною кварцу і масивних тіл.

Кварц широко застосовується в силікатній промисловості. В силу своєї порівняно високої чистоти жильний кварц знайшов застосування в тих галузях силікатної промисловості, де вимагається ввести в масу або шихту однорідний за хімічним складом матеріал.

Це продукт руйнування гірських порід, що складаються в основному із зерен кварцу, що відрізняється високим вмістом SiO_2 , малою кількістю домішок і дрібнозернистістю.

Кварц застосовується у фарфоровому і фаянсовому виробництвах в якості опіснювача, у вогнетривкій промисловості він використовується для виробництва динасу, в склоробленні він нерідко йде на варіння високоякісних спеціальних видів скла. Його використовують також як добавку до портландцементу в цементній промисловості. Вимоги, що пред'являються різними галузями силікатної промисловості до кварцу, різні і залежать головним чином від виду виробів, що виготовляються. Наприклад для кварцу, який використовують в скловиробництві, допустимий вміст окислу заліза визначається видом скла і відповідає в цьому випадку нормам, прийнятим для кварцових пісків.

Кварцовий пісок є мілкообломистою гірською породою, що складається із зерен кварцу, що відрізняється високим вмістом SiO_2 , малою кількістю домішок і дрібнозернистістю. Величина зерен кварцу від 2 до 0,05 мм.

Походження пісків залежить від умов їх утворення і розрізняють піски:

- делювіальні (змиті з схилів);
- пролювіальні (відкладені тимчасовими потоками);
- алювіальні (річкові);
- еолові (дюнні).

За мінералогічним складом розрізняють піски кварцові, польово-шпатові, авгітові, монацитові та ін., що утворилися в результаті вивітрювання відповідних гірських порід. У природі чисті різновиди кварцового піску зустрічаються рідко. Найбільшу чистоту мають річкові піски. Кварцові піски дуже часто виявляються забрудненими домішками мінералів, що не розклалися, глини, оксидів заліза. Величина зерен піску істотно впливає на швидкість і рівномірність варіння скла, якість глазури,

поведінку керамічних матеріалів в сушці і випаленні і щільність силікатної цегли при її формуванні. Нижче приводиться класифікація пісків за великістю d зерна :

>2 мм — гравій;

від 2 до 1 мм — дуже крупний (грубий) пісок;

1 до 0,5 мм — крупний (грубий) пісок;

0,5 до 0,25 мм — середній пісок;

0,25 до 0,1 мм — мілкий (тонкий) пісок;

0,1 до 0,05 мм — дуже мілкий (тонкий) пісок;

0,01 — мул, глина.

За умовами утворення розрізняють: пісок яру із зернами гострокутної форми, нерівномірно забруднений глинистими домішками; річковий пісок - це однорідна і досить чиста порода, що відрізняється від піску яру більшою обкатанністю зерен; морський пісок, абсолютно відмучений від глинистих домішок, для якого характерні виключна обкатанність зерен і висока ступінь тоники; дюнный пісок — найдрібніший і легший, він відкладається під дією вітру на морському узбережжі.

Другорядними мінералами в кварцовому піску є слюди, польові шпати, оксиди заліза, карбонати. Найбільше значення в технології силікатів мають кварцові піски, що використовуються переважно в скляній, керамічній промисловості і у виробництві силікатної цегли. Мінералогічний склад доволі часто можна визначити візуально, гранулометричний склад піску зазвичай встановлюється ситовим аналізом.

Кварцовий пісок є основним компонентом скляної шихти. Придатність пісків для виробництва скла визначається їх хімічним і зерновим складом. Основна вимога — високий ступінь його чистоти : вміст SiO_2 в скляних пісках складає 98,5-99,8 %. Домішками в пісках часто є Fe_2O_3 , CaO , MgO та інші, при цьому найбільш шкідливими є Fe_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , які забарвлюють скло і знижують його світлопроникність. Граничний вміст фарбуючих

домішок в піску визначається видом виробів.

Так, для виробництва оптичного скла, а також вищих сортів скла для посуду (свинцевий кришталі) потрібно піски з можливо меншим вмістом сполук заліза (у перерахунку на Fe_2O_3 не вище 0,01%), а для пляшкового — до 0,25%, для дзеркального — 0,015 - 0,02%, для віконного тянутого — 0,05 - 0,07%.

При виборі піску для листового скла керуються призначенням скла і його товщиною. Зі збільшення товщини скла потрібний пісок, що містить менше домішок заліза.

Гранулометричний склад піску представлений розміром зерен 0,1-2 мм. Найбільш придатні для виробництва скла піски з середнім розміром зерен від 0,15 до 0,4 мм, при цьому кількість зерен з розміром більше 0,8 і менше 0,1 мм має бути мінімальним.

Кварцовий пісок для виробництва виробів тонкої кераміки повинен містити не менше 93 % SiO_2 ; не більше 0,3 % $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$; не більше 2 % CaO ; ВПП не більше 2 %; залишок на ситі № 4 не більше 5 %.

Кварцовий пісок, що використовується як опіснювач при виробництві виробів грубої кераміки, повинен бути крупнозернистим, не містити включень карбонатних порід, гіпсу, а також великих зерен гравію і гальки. Використання таких пісків сприяє збільшенню міцності виробів, збереженню стандартних розмірів в сушці і випаленні.

Піски застосовуються також в якості інертної і коригуючої добавки при виробництві портландцементу.

Кварцити – це гірські породи, що складаються переважно з округлих зерен кварцу, зцементованих аморфною кремнієвою кислотою. Висока щільність породи зменшує в ній кількість домішок. Твердість по школі Мооса 6-7.

Серед кварцитів особливе значення для технології силікатів мають кристалічні кварцити і так звані "зливні" (або аморфні) кварцити.

Для кристалічних кварцитів характерний доволі добре виражений жирний блиск, скалкуватий злом. Кристалічні кварцити залежно від домішок мають сірувато-білий, рожевуватий, темно-червоний або фіолетовий колір.

Аморфні кварцити майже позбавлені блиску; скалкуватість виражена різко, іноді монолітність маси кварциту порушується прожилками іншого кольору і іншої мікрокристалічної будови. Вони бувають жовтувато-сірого, сіруватого, червонуватого кольорів. Як кристалічні, так і аморфні кварцити дуже щільні і міцні.

Як кристалічні, так і цементні кварцити дуже щільні і міцні, що у свою чергу зменшує кількість домішок, а наявні домішки внаслідок особливостей будови розподілені рівномірно.

Застосовуються кварцити переважно у вогнетривкій промисловості для виготовлення високовогнетривких динасових виробів, в скляній промисловості — для варіння скла і в керамічній — для отримання фарфорових і фаянсових виробів. Основною вимогою, що пред'являється до кварциту, що йде на виробництво динасу, є відсутність домішок; кварцит, що використовується в керамічній і скляній промисловості, може містити оксиди заліза в кількості, що не перевищує норм, встановлених відповідними стандартами.

Опока — це кам'янистого вигляду осадова гірська порода невизначеного хімічного складу. У основній своїй масі вона складається з силікагелю, який є цементом для скелетних частин морських організмів (губки та ін.), з незначною домішкою кварцу, глауконіту і глини. У природі опока зустрічається скрізь, де є поклади трепелу і діатоміту. Іноді вона має вигляд шматків різної форми і величини або окремих пластів і, нарешті, прошарки в товщі трепелу або діатоміту.

Опока має значну твердість. Щільність опоки від 2230 до 2320 кг/м³, але зустрічаються різновиди і з низькою об'ємною масою — близько 1000 кг/м³. У силікатній промисловості опока застосовується у виробництві

фаянсу, теплового бетону і бетонних будівельних виробів в якості заповнювача. Вона може служити також в якості гідравлічної добавки до цементів.

Трепел і діатоміт дуже близькі один до одного за хімічним складом і за фізичними властивостями. З хімічної точки зору вони є землистими різновидами опалу і є рихлими утвореннями з природних гідратів кремнезему, склад яких може бути виражений загальною формулою $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Ці породи містять різну кількість води, що коливається в межах від 3 до 13 % і більше, причому вони забруднені органічними речовинами і домішками Na_2O , K_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 .

Природні різновиди цих порід містять більше або менше глини, яка при рівномірному її розподілі є дуже бажаною єднальною добавкою, особливо у виробництві керамічних виробів.

Трепел - м'який, легко розтирається між пальцями, пориста і легка осадова порода. Від присутності в ньому оксиду заліза і органічних домішок колір його буває різний. Він має біле, світло-сіре або ясно-жовтувате забарвлення аж до чорного.

Чисті різновиди трепелу є інертними по відношенню до кислот, окрім плавикової. Їх використовують при виготовленні кислототривких фільтрів і інші виробів. Легка розчинність в лугах дозволяє застосовувати трепел в якості сировини для виробництва розчинного скла. Трепел використовують також для виготовлення азботрепельних і теплобетонних матеріалів.

Значна частина кремнезему міститься в трепелі в активному стані, завдяки чому він використовується в цементній промисловості як гідравлічна добавка і домішується до портландцементу для зв'язування вільного вапна, що виділяється при його твердінні, з метою збільшення довговічності бетонних споруд в морській воді.

За хімічним складом трепели не можна відрізнити від діатомітів і

халцедонів, і лише мікроскопічний аналіз дозволяє це зробити. Трепели зазвичай характеризуються незначною твердістю.

Діатоміт відноситься до осадових порід органічного походження і складається із скупчення кремнеземистих панцирів прісноводних і морських діатомітових водоростей. Початковим матеріалом для його утворення послужили спорові водорості, що живуть як в прісній, так і в солоній воді. Діатоміт має завжди порошковатий, борошнистий вид, колір його зазвичай світлий: білий, сірий і жовтуватий. У основній своїй масі він складається з водного кремнезему.

Перліт кремнеземна гірська порода вулканічного походження. Особливістю перліту є його скловидна будова, вміст в його складі невеликої кількості води і здатність спучуватися в процесі випалення; вогнетривкість 1320-1360 °С. Перліт широко застосовується в промисловості в якості плавня при виробництві художньої кераміки, санітарно-будівельних виробів, облицювальних і метлахських плиток, а також в якості одного з компонентів глазури. Крім того, перліт широко застосовується як сировина для отримання пористих керамічних заповнювачів.

Андезит - вивержена середня (за вмістом SiO_2) гірська порода, що утворилася із захололої магми. Колір андезиту сірий з різними відтінками. Основний мінералогічний склад представлений плагіоклазом і роговою обманкою і рідше - слюдою (біотитом) і авгітом.

У силікатній промисловості андезити застосовуються у виробництві різних кислототривких виробів і матеріалів, а в скляному виробництві для отримання виробів з темного скла, як, наприклад, пляшки для мінеральних вод, шампанського і т.п.

Діабаз відноситься до вивержених основних гірських порід, що вилилися на поверхню землі і застигли у вигляді лавових потоків, покривів і іншого виду покладів. Колір діабазу зазвичай темно-сірий, іноді сіро-зелений. Величина і форма зерен, що утворюють породу, залежать від

структури матеріалу. Середній хімічний склад діабазу наступний: SiO_2 49—50%; Al_2O_3 11—13%; Fe_2O_3 10—15%; FeO 5—9%; CaO 3—5%; MgO 2-3%; K_2O 3-4%.

У силікатній промисловості діабаз застосовується для виготовлення куль і футерувань, підшипників, кранів, клинів, труб, плитково-блокових виробів для футерування і складання різної хімічної апаратури.

Базальт є основною виливною гірською породою, яка найчастіше щільна, чорного, рідше сірувато-чорного кольору. Базальти складаються з плагіоклазу, зазвичай близького до лабрадору, авгіту і іноді оливину. У силікатній промисловості базальт застосовується для виготовлення кам'яного литва.

Туфи і траси утворилися з вулканічних попелів. Висока активність цих порід пов'язана з тим, що алюмосилікати знаходяться в них у вигляді метастабільного вулканічного скла. У керамічній промисловості вони застосовуються для виготовлення звичайної будівельної, теплоізоляційної цегли, черепиці, труб, глазури.

3.2 Алюмосилікатні і глиноземисті сировинні матеріали

Глинистою сировиною є тонкообломисті гірські породи, що складаються в основному з глинистих мінералів каолінітової, монтморилонітової, алофанової груп і групи гідрослюди (іллітів), що являються переходною частиною між каолінітом і гідрослюдою.

Характерною ознакою кристалічних решіток цих мінералів є шарувата будова: їх пакети складаються з двох або трьох шарів тетраедрів $[\text{SiO}_4]$ і октаедрів $[\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6]$. У середині шарів між іонами існує міцний іонний і ковалентний зв'язок; між іонами пакетів є слабкий зв'язок за рахунок залишкових сил. Особливості будови цих пакетів обумовлюють здатність цих мінералів розщеплюватися на тонкі частки, мимоволі диспергувати у воді,

набрякати, поглинаючи міжпакетний простір молекули води.

Каолінітова група мінералів - складається з накриту, диккіту, галуазиту, метагалуазиту. Каолініт - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ є одним з найпоширеніших глинистих мінералів і входить до складу багатьох глин. Теоретичний склад (масова концентрація в %): SiO_2 - 46,6; Al_2O_3 - 39,48; H_2O - 13,92. Каолініт є продуктом розпаду польових шпатів і слюди в результаті вивітрювання і дії природних вод, багатих CO_2 (каолінізація):



У природі каолініт знаходиться в дисперсному стані і має землистий колір, рідше він буває в щільному стані. Діаметр часток 1-3 мм. Каолініт майже не набрякає у воді і має малу адсорбційну здатність. Каолінітові глини м'які, пластичні, щільні, вогнетривкі, в основному мають біле забарвлення після випалення.

У накриту і диккіту хімічний склад каолініту відрізняються будовою кристалічної решітки.

Галуазит має формулу — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, у воді не набрякає. Метагалуазит є зневодненим галуазитом, що втратив воду при 50-100 °С. Група гідрослюди (іллїтів). Мінерали цієї групи є перехідними від гідрослюди до мінералів, з яких утворилися глини. До них відносяться гідромусковітові, гідробіютитові, монтморилонізовані мінерали. Іллїти - мінерали, що утворилися при розкладанні слюдяних сланців; у воді іллїти не набрякають.

Алофани — мінерали цієї групи переважно аморфні, гелеподібні. Мають вигляд скломас і порошоків. Характеризуються непостійним співвідношенням $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$, вмістом до 30-38 % води, здатністю до катіонного обміну. Монтморилонітова група включає ряд мінералів різного хімічного складу, подібних за структурою. Вони характеризуються здатністю до набрякання у присутності води. Монтморилоніт має в ідеальному випадку структурну формулу $\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. У воді набрякає і диспергує

внаслідок слабкого зв'язку між пакетами. Наявність надмірних зарядів кристалічної ґратки і висока дисперсність матеріалу обумовлює велику здатність його до катіонного обміну. Глиниста сировина використовується в основному в керамічній промисловості. Основними його видами є каоліни, глини і бентоніт, в який входять різні, розглянуті вище групи мінералів.

Каоліни це різновид глин, що характеризуються наявністю значної кількості часток менше 0,01 мм, що складаються майже виключно з мінералу каолініту, — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Каоліни зазвичай бувають світлими, до чисто білого кольору, мають досить ясно виражену кристалічну будову, порівняно малу пластичність; невідмучені, вони містять зазвичай домішки кварцу і польовошпатових гірських порід, тонкі на дотик.

Первинними називають каоліни, що утворилися на місці залягання. Такі каоліни містять значну кількість кварцу і часток материнської породи. Домішками в них є включення мусковіту, гідроокислів заліза, циркону, рутилу, ільменіту, магнетиту і т.п. Найбільш чисті каоліни утворюються в результаті вивітрювання пегматитів і гранітів.

За хімічним складом первинні каоліни відрізняються від каолініту головним чином підвищеним вмістом SiO_2 .

Вторинними називають каоліни, перенесені тим або іншим шляхом на місце залягання. Вони відрізняються від первинних деякою різноманітністю мінералогічного складу, великою кількістю домішок і тонкою дисперсністю. У обпаленому вигляді каоліни мають білий колір, іноді з кремовим, рожеватим або сіруватим відтінком, обумовленим домішками залізистих, титанових і інших включень. Вони відрізняються високою вогнетривкістю.

Каолін є основною сировиною для виробництва фарфорових і фаянсових виробів, санітарно-будівельної кераміки, облицювальних плиток і художніх керамічних виробів. Він застосовується також в паперовій, парфюмерній, гумовій, миловарній і інших галузях промисловості.

Первинні каоліни зазвичай застосовують у збагаченому вигляді,

вторинні використовуються незбагаченими. До основних родовищ первинного каоліну належать: Глуховецьке (Вінницька обл.), Присянівське (Дніпропетровська обл.). Серед родовищ вторинних каолінів необхідно відмітити Новоселецьке (біля ст. Звенигородка Черкаської обл.) і Полозьке (ст. Пологи Запорізької обл.) родовища.

Глини є тонкодисперсними осадовими гірськими породами, що складаються з гідроалюмосилікатів. При взаємодії з водою утворюють пластичну масу, що легко деформується, яка при висиханні здатна зберігати форму, а після випалення набуває каменеподібного стану.

Відмінною особливістю глин є їх висока пластичність, обумовлена шаруватою будовою кристалічних решіток глинистих мінералів, тобто усередині шарів між іонами існує міцний іонний і ковалентний зв'язок. Зв'язок між окремими пакетами, що утворюють шарувату будову глинистих мінералів, здійснюється за рахунок слабких залишкових сил між іонами пакетів. Особливість будови цих пакетів обумовлює здатність цих глинистих мінералів розщеплюватися на тонкі частки з розмірами менше 0,01 мм, мимоволі диспергувати у воді, набрякати за рахунок входження молекул води в міжшаровий простір.

Мінералогічний склад глин представлений переважно гідратами алюмосилікатів і кварцем.

Хімічний склад коливається в межах: SiO_2 - 45-80 %, Al_2O_3 - 10 – 40 %, H_2O - 3—15 %. У невеликих кількостях в глинах можуть бути присутні кальцій, магній, натрій, калій, залізо і інші, які входять як в структуру глинистих мінералів, так і до складу домішок глинистої породи - польових шпатів і слюди. При випаленні найважче вступають у взаємодію великокристалічні включення, тому вміст фракцій більше 0,2 мм не повинен перевищувати 10 %. Глини характеризуються наявністю часток менше 0,01 мм. До їх складу можуть входити різні глинисті мінерали, а у вигляді домішок кварц і інші різноманітні добавки.

Залежно від наявності глинистих мінералів у складі глин їх підрозділяють на сім груп:

- каолінітові;
- гідрослюдяні;
- монтморилонітові;
- гідрослюдисто - каолінітові;
- монтморилоніт – каолінітові;
- монтморилоніт - гідрослюдяні;
- полімінеральні, що містять три і більше мінералів.

Основними глиноутворюючими мінералами мономінеральних глин є каолініт і монотерміт. Зустрічаються домішки монтморилоніту, гідрослюди і інших глинистих мінералів. Механічні домішки відіграють роль плавнів і, в залежності від своєї хімічної природи і кількості, більш менш сильно знижують вогнетривкість глин.

Від каолінів вогнетривкі і тугоплавкі глини відрізняються більшою дисперсністю і менш ясно вираженою кристалічною будовою. Як правило, вони мають дуже високу пластичність. У природному стані можуть бути забарвлені в різноманітні кольори, але після випалення забарвлення вогнетривких глин стає білим, сіруватим або слабко-жовтим.

Каолінові і монотермітні глини є основною сировиною для виробництва вогнетривких виробів (вогнетривкі глини) і використовуються при виготовленні фарфорових, фаянсових виробів, санітарно-будівельних виробів, облицювальних і фасадних плиток. Глини, більш забруднені домішками (тугоплавкі), в основному застосовуються для виробництва кислототривкої цегли, фасадних плиток, плиток для підлог, керамічних труб. Колір черепка тугоплавких глин буває найрізноманітнішим (від білого до бурого і коричневого).

Основними родовищами вогнетривких і тугоплавких глин є Часов-Ярське (р. Часов-Яр Донецької обл.), Новорайське (м. Дружковка Донецької

обл.), Веселовське (Донецька обл.), Артемівське (м. Артемівськ Донецької обл.), Никифоровське (ст. Никифоровка Донецької обл.), Миколаївське (біля м. Слов'янська Донецької обл.).

Гідрослюдяні і інші полімінеральні глини, як правило, легкоплавкі. Мінералогічний і хімічний їх склад непостійний. Характерний високий вміст домішок кварцу, польового шпату, залістих і інших мінералів. Глини мають різноманітне забарвлення: часто зустрічаються червоні, бурі і жовті. Колір обпаленого черепка зазвичай темний: червоний, бурий або коричневий. Легкоплавкі глини використовують для виробництва виробів грубої кераміки - цегли, черепиці, стінних каменів, дренажних труб, керамічних заповнювачів та ін.

Монтморилонітові глини або бентоніти є глинистою породою, що складається в основному з мінералів монтморилоніту і бейделіту. В якості домішок зустрічаються: кварц, опал, польовий шпат, біотит, хлорит, піроксен та ін. Відмітні властивості бентоніту - дуже висока пластичність, адсорбційна здатність і схильність до набрякання. Бентоніт застосовується при виробництві фарфору і фаянсу. Введення до складу мас бентоніту різко підвищує їх пластичність, збільшує механічну міцність висушених виробів, знижує температуру випалення і підвищує просвічуваність фарфору. Висока адсорбційна здатність бентоніту обумовлює їх широке застосування в інших галузях промисловості з метою видалення домішок з жирів, нафтопродуктів і т.і.

Для кераміки найважливіша властивість глин - їх здатність до спікання. Вона залежить від кількості в глині мінералів-плавнів, її дисперсності і виду основного глинистого мінералу. Для звичайних тонкодисперсних глин, що містять 4-6 % плавнів, температурний інтервал інтенсивного спікання складає 100 – 150 °С. Особливо високі вимоги пред'являють до вогнетривких глин для будівельної, технічної кераміки і вогнетривких матеріалів. Вони складаються в основному з кремнезему і глинозему (не менше 26 %) і дуже

невеликої кількості плавнів - оксидів заліза, кальцію, магнію, лужних металів. Зі збільшенням вмісту Al_2O_3 і зменшенням вмісту плавнів вогнетривкість глин і виробів на їх основі підвищується.

Глинисті сланці - це щільні породи, утворені з глин в результаті поліморфізму. Вони відрізняються від глин більшою щільністю і твердістю, а також меншою пластичністю і набряканням.

Суглинки використовують для виробництва будівельної кераміки, а також у складі цементних сировинних шихт. Вони є осадовою глинисто-піщаною породою середньої пластичності, в якій вміст глинистих часток досягає 10-30 %.

Силіманіт - мінерал ромбічної сингонії, за своїм хімічним складом, що відповідає емпіричній формулі: $Al_2O_3 \cdot SiO_2$. У природі він звичайно зустрічається у вигляді безбарвних, жовтуватих або буроватих волокнистих або голчастих агрегатів і стеблоподібних скупчень, що утворюють включення в кварцах, гнейсах, гранулітах і слюдяних сланцях. В якості домішок слід зазначити передусім силікати заліза, кварц, лазурит, пірофіліт, мусковіт, іноді рутил і ільменіт. У його забарвленні переважає зеленуватий колір різних відтінків.

Якщо випалювати силіманіт, то при температурі близько 1545-1550 °C він переходить в муліт, який утворюється разом із склом, багатим кремнеземом і кристалітом, що вирізняється часто в цьому склі.

При цьому зменшується його щільність і збільшується об'єм. Ця обставина викликає необхідність піддавати його попередньому випаленню в тих випадках, коли виріб, що виробляється з нього, або використовується при температурах, що лежать вище температури перетворення його в муліт.

Польові шпати в керамічних масах відіграють роль плавня, а в скляних шихтах забезпечують підвищення механічної міцності і хімічної стійкості скла. Польовий шпат входить до складу багатьох вивержених гірських порід таких як граніт, гнейс, трахіт, сіеніт і т.п. За хімічним складом

вони є алюмосилікатами лужних металів і кальцію. Усі польові шпати можна розділити на чотири основні групи.

1. Калієві польові шпати, або ортоклази. Хімічна формула: $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Мають великокристалічну структуру. Не прозорі, мають характерний скляний або перламутровий блиск. Ортоклази можуть бути забарвлені в сірий, білуватий, жовтий і червоний кольори.

2. Натрієві польові шпати, або альбіти. Хімічна формула: $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Кристали альбіту схожі з кристалами ортоклазу, але є дрібнокристалічними. Ортоклази і альбіт зустрічається у вигляді дрібнозернистих мас. Альбіт прозоріший, ніж ортоклаз, в тонких шарах просвічує; має скляний блиск. Колір альбітів буває білий, сірий, злегка блакитнуватий, зеленуватий і червонуватий.

3. Кальцієві польові шпати, або анортити. Хімічна формула: $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Анортити утворюють майже такі ж кристали (завжди мілкі) і кристалічні маси, як ортоклази і альбіти. Блиск анортитів скляний або перламутровий. Анортити можуть бути забарвлені у білий, сірий, жовтуватий і блакитнуватий кольори.

4. Вапняно-натрієві польові шпати, або плагіоклази. До плагіоклазів відносяться польові шпати, що є сумішшю альбіту і анортиту.

Плагіоклази відрізняються від ортоклазів пластичною будовою. Вона легко виявляється не лише під мікроскопом, а також спостерігається у вигляді паралельної штрихової на свіжих площинах зламу простим оком або під лупою.

За хімічним складом плагіоклази представляють суміш мінералів, основними з яких є альбіт і анортит. Усі проміжні ізоморфні суміші того і іншого зустрічаються в різних пропорціях.

У природі дуже рідкісні польові шпати, що точно відповідають тому або іншому класу. Усі польові шпати - порівняно тверді мінерали (за шкалою Маосса складає 6 одиниць). Польові шпати досить широко поширені але

промислові запаси його дуже обмежені і досить швидко виснажуються. Тому з кожним роком все гостріше ставиться питання про польовошпатову сировинну базу і знаходження заміників. Усі польові шпати з домішкою кварцу більше 5% фактично є сумішшю польового шпату і пегматиту, і чим вміст SiO_2 ближче до 25%, тим більше наближається такий польовий шпат до пегматиту.

Застосування польового шпату в силікатній промисловості ґрунтується на здатності його плавитися вже при 1200 °С і діяти на інші матеріали шихти або маси подібно до плавню або флюсу. Найголовнішим споживачем польового шпату є керамічна промисловість, де він вживається в якості плавня при виробництві фарфору, фаянсу, кислототривких і санітарно-будівельних виробів, метлахських і облицювальних плиток, каналізаційних труб і глазури.

Польовий шпат зазвичай містить домішку кварцу, слюду і окисли заліза. Шкідливі для керамічних виробів і глазури, слюда і оксид заліза. Під час подрібнення домішка слюди утворює не закруглені зерна, а плоскі лусочки, найбільш великі з яких повинні бути видалені проціджуванням водної суспензії меленого матеріалу через сита. При попаданні їх в керамічну масу вони призводять до неоднорідності суміші і появи на виробі браку у вигляді забарвлених точок, що називаються "мушки".

Для фарфорового виробництва особливо шкідливою є домішка оксиду заліза, вміст якого не повинен перевищувати 0,1 - 0,2 %. Шкідливі також сполуки заліза, що не входять в твердий розчин польовошпатових мінералів, а що містяться у вигляді окремих включень різних мінералів, що призводять до появи мушки, виплавки і іншого виду браку. Видаляють домішки заліза після грубого помелу матеріалів у валках дробарках, конічних млинах і з їх водної суспензії при приготуванні шлікера.

Польовий шпат застосовується і в скляному виробництві. В цьому випадку з ним до складу різних спеціальних сортів стекол вводиться

глинозем. В якості заміників польового шпату використовують пегматит, граніт, нефелін, нефеліновий сіеніт, а також окремі види вивержених гірських порід, наприклад, перліт.

Пегматити складаються з польового шпату з пророслими кристалами кварцу. Максимальна кількість його в промисловому пегматиті складає 30 %. Пегматити зустрічаються головним чином в кислих гірських породах гранітного типу і значно рідше - в основних. У силікатній промисловості пегматити використовуються при виробництві фарфору і фаянсу.

Гранітом називається вивержена глибинна гірська порода наступного мінералогічного складу : кварцу - від 20 до 40%, ортоклазу - від 40 до 60%, слюди або рогової обманки (рідко - авгіту) - від 5 до 20%. Структура гранітів переважно кристалічна, інакше - гранітна і в деяких випадках порфіровидна. Колір гранітів визначається кольором головної його складової частини - ортоклазу. Залежно від забарвлення останнього колір граніту буває від сірого до чорного, жовтуватого і червонуватого до червоного. Хімічний склад граніту коливається в порівняно широких межах. Межа міцності при стискуванні дорівнює 45 - 300 МПа. У силікатній промисловості граніти використовуються при виробництві керамічних виробів.

Нефелін в природі зустрічається досить часто. Він зазвичай білого або сірого кольору, напівпрозорий, блиск його скляний. Зустрічається в вивержених породах, багатих натрієм і бідних кремнеземом. Нефелін дуже нестійкий мінерал: він легко розкладається навіть на холоді в слабких мінеральних кислотах. Хімічна формула нефеліну : $\text{Na}(\text{AlSiO}_4)$. В якості домішок, супроводжуючих зазвичай нефелін, містяться завжди окисли заліза, сполуки кальцію, магнію та ін., температура плавлення близько 1200 °С. В силікатній промисловості нефелін використовується в скляному, і фарфоровому і фаянсовому виробництвах.

Нефелінові сіеніти відносяться до гірських порід лужного ряду. У мінералогічному відношенні вони є сумішшю нефелінів і різних польових

шпатів: ортоклазів, альбітів і анортитів. У нефелінових сієнітах зустрічаються також домішки рогової обманки і деяких інших мінералів. Мінералогічний склад нефелінових сієнітів значно міняється, залежно від чого розрізняють цілий ряд різновидів нефелінових сієнітів: хібініт, міаскіт, фоноліт, мариуполіт і багато інших. Нефелінові сієніти в силікатній промисловості використовують для тих же цілей, що і нефелін, тобто у якості заміників польового шпату.

У більшості випадків польовошпатові породи, як вказувалося вище, містять велику кількість домішок. Наявність домішок погіршує якість сировини. Кондиційна польовошпатові сировина практично отримується в основному в результаті збагачення. Збагачення польовошпатової сировини забезпечує видалення шкідливих мінеральних домішок (біотит, мусковіт, турмаліни, карбонати та ін.); виділення кварцу і, у разі потреби, розділення польових шпатів на калієві і натрієві різновиди.

Боксити є головним сировинним матеріалом при отримання глиноземистого цементу, а також використовується як добавка, що коригує, в портландцементні сировинні шихти. Складаються боксити в основному з гідроксиду алюмінію. Вміст алюмінію в перерахунку на Al_2O_3 у бокситах, що використовуються в силікатній технології, складає 30-49 %. Найбільш поширеними домішками є SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO . Регламентується вміст SO_3 - не більше 0,5 %.

3.3 Карбонатні сировинні матеріали

Кальцит або **вапняний шпат** мінерал, що має великі кристали. Хімічна формула його $CaCO_3$. Кальцит широко поширений в природі. Зустрічається в суцільних масах різноманітного складу - зернистих або щільних, у вигляді натікань, які називаються сталактитами і сталагмітами, у вигляді виділень в тріщинах і порожнечах і т.п. У чистому вигляді кальцит

прозорий і може просвічуватися, але домішки надають йому сіруватий, білий колір і можуть забарвлювати його у світлі відтінки: блакитний, жовтий, бурий і інші. При розгляданні через прозорі шматки вапняного шпату предмети завдяки сильному двопроменнезаломленні ясно подвоюються.

Іноді зустрічається хімічно чистий кальцит. Але частіше він містить ізоморфні домішки, в невеликій кількості що відповідають вуглекислим сполукам Mg, Fe і Mn. В якості механічних домішок в кальциті є присутніми кварцовий пісок, глина та ін. Він легко розчиняється в розбавленій HCl (навіть на холоді). Найголовніші кальцитовмісні гірські породи:

1. Окристалізований вапняний шпат - зустрічається в ясно утворених кристалах. Сюди відноситься і прозорий ісландський шпат.

2. Зернистий вапняк - є масою, що складається з окремих численних неправильних зерен вапняного шпату. При невеликій величині зерна виходять різновиди, що називаються мрамором (вапняк, що метаморфізує).

3. Щільний вапняк - найбільш поширений різновид - однорідний, приховано-кристалічної будови, завжди містить механічні домішки, кількість яких часто буває значною.

4. Вапняний туф - кавернозний і ніздрюватий пористий вапняк, що осідає з джерельних вод, багатих розчиненим двовуглекислим вапном.

5. Оолітовий і пізолітовий вапняк - складається із скупчення концентричних скорлупуваних кульок кальциту.

Арагоніт - мінерал по хімічному складу такий же як і кальцит. Арагоніт у вигляді ізоморфних домішок зазвичай містить Sr, Fe і Mn. Буває безбарвним або жовтого кольору, білого, блакитнуватою, сірого і інших неяскравих кольорів із скляним блиском.

Арагоніт поширений значно менше, ніж кальцит. Зустрічається він у вигляді кристалів, щільних мас, натікань, і т.п. У великих масах не зустрічається. Але у вигляді окремих кристалів, кристалічних груп,

заповнення порожнеч, невеликих скупчень і т. д. арагоніт зустрічається досить часто.

Арагоніт є поліморфною модифікацією кальциту, набагато менш стійкою, ніж кальцит. При нагріванні до 300 °С він перетворюється на кальцит. У природних умовах арагоніт поступово переходить в кальцит без нагрівання.

Мармур - метаморфічна порода, що складається суцільно з дрібнокристалічних зерен кальциту, в деяких випадках з домішкою вуглекислого магнію. Колір мраморів дуже різноманітний. Абсолютно чистий мармур - білий; домішки сполук марганцю і заліза надають йому червоного, рожевого і коричневого відтінків, а вуглисті речовини - чорного, сірого і т.д. При нерівномірному розподілі домішок виходить мармур різних кольорів і візерунків.

Крейда - осадова мікрозерниста, слабкозцементована і рихла порода, що складається з найдрібніших скелетних частин і панцирів простих організмів.

За хімічним складом крейда відповідає формулі CaCO_3 . Крейду використовують в скляному виробництві для виготовлення різних видів скла. Це одна з головних складових частин скляної шихти, основна сировина для виробництва вапна, портландцементу, глиноземистого цементу. Нерідко крейду застосовують у виробництві в'язучих речовин для отримання портландцементу, глиноземистого цементу, а також для отримання вапна і, нарешті, його використовують в керамічній промисловості в якості плавня.

Вапняк є щільною осадовою гірською породою, головною складовою частиною якої є CaCO_3 . До складу вапняків можуть входити: MgO , FeO , MnO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O , S , P_2O_5 , SO_3 і деякі інші домішки. За кольором вапняк буває жовтим, білим і сірим.

Вапняки, забруднені глиною, носять назву, глинистих. У природі можна спостерігати цілу гаму порід, що є послідовними переходами від стовідсоткового кальциту до стовідсоткової глини.

Крім того, кальцит і глина можуть збагачуватися вуглекислим магнієм, причому при вмісті вуглекислого магнію, що поступово підвищується, вони переходять в магнезит. Усі ті численні породи, які виходять в природі шляхом змішування вуглекислого кальцію, вуглекислого магнію і глини, можуть бути об'єднані в одну загальну групу під найменуванням: вапняно - глинисто - магнезіальні породи, що складаються з вапняку, доломіту, магнезиту, глини і мергелю.

У силікатній промисловості вапняки використовуються для виготовлення різних видів скла як одна з основних частин переважної більшості скляних шихт; у виробництві в'язучих речовин - для отримання паленого вапна (кипілки) і при виготовленні різних цементів. Для скляного виробництва хорошим вапняком вважається такий, в якому міститься мінімум оксидів заліза і максимум CaCO_3 , а практично у кожному конкретному випадку вимоги до вапняку обумовлюються видом скловиробів, що виготовляються.

Доломіт - мінерал, за своїм хімічним складом відповідає формулі $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ або $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$.

У природі він знаходиться не в чистому вигляді, а містить домішки, головним чином у вигляді SiO_2 , Fe_2O_3 та Al_2O_3 . Вміст CaCO_3 і MgCO_3 в ньому непостійний і коливається в широких межах. Необхідно розрізнити власне доломіт і доломітові породи - суміші кальциту з доломітом.

Доломіти застосовують у виробництві в'язучих речовин для виготовлення доломітового цементу і для отримання цементу Сореля; у виробництві вогнетривів - для виготовлення вогнетривких виробів (цегли) і матеріалів (доломітовий порошок); у скляному виробництві

(алюмомагнезіальна шихта) при отриманні віконного скла; в якості одного з компонентів фаянсових, напівфарфорових і фарфорових мас і глазури.

Магнезит - широко поширений в природі мінерал. За хімічним складом він відповідає формулі $MgCO_3$. Магнезит в природі зустрічається головним чином у вигляді двох своїх основних різновидів - аморфний (щільний), що має вид фарфорової маси, від білого до сіро-бурого кольору, і кристалічний, схожий на вигляд на крупнозернистий мрамур, частіше - білого або жовтуватого кольору, іноді бурого. Кристалічний магнезит утворюється головним чином при вивітрюванні силікатів магнію (змійовиків, оливінів і т.п.). Він зазвичай містить невелику кількість домішок заліза, марганцю і кальцію.

Аморфний магнезит є дуже чистим різновидом магнезиту, що майже вільний від домішок заліза, але майже завжди містить кремнезем. Магнезит розчинний в мінеральних кислотах тільки в подрібненому вигляді (порошок) і при нагріванні. Кристалічний магнезит застосовується для виготовлення вогнетривких виробів і матеріалів (магнезитова цегла, піромагнезит або металургійний порошок) і аморфний - для отримання магнезійних цементів (цемент Сореля). Роль сторонніх оксидів, що присутні в магнезиті, дуже важлива. Зі збільшенням змісту CaO температура плавлення MgO знижується. Особливе значення надається вмісту Fe_2O_3 , кількість якого в магнезиті, придатному для виготовлення вогнетривких виробів, не повинно бути більше 2-4 %. Бідний залізом магнезит плавиться при $1700\text{ }^{\circ}C$, а при вмісті Fe_2O_3 у кількості 2 % температура плавлення падає до $1400\text{ }^{\circ}C$.

Роль усіх домішок і головним чином оксиду заліза полягає в шлакуючій дії, сприяючій утворенню залізомагнезіального скла при високих температурах (близько $1500\text{ }^{\circ}C$), з якого надалі викристалізовується периклаз (MgO), що забезпечує стійкість при високих температурах.

Мергель є гомогенною сумішшю кальциту, іноді доломіту, глини і тонкого кварцового піску. Утворюється в результаті відкладення карбонатів і

глинистих порід. Це перехідна гірська порода від вапняків до глин; вона є природною сумішшю з 20-50 % глинисто-піщаних речовин і 50-80 % найдрібніших часток вуглекислого кальцію.

За хімічним складом мергелі дуже різноманітні. Є різновиди, що складаються з мілкозернистого кальциту, в масі якого нерівномірно розподілена глиниста порода. У інших різновидах основною є глиниста порода з дрібними зернами кальциту, кварцу, польового шпату та ін. Залежно від вмісту CaCO_3 , і глинисто-піщаної речовини мергелі підрозділяють на піщані, глинисті і вапняні.

Найбільш цінна сировина - вапняний мергель, що містить приблизно 75-80 % CaCO_3 і 20-25 % глини. Є ще мергелистий вапняк (90-95 % CaCO_3), мергель (40-75 % CaCO_3); глинистий мергель і мергелиста глина. Мергель є одним з основних видів сировини для виробництва портландцементу.

3.4 Сульфатна сировина

Гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ є мінералом моноклінної сингонії. Кристали гіпсу у більшості випадків мають ромбічну форму. Колір гіпсу білий. Характерною його особливістю є низька твердість. До температури 37-38 °C гіпс добре розчиняється у воді. При підвищенні температури розчинність його падає за рахунок утворення напівгідрату ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$). При температурі 120 – 140 °C гіпс повністю переходить в напівгідрат (алебастр).

Він є головною сировиною для виробництва гіпсових в'язучих, а також використовується як добавка до цементу. Застосовується природний двоводний гіпс (гіпсовий камінь). Гіпсовий камінь досить поширений в природі. Він містить домішки вапняку, доломіту, глинистих речовин.

Для виробництва в'язучих матеріалів гіпсовий камінь повинен містити $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 1 сорт – не менше 95 %; 2 сорт – 90 %; 3 сорт – 80 %; 4 сорт – 70 %.

Ангідрит CaSO_4 є білим мінералом ромбічної сингонії. Кристали ангідриту мають таблетчасту або призматичну форму. Твердість його дещо вища за гіпс. У присутності води ангідрит поступово переходить в гіпс, збільшуючись в об'ємі приблизно на 30 %. У природі ангідрит зустрічається в осадових породах. Цей мінерал відрізняється від гіпсу відсутністю води. Ангідрит використовується головним чином в цементній промисловості.

Сульфат натрію в природі зустрічається у вигляді мінералів тенардита Na_2SO_4 і глауберової солі ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Джерелом цих порід є солоні озера. Використовують в скляному виробництві і для виготовлення рідкого скла.

3.5 Техногенна сировина

Техногенною сировиною називають побічні продукти, що утворилися в результаті діяльності різних галузей промисловості. Вони використовуються у складі скляних, керамічних і цементних сировинних мас, а також як добавка до в'язучих матеріалів.

Найбільш широке застосування отримали шлаки і золи металургійної, хімічної, теплоенергетичної промисловості. Вони є продуктами фізико-хімічної взаємодії при високій температурі компонентів палива, руди і плавня і газового середовища.

Доменні шлаки утворюються при повному расплавленні початкових компонентів шихти руди і коксу у відновлюваному середовищі. Вихід доменних шлаків складає 40-60 % маси чавуну.

Склад доменних шлаків характеризується двома показниками: модулем основності M_0 , тобто відношенням $(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ %, і модулем активності $M_a - \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Залежно від величини M_0 шлаки підрозділяються на основні ($M_0 > 1$) і кислі ($M_0 > 2$). Сумарний вміст вказаних оксидів в шлаку складає близько 95 %.

У складі доменних шлаків містяться також закисні сполуки заліза та марганцю і сульфідна сірка. Розплави доменних шлаків, як правило,

піддають грануляції, тобто різкому охолодженню у воді, повітрям або парою. Гранульовані шлаки мають переважно скловидну структуру, яка і визначає в основному гідратаційну активність шлаків, тобто їх здатність гідратуватися і тверднути у присутності різних речовин - вапна, портландцементного клінкеру і т. д.

Доменні шлаки широко застосовуються в промисловості будівельних матеріалів, головним чином при виготовленні в'язучих матеріалів: шлакопортландцементу, вапняно-шлакового, гіпсошлакового цементів.

Шлаки сталеплавильного виробництва. Шлаки мартенівської плавки сталі утворюються в результаті окислення домішок металевої частини шихти - кремнію, вуглецю, сірки, фосфору і сполук, що утворилися при розчиненні плавня.

У зв'язку з особливостями технології виплавки сталі, яка характеризується взаємодією розплаву з твердими фазами, мартенівські шлаки мають неоднорідний хімічний склад. У складі шлаків міститься 30-35 % закисних сполук магнію, заліза, марганцю, а також магнезіофериту, 15-30 % кремнезему, 3-10 % глинозему. Модуль основності шлаків складає 1,2-2,4, а модуль активності коливається в межах від 0,06 до 0,33.

Основні сталеплавильні шлаки можуть використовуватися у виробництві в'язучих речовин: з гранульованих шлаків можуть бути отримані також високоміцний щебінь і пісок.

Шлаки кольорової металургії виходять при відновлюваній плавці нікелю, міді, свинцю, цинку і деяких інших металів з сульфідних руд цих металів. Шлаки кольорової металургії містять від 15 до 48 % FeO, іноді з домішкою Fe₂O₃. У окремих випадках до їх складу входить до 10,5 % MgO, до 17 % Al₂O₃ і до 23 % CaO. Більшість шлаків піддаються грануляції, внаслідок чого виникає скловидна структура. Ці шлаки є великою потенційною сировинною базою для виробництва будівельних матеріалів.

Шлаки хімічної промисловості утворюються при електротермічній

переробці фосфоритів і апатитів на фосфор при температурі 1450-1550 °С. Шлаковий силікатний розплав піддається грануляції.

Шлаки фосфорного виробництва характеризуються перевагою CaO і SiO₂, загальний вміст яких досягає близько 90 %. За своїм складом вони відносяться до основних шлаків.

Паливні шлаки і золи утворюються при спалюванні палива в окислювальному середовищі при температурі близько 1400-1600 °С. Термічна дію на неорганічну (мінеральну) частину палива, що складається із суміші глинистих або мергелистих речовин з піском та іншими мінералами, що містять сполуки заліза, алюмінію, кальцію, магнію і інших оксидів, приводить до утворення твердого конгломерату різних сполук. Ці конгломерати виділяються у формі пилеподібної маси-золи. Дрібні і легкі частки золи з поточною поверхнею 1500-3000 см²/г, що містяться в кількості близько 90 %, виносяться з топки димовими газами, а більші - осідають на під топки і сплавляються в кускові шлаки.

За хімічним складом зола складається на 85-90 % з оксидів кремнію, алюмінію, заліза (окису і закису), кальцію і магнію. Золи кам'яного і бурого вугілля, антрациту і торфу, як правило, є кислими. Ці золи не містять вільного окислу кальцію, а загальна кількість CaO в них не перевищує 10-12 %. У складі основних зол, які утворюються при спалюванні сланців і деякого вугілля, міститься 25-60 % CaO, причому до 10-15 % його знаходиться у вільному вигляді.

Золи широко застосовуються у виробництві будівельних матеріалів: в якості активної мінеральної добавки до цементу, при виготовленні виробів з щільного і комірчастого бетонів автоклавного тверднення, для виробництва пористих заповнювачів і т.п. Золи можуть бути використані також для приготування місцевих в'язучих і в якості пластифікуючої добавки до бетонної суміші.

4 Теоретичні основи технології штучних силікатних матеріалів

Шлях від природної речовини до сучасного матеріалу складний. Сьогодні відома велика кількість неорганічних штучних силікатних матеріалів, таких як цемент, бетон, шлакобетон, кераміка, скло, покриття у вигляді емалей і глазури, без якої навряд чи можна уявити собі наше повсякденне життя. Масштаби виробництва силікатних матеріалів постійно збільшуються. Загальними властивостями для усіх силікатних матеріалів є висока механічна міцність, вогнестійкість, термостійкість, хімічна і корозійна стійкість. Зміну хіміко-мінералогічного складу і умов термічної обробки дозволяють отримувати матеріали з властивостями, що істотно відрізняються, і призначені для різних областей застосування.

Проте при усьому різноманітті складів і властивостей силікатні матеріали можуть бути розділені на три великі групи: кераміка, скло і мінеральні в'язучі речовини.

Технологічні схеми отримання силікатних матеріалів мають загальні операції, такі як підготовка вихідних матеріалів, їх подрібнення і змішування для отримання сировинних сумішей. Технологічні схеми отримання кераміки, скла і в'язучих матеріалів представлені на рис. 11.

В'язучі матеріали	Кераміка	Скло
Підготовка вихідних компонентів	Підготовка вихідних компонентів	Підготовка вихідних компонентів
Подрібнення: грубе (дроблене) тонке (помел)	Подрібнення: грубе (дроблене) тонке (помел)	Подрібнення: грубе (дроблене) тонке (помел)
Змішування і гомогенізація	Змішування і гомогенізація	Змішування і гомогенізація
Теплова обробка (випал до спікання)	Формування напівфабрикатів	Теплова обробка (плавлення скломаси)
Охолодження	Видалення тимчасової зв'язки (сушіння)	Охолодження
Помел	Теплова обробка (випал до спікання)	Формування
	Охолодження	Теплова обробка (випал, закалювання, ситалізація)
	Додаткова обробка виробів	Додаткова обробка виробів

Рис. 11. Технологічні схеми отримання силікатних матеріалів

4.1. Підготовка сировинних матеріалів

Підготовку сировинних матеріалів проводять з метою забезпечення для кожного компонента заданого хіміко-мінералогічного складу, необхідного ступеня чистоти, а також фізичного стану і вологості, що потрібні для подальшої переробки. Процес підготовки сировинних матеріалів включає наступні етапи:

- збагачення, яке зводиться до промивання водою, флотацію, сортування, магнітну і ситову сепарацію, хімічне очищення і інші способи видалення шкідливих домішок;
- сушку сировини до вологості, необхідної для подальшого подрібнення.

Спосіб підготовки сировинних матеріалів визначається тим, до якого виду вони відносяться і вимоги, які пред'являються до сировини. На підприємства силікатної промисловості сировина поступає на склад безпосередньо з кар'єру. Тверді види сировини необхідно спочатку подрібнити. Бажано це проводити в кар'єрі, і на завод подавати вже подрібнені матеріали.

Попередня підготовка сировини важлива для скляних заводів, оскільки пред'являються високі вимоги до якості вихідних матеріалів. Пісок, доломіт, вапняк, крейда на завод зазвичай поступають в необробленому вигляді і вимагають спеціальної підготовки.

Підготовка піску, включає збагачення, сушку і просіювання. При збагаченні знижується вміст оксидів заліза і інших фарбувальних оксидів, покращується зерновий склад і підвищується однорідність.

4.2 Подрібнення вихідних компонентів

Подрібнення початкових компонентів здійснюється з метою отримання однорідної суміші необхідного гранулометричного складу і підготовки компонентів до хімічної взаємодії при подальшій тепловій обробці.

Ефективність подрібнення характеризують ступенем подрібнення (i), який є відношенням діаметру найбільших шматків, що поступають на подрібнення (D), до діаметру найбільших шматків, що пройшли подрібнення (d): $i = D/d$.

Подрібнення матеріалів є енергоємним процесом. Для підвищення ефективності процесу важливе значення має вибір схеми подрібнення і конкретного виду подрібнювача.

Доцільно процес подрібнення проводити в дві стадії. Спочатку робити дроблення до таких розмірів при яких їх помел супроводжуватиметься найменшими витратами енергії. Чим вищий ступінь подрібнення, чим менший розмір часток, тим більша робота подрібнення і, відповідно, витрата енергії. Енерговитрати на помел приблизно в 15-20 разів вищі, ніж на дроблення. Це пояснюється, по-перше, "зміцненням" часток по мірі зменшення їх розміру, оскільки пропорційно зменшується кількість дефектів кристалічної решітки, по-друге, "гальмівною" дією переподрібненого матеріалу.

На процес подрібнення впливає первинний розмір і твердість сировинного матеріалу. При подрібненні твердих великогабаритних порід роблять грубе і тонке подрібнення, а для м'яких порід досить тільки однієї стадії. Подрібнення – це руйнування твердого тіла під дією зовнішнього механічного навантаження. Воно може робитися декількома методами роздавлюванням, розколюванням, ударом, зламом і стиранням, що представлені на рисунку 12.

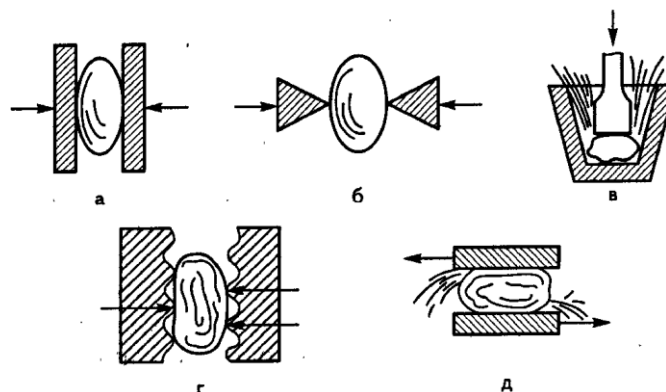


Рис. 12. Способи подрібнення: а - роздавлювання; б - розколювання;
в - удар; г - злам; д - стирання

Роздавлювання матеріалу настає після переходу напруги за межу міцності на стискання. Розколювання шматків відбувається в результаті їх розклинювання і подальшого розриву внаслідок виникнення в них напруги розтягування. Ударне подрібнення – це результат дії динамічних навантажень з виникненням в матеріалі стискуючої, розтягуючої, вигинаючої і напруги зсуву. Злам шматка відбувається в результаті його вигину. При стиранні зовнішні шари шматка піддаються деформації зрушення і поступово зрізуються ковзаючими робочими поверхнями подрібнювача внаслідок переходу дотичної напруги за межу міцності. Залежно від фізико-механічних властивостей матеріалів вибирають наступні способи подрібнення, які представлені в таблиці 3.

Таблиця 3 - Вибір способу подрібнення

Матеріал	Спосіб подрібнення
Міцний і крихкий	Роздавлювання, удар, злам
Міцний і в'язкий	Роздавлювання, стирання
Крихкий середньої міцності	Удар, розколювання, стирання
В'язкий середньої міцності	Стирання, удар, розколювання

Подрібнення матеріалів є енергоємним процесом. Спочатку шматки сировини розміром до 1000 мм необхідно подрібнити. Після подрібнення продукт не повинен містити фракцій з розміром більше 25 мм. Для економічної роботи млинів рекомендується завантажувати їх матеріалом крупністю 8-10 мм. Для кожного типу млинів існує оптимальна величина дроблення, при якій сумарна вартість дроблення і помелу мінімальна. Тип дробарок і схему дроблення вибирають відповідно до властивостей подрібнюваних матеріалів і необхідної величини подрібнення. Принципові схеми дробарок представлені на рис 13.

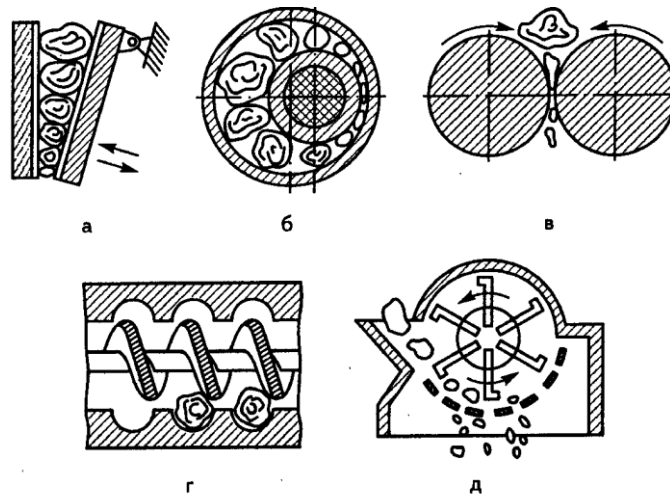


Рис. 13. Принципові схеми дробарок: а – щокова; б – конусна;
в – валкова; г – шнекова; д – молоткова

У **щоккових дробарках** матеріал подрібнюється роздавлюванням, розколюванням і частковим стиранням між щоками при їх періодичному зближенні. Для первинного дроблення використовують потужні щічні дробарки розміром 2100 x 1500 мм продуктивністю 500 т/год. і конусні дробарки продуктивністю 1000 т/год., приймаючі шматки матеріалу розміром до 1000 мм. Вторинне дроблення здійснюють на двох роторних молоткастих дробарках продуктивністю 500 т/год. з видачею матеріалу розміром до 20 мм.

Конусні дробарки стирають матеріал роздавлюванням в основному за рахунок зламу між двома зрізаними конусами, з яких зовнішній нерухомий, а внутрішній обертається ексцентрично по відношенню до зовнішнього конуса.

Валкові дробарки роздавлюють і стирають непластичні матеріали, що обертаються один назустріч одному з різною швидкістю валянням. При цьому залежно від властивостей матеріалу валяння буває гладким, рифленим і зубчастим.

У **молоткастих дробарках** матеріал подрібнюється ударом молотків, а також стиранням. Для дроблення пластичних і в'язких матеріалів

використовують молоткасті дробарки, що самоочищаються, і валки. Якщо необхідна ступінь подрібнення твердого кускового матеріалу при одноразовому дробленні не досягається, то застосовують дво- і триступінчаті схеми.

Щічні дробарки прості і надійні. Конусні дробарки складніші і вимагають великих капітальних витрат при установці, мають високу продуктивність. Молоткасті дробарки відрізняються високим ступенем подрібнення ($i=20$), невеликою масою і габаритами, простотою конструкції і обслуговування. Зубчасті валкові дробарки придатні для роботи з м'якими і вологими матеріалами, при цьому вони не замазуються ними на відміну від інших типів дробарок.

Для подрібнення глин середньої пластичності застосовують дірчасті вальці: глина роздавлюється, стирається і продавлюється через отвори у внутрішню порожнину вальців, звідки поступає в розвантажувальну тічку. Вибір схеми дроблення визначається властивостями матеріалу, що переробляється.

В процесі подрібнення з матеріалу треба виділити шматки менші того розміру, до якого робиться подрібнення для того, щоб не подрібнювати нічого зайвого.

Для подрібнення пластичних налипаючих порід зі вмістом вологи до 25–30 % застосовують спеціальні дробарки-сушарки.

4.3 Помел сировинних матеріалів

Помел може бути сухим і здійснюватися у водному середовищі. Вибір способу помелу визначається видом сировини і методом отримання готових виробів. На рис.14 представлені різні типи облаштувань тонкого подрібнення.

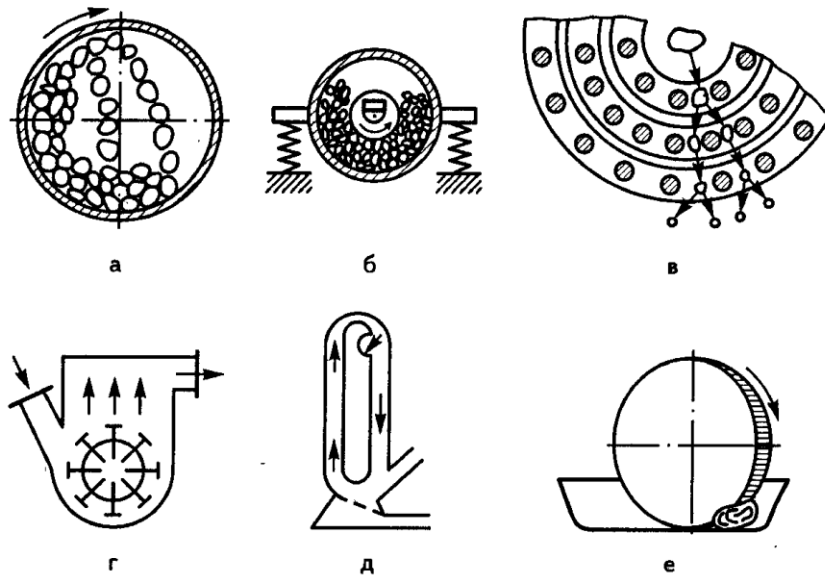


Рис.14. Принципові схеми млинів: а – шаровий; б – вібраційний;
в – дезінтегратор; г – аеробільний; д – струйний; е – бігуни

Сухий спосіб подрібнення застосовується:

- якщо сировинна суміш є сухим порошком, наприклад скляні, керамічні, цементні шихти;
- якщо потрібно подрібнити продукти випалення, наприклад цементний клінкер, вапно, шамот і інші.

У силікатній промисловості використовується природна сировина різної вологості. У кожному конкретному випадку вирішується питання про доцільність сушки її окремо або спільно з подрібненням. Апарати сумісного помелу і сушки можуть використовуватися, якщо вологість сировини не перевищує 10 %. При більш високій вологості потрібна попередня сушка сировини.

Сухий помел утруднюється процесом агломерації часток через питомий ріст поверхні порошку і збільшення його поверхневої енергії.

Для інтенсифікації процесу помелу необхідно здійснювати наступні заходи:

- Проводити вентиляцію млинового простору повітрям. Великі об'єми холодного повітря охолоджують футеровку корпусу, тіл, що мелються, і сам матеріал. Крім того, повітряний потік, проходячи через млин, захоплює найдрібніші частки, які відділяються в пилоочисних пристроях. Завдяки цьому підвищується ефективність помелу і запобігається агломерація дрібних часток. Продуктивність млину підвищується на 20-25 %, зменшується пиловиділення, покращуються санітарно-гігієнічні умови праці персоналу.

- Вводити в млин поверхнево-активні речовини (ПАР). Особливо це рекомендується при подрібненні щільних та матеріалів, що важко розмелюються. Проникаючи в мікротріщини матеріалу ПАР створюють розклинюючу напругу в них. Це призводить до збільшення продуктивності млина на 20-30 % з відповідним зниженням питомої витрати електроенергії.

- Робити подрібнення матеріалів у водному середовищі. Це збільшує ефективність помелу на 15 – 20 % і повністю усувається агломерація часток.

Особливо це ефективно для м'яких порід, таких як крейда і глина.

Диспергація крейди і глини у водному середовищі пояснюється механічним руйнуванням конгломератів природних тонкодисперсних часток, розклинюючою дією плівок води, проникаючої в пори породи, фізико-хімічними процесами, пов'язаними з наявністю зарядів на частках глини.

Для "розпуску" глин використовують бовтанки, що являють собою бетонний резервуар діаметром 5-12 м і глибиною 2-6 м. У центрі на фундаменті встановлений вертикальний вал, в хрестовині якого підвішені сталеві борони з зубами, що знімаються. Борони при обертанні розбивають шматки породи і інтенсивно перемішують їх з водою, що поступає у бовтанку. Процес розмучування супроводжується частковим збагаченням сировини, оскільки з нього виділяються кам'яністі щільні включення, які періодично видаляються з бовтанки. Цей агрегат застосовується і для

приготування портландцементного сировинного шламу при виробництві цементу за мокрим способом.

Основний недолік бовтанок в тому, що вони вимагають значних виробничих площ і не забезпечують повного подрібнення матеріалів. Ефективнішим і менш громіздким апаратом для подрібнення м'яких матеріалів є роторні млини або млини - мішалки. Їх робота ґрунтується на тому, що в горизонтальному металевому барабані обертається із швидкістю 300–400 об/хв. швидкохідний ротор з білами. Шматки матеріалу, знаходячись у воді, піддаються інтенсивному перемішуванню, подрібнюючись при зіткненні і взаємному терті, а також при ударі об металеву поверхню корпусу і білів ротора.

Кульовий млин найбільш поширений агрегат для тонкого і надтонкого помелу представлений на (рис.15).

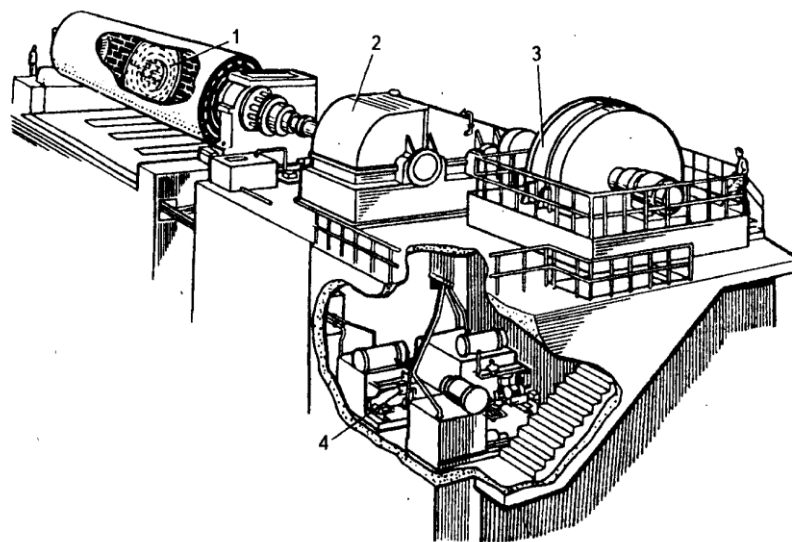


Рис. 15. Схема шарового млина: 1 – міжкамерна перегородка; 2 – редуктор; 3 – електродвигун; 4 – система централізованої змазки

Основна робота подрібнення в кульовому млині здійснюється ударами тіл, що падаючи перемелюють. При обертанні млина тіла, що мелють, під дією відцентрової сили притискаються до внутрішньої стінки корпусу і

піднімаються на певну висоту, відриваються від корпусу і падають під дією сили тяжіння, розбиваючи при цьому шматки матеріалу.

Застосовують кульові млини безперервної і періодичної дії. Періодичні млини використовують при невеликих обсягах виробництва, наприклад, при виробництві технічної кераміки. При великих обсягах виробництва застосовують млини безперервної дії.

Кульові млини є універсальними, продуктивними і надійними помольними агрегатами, забезпечують високий ступінь подрібнення, чистоту отриманого матеріалу при незначних витратах енергії.

До недоліків відноситься невисокий ККД (5-10 %), нагрів матеріалу, куль, повітря і стінок корпусу і протягом часу процес помелу в кульовому млині сповільнюється і практично зупиняється.

Каскадні млини, працюючі за принципом самоподрібнення, застосовуються в цементній промисловості. Механізм подрібнення той же, що і в кульових, але без мелючих тіл. Вони схожі на короткий барабан великого діаметру (7-9 м), що обертається, з лопатями-підйомниками. Матеріал поступає всередину млина через одну з порожнистих цапф. Потім він відкидається при обертанні барабану до периферії на лопаті, піднімається ними і знову падає вниз, ударяючись в процесі об шматки матеріалу, що поступає в млин. Всередину млина може вводиться невелика кількість сталевих куль (5-6 % від внутрішнього об'єму млина), які посилюють розмелюючу дію шматків матеріалу. У каскадні млини подають неподрібнений матеріал величиною до 350-400 мм (вапняк) або 500-800 мм (крейда). На рис.16 представлений млин сухого самодроблення «Аерофол».

Собівартість подрібнення в них нижча на 20-25 % в порівнянні з кульовими. Недоліком каскадних млинів є те, що вони не можуть забезпечити повного помелу до потрібного значення і необхідно робити доподрібнення в кульових млинах.

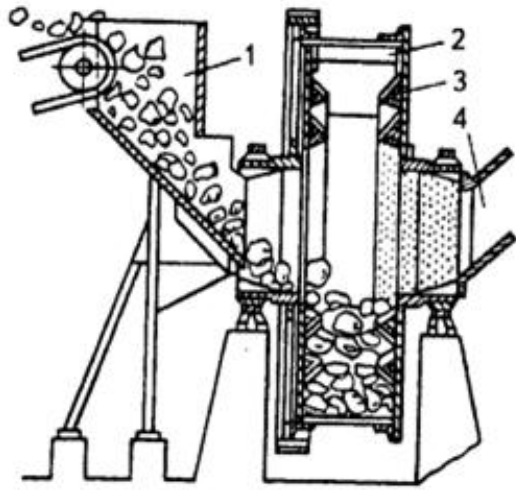


Рис. 16. Млин сухого самодроблення «Аерофол»: 1 – течка для загрузки; 2 – поперечні біли; 3 – зубчасті виступи; 4 – розвантажувальний патрубок

Вібромлини застосовують для досягнення тонкого і надтонкого подрібнення. Вони є агрегатами періодичної дії. Барабан з кулями, встановлений на пружинах, вібрує з частотою 1500-3000 коливань в хвилину. Кулі переміщуються одна відносно одної з великою швидкістю, і хоча одинична сила удару мала, але їх кількість в одиницю часу велика. Руйнування відбувається не по поверхні тріщин, часток, що перетинають усю товщу, а головним чином шляхом відлущування. При цьому збільшується доля витрат на утворення нових поверхонь в порівнянні з енергією пружних деформацій часток подрібнюваного матеріалу.

Перевагою вібромлинів порівняно з кульовими є те, що подрібнення в них проходить в 10-20 разів швидше, а витрата енергії менша. Такі млини широко застосовуються в керамічній промисловості і для доподрібнення цементу.

Бігуни призначені для подрібнення матеріалу шляхом роздавлювання і стирання між катками, що обертаються, і рухливою або нерухомою чашею. Застосовують для подрібнення важкорозмельюваних глин і таких, що містять великі включення карбонатних порід.

Перевагою бігунів є те, що вони розмелюють і стирають кам'янисті домішки разом з глиною, що сприяє зростанню пластичних властивостей глинистих мас.

Недоліками є низька продуктивність і висока витрата енергії.

Валкові млини, що використовуються в силікатній промисловості (рис.17), є корпусом, в якому знаходяться ролики і чаша. Притискання роликів до чаші забезпечується і регулюється за допомогою пружин або гідравлічних циліндрів. Матеріал в млин завантажують через шлюзову камеру. Він поступає в центр подрібнюючої тарілки і відцентровою силою відкидається до її периферії, де потрапляє під ролики. Подрібнений матеріал переміщається до зовнішньої сторони доріжки кочення ролика і падає з тарілки. Там він підхоплюється і захоплюється вгору потоком повітря, що нагнітається по периферії тарілки. Класифікатор у верхній частині млина відділяє великі частки матеріалу, які знову падають на подрібнюючу тарілку.

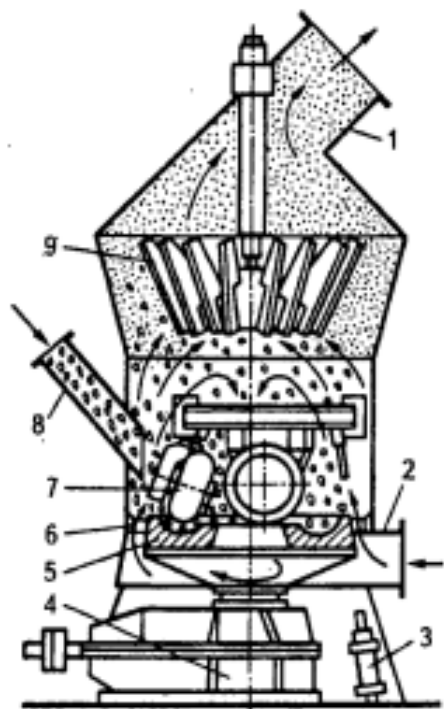


Рис. 17. Роликовий млин: 1— вихідний патрубок; 2 – патрубок гарячих газів; 3 – гідропневматичний пристрій; 4 – привід; 5 – розмельна чаша; 6 – кільце з дюзами; 7 – валяння; 8 – завантажувальний патрубок; 9 – сепаратор

Валкові млини економічніші за кульові, витрачають менше електроенергії, мають нижчий рівень шуму і менші габарити. Час знаходження матеріалу в млині скорочений з 30 до 2 хв. Недоліки валкових млинів полягають у високому зносі чаші і валків, а також виході до 10 % продукту з підвищеним вмістом грубих часток.

Дезінтегратори, шахтні і струминні млини найефективніше використовувати для тонкого подрібнення. Найширше використовуються дезінтегратори в керамічній технології. У ньому подрібнення матеріалу відбувається під дією багатократних ударів пальців (біл), розташованих в двох кошиках, що обертаються з великою швидкістю один назустріч одному. За дуже короткий відрізок часу кожна частка випробовує велику кількість ударів. Чим більша частота ударів і, отже, чим менше інтервали між наступними один за одним ударами, тим вище активація матеріалу.

Перевагою дезінтеграторів є їх висока продуктивність, економічність і низька чутливість до коливань вологості породи. Допустима вологість сировини 12 - 13 % при завантаженні матеріалу розміром 25 - 30 мм. При цьому продукт помелу містить до 80 % фракцій з розміром менше 0,5 мм. Дезінтегратори використовують на склозаводах для подрібнення шматків соди, що злежалася, або сульфату.

Найефективніше в дезінтеграторі активуються кремнеземні породи. Так, активація кварцового піску в дезінтеграторі призводить до підвищення міцності бетону в 1,5 - 3 рази. Перевагою шахтних млинів є можливість одночасно робити в них сушку, помел і розсівання готового порошку. Питома витрата паливно-енергетичних ресурсів на сушку і помел глини в шахтному млині на 10-15 % менша, ніж при інших схемах сушки і подрібнення. При цьому практично відсутнє запилення в цеху, потрібно в 5-10 разів менше виробничої площі, виключається необхідність установки машин для просіювання розмолотого матеріалу.

Шахтний млин складається з розмельної камери і ротора, що швидко обертається, з дисками, на яких шарнірно укріплені молотки. Над млином розташована прямокутна металева шахта заввишки 9-14 м. На висоті 1 м від розмельної камери знаходиться тічка, через яку в млин поступає заздалегідь подрібнена сировина. Потрапляючи в ротор, що обертається, вона подрібнюється. Джерелом теплоти для сушки у більшості випадків є

відпрацьовані димові гази з температурою 380 - 500 °С і вище. Безперервно поступаючи під ротор млина, вони відносять з собою продукт помелу в шахту, де він підсушується. В результаті цього більші частки випадають з газового потоку і знову поступають в млин, де піддаються повторному помелу, дрібні ж частки відносяться з димовими газами в пиловловлюючі пристрої. При зменшенні швидкості газового потоку в шахті помел стає тоншим, при збільшенні грубішим.

Струминні млини застосовують для надтонкого подрібнення матеріалу. Їх використовують в керамічному виробництві і рідше в цементному.

У струминному млині подрібнення відбувається без участі тіл, що приймають участь в помелі. Матеріал захоплюється струменем стислого повітря або перегрітої пари, що проходить з великою швидкістю. На шляху руху зважених часток встановлюють перегородки, що збільшують число ударів часток. Подрібнення відбувається в результаті зіткнень часток одна з одною, або удару їх об перегородки.

Перевагою струминних млинів є те, що помел відбувається в потоці повітря, не забруднює матеріал, що розмелюється, і знижує зношення робочих органів. Але витрати на підготовку газу і пари ускладнюють і здорожчують процес подрібненням, збільшуючи експлуатаційні витрати.

4.4 Розсівання подрібнених матеріалів

Кожен компонент силікатних мас повинен мати свій гранулометричний склад. Розділення матеріалів на фракції дозволяє отримати масу заданої дисперсності.

Це важливо для багатьох фракційних мас, які найчастіше використовуються в керамічній промисловості. Розділення на фракції можна здійснювати механічним і гідравлічним способами.

Механічний спосіб використовується для розділення на ситах. Гідравлічний ґрунтується на різній швидкості осадження зерен різної крупності у водному або повітряному середовищах.

Розділення сипучих матеріалів на фракції при використанні сит називається грохоченням.

Грохочення проводиться на грохотах, що мають колосникові ґрати, що складаються з окремих колосників, листових штампованих ґрат (при отворах більше 3 мм) або дротяного сита (отвори менше 3 мм).

Матеріал, що підлягає класифікації, переміщається по поверхні решета. Якщо необхідно отримати декілька фракцій матеріалу, він послідовно пропускається через набір сит.

При розсіванні на кожному ситі утворюються два продукти: верхній (що не пройшов через сито) і нижній (що пройшов через сито). При розсіванні матеріалу через декілька сит (n) кількість фракцій рівна $(n+1)$.

Існує три основні схеми розсівання :

- 1) з послідовним виділенням фракцій від великих до дрібних;
- 2) те ж, від дрібних до великих;
- 3) комбінований.

При використанні першої схеми крупність шматків зменшується і, отже, зменшується знос полотен сит, підвищується точність розсівання. Проте видалення дрібних фракцій на останніх сідцях розсівання значно збільшує пилення.

Застосування другої схеми виключає цей недолік, але збільшує знос полотен і знижує точність розсівання.

Грохочення досить великих зерен застосовується при підготовці фракціонованого вапняку для випалення в шахтних печах, а також при багатостадійному дробленні твердих матеріалів для відділення кондиційних фракцій. Грохочення на дротяних ситах широко використовується в скляній технології і на керамічних заводах.

Сита можуть бути такими, що обертаються (барабанными або призматичними), плоскими, що коливаються і вібраційними. На склозаводах часто застосовують для одночасної сушки і класифікації піску барабанный багатогранний гуркіт (сито-бурат). Такий гуркіт є призмою, грані якої є металевими сітками. Пісок подається всередину бурату, що обертається, і просіюється через сітки.

Зерна, що не пройшли через сітки, видаляються з іншого кінця бурату. На ефективність розсівання впливають вологість матеріалу, кут нахилу сит до горизонту, товщина шару матеріалу, що лежить на ситі, форма і розташування отворів, амплітуда коливань сит та ін. Важче просіюються пластинчаті зерна. З підвищенням вологості ефективність грохочення спочатку зменшується, а потім знову зростає. Застосовують наступні види грохочення:

- попереднє, при якому з початкової маси виділяється негабаритний матеріал, або матеріал, що не вимагає дроблення;

- контрольне, що використовується для контролю крупності готового продукту і відділення відходів. Зерна, більше заданого розміру, повертаються на повторне дроблення;

- остаточне - для розділення продукту на товарні фракції.

Ефективність грохочення різко знижується зі зменшенням розміру часток. Для тонкодисперсних продуктів використовують методи розділення за фракціями, ґруновані на відмінності в швидкості падіння часток в повітряному або рідкому середовищах.

Розділення матеріалів в газових середовищах називають повітряною сепарацією, а в рідких гідравлічною.

Повітряну сепарацію застосовують для сухих порошкоподібних матеріалів величиною менше 1 мм. Вона широко використовується при помелі цементу, гіпсу, вапна, сухої глини. Апарати для повітряної сепарації називають сепараторами.

Матеріал транспортується до сепаратора двома способами: пневматичним в струмені повітря, що просмоктується через млин, і механічним за допомогою елеваторів.

Відповідно використовують і різні типи сепараторів: прохідні або циркуляційні.

У прохідному сепараторі (рис. 18 а) повітря або гарячі гази з вихідним матеріалом по патрубку (1) поступають в порожнину між корпусами (2) і (3). За рахунок раптового розширення каналу швидкість повітря падає і великі частки, випадаючи із завислого несучого потоку, через патрубок (7) відводяться на домолочення. Потік за направляючими лопатками (4) поступає у внутрішній конус (3), де закручується. Регулюючи кут повороту лопаток, міняють напрям і швидкість потоку, варіюючи тим самим межі розділення часток. Дрібні частки, випадаючи з потоку, відводяться по патрубку (6), а повітря із зваженим пилом спрямовується по патрубку (5) в пилоосаджувальні пристрої.

Схеми, що включають млини з прохідними сепараторами, розраховані, в першу чергу, на подрібнення сировинних матеріалів одночасно з сушкою. Млини працюють при невисокій температурі газового потоку, що дає можливість використати відвідні гази печей, що обертаються.

Перевагами млинів з прохідними сепараторами є: повніше використання теплоти відвідних газів; менші капітальні витрати на установку; кращі умови експлуатації. Проте через млин такого типу доводиться пропускати більшу кількість агента для сушки $(2-3) \cdot 10^4 \text{ м}^3/\text{год.}$, що вимагає високої витрати електроенергії.

У циркуляційних сепараторах (рис. 18 б) пилоповітряна суміш утворюється безпосередньо в самому апараті. По патрубку (1) матеріал, що класифікується, потрапляє на диск (5), що обертається, розташований на валу (2). Великі частки під дією сили тяжіння падають вниз або ж під дією відцентрових сил відкидаються на внутрішній корпус (6). У обох випадках

Сушка матеріалів робиться шляхом подання гарячих газів в млин і сепаратор або тільки в сепаратор. При цьому живлення млина іноді здійснюється через сепаратор. Такі сепаратори використовують також для класифікації матеріалів, що не вимагають сушки, зокрема, ними обладнуються цементні млини.

Повітряна сепарація дозволяє підвищити продуктивність помольного агрегату на 25 - 50 % за рахунок своєчасного видалення готового продукту і понизити питомі витрати енергії на 10-20 %, причому тим більше, чим вище тонкість помелу. Крупність матеріалу, що піддається гідравлічній класифікації, в основному не перевищує 5 мм. Гідравлічна класифікація дозволяє фракціонувати порівняно грубодисперсні суміші (наприклад, пісок) і відділяти некондиційні грубі частки з найбільш тонкодисперсних шламів і шлікерів.

Для виділення в пісках фракцій з розміром менше 0,15 мм і обезводнення їх до транспортабельного стану використовують механічні класифікатори. Їх принцип дії ґрунтується на різній швидкості падіння часток в горизонтальному потоці пульпи. У похилому кориті знаходиться перемішувач, що переміщає пісок вгору. Дрібніші зерна змочуються і змиваються водою в нижню частину корита.

Для класифікації цементних шламів широке застосування знайшли дугові грохоти (рис. 19), що мають увігнуту робочу поверхню просіву. Шлам поступає на сито по дотичній під тиском 0,15 - 0,17 МПа і рухається з великою швидкістю, що забезпечує інтенсивність класифікації. Дуговий гуркіт відрізняється високою питомою продуктивністю, відсутністю частин, що рухаються. На сучасному етапі це найбільш досконалий апарат для класифікації шламів, що має найвищу точність розділення.



Рис. 19. Дуговий грохіт

Разом з різними типами грохотів класифікацію шламів роблять в гідроциклонах. Гідроциклон (рис. 20) складається з круглого живлячого короба з патрубком для подання шламу, встановленим тангенціально до поверхні короба. Під коробом розміщується конус, а згори круглий короб переливання з патрубком, також тангенціальним до поверхні короба, через який видаляється готовий шлам.

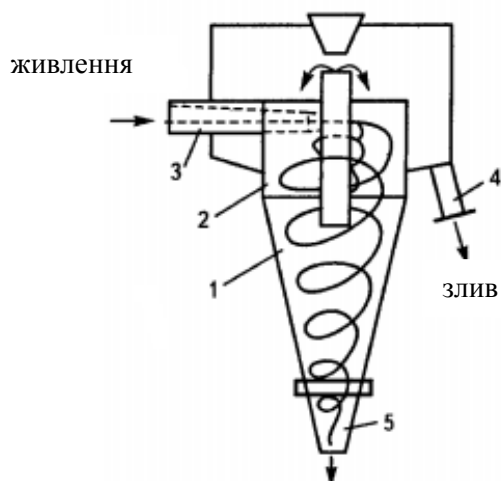


Рис. 20. Схема гідроциклону: 1 - конус; 2 - живлячий короб; 3 - патрубок; 4 - переливний короб з патрубком; 5 - розвантажувальна тічка великого матеріалу

Завдяки тангенціальному поступанню шламу в гідроциклон його струмись утворює завихрюючий потік, з якого під впливом відцентрової сили відкидаються великі частки матеріалу. Потім ці частки по внутрішній поверхні скочуються вниз в кожух і повертаються на доподрібнення. Кондиційний шлам видаляється з гідроциклону. Установка гідрокласифікаторів в замкнутому циклі помелу дозволяє збільшити продуктивність млинів за готовим продуктом на 40-50 % в порівнянні з відкритим циклом при зниженні питомих витрат електроенергії і мелючих тіл на 30-35 %.

4.5 Приготування сировинних мас

Приготування сировинних мас полягає в змішуванні вихідних підготовлених компонентів для отримання однорідної композиції певного хіміко-мінералогічного і зернового складу. Суміш сировинних компонентів в кераміці називають керамічною масою, а в склі і в'язучих – шихтою і є

однорідною композицією заздалегідь підготовлених дисперсних сировинних матеріалів, дозування яких відповідає заданому рецепту.

Головною вимогою до сировинних мас є їх однорідність, оскільки тільки в цьому випадку можна отримати якісні продукти і вироби.

У силікатній технології готують сухі, напівсухі, пластичні і рідкі маси.

Процес змішування залежить від:

- форми і величини часток;
- зернового складу шихти і кожного компонента окремо;
- числа змішуваних компонентів і співвідношення їх кількостей;
- щільності компонентів, що змішуються, і їх коефіцієнта тертя;
- ступеню зволоження і здатності до злипання окремих часток;
- ступеню подрібнення зернового складу в процесі перемішування.

Для змішування компонентів використовують різні апарати, конструкція яких визначає характер суміші і необхідну продуктивність.

Наприклад, для перемішування і тонкого подрібнення компонентів в цементному виробництві застосовують кульові млини. Після приготування необхідно відкоригувати склад. Потім основну і коригувальну суміш перемішують ще раз з метою гомогенізації. При приготуванні цементної сировинної суміші у вигляді шламу його обробку проводять в спеціальних ємностях великого об'єму - шлам басейнах - вертикальних ($V = 400-1000 \text{ м}^3$) і горизонтальних ($V = 8000-10000 \text{ м}^3$). Вертикальні басейни застосовують в основному для коригування і перемішування шламу, а горизонтальні для створення запасу шламу.

У вертикальних басейнах перемішування здійснюють пневматично стислим повітрям, в горизонтальних поєднують пневматичне і механічне перемішування.

Гомогенізацію порошкоподібних сировинних сумішей проводять в залізобетонних або металевих силосах місткістю до 2000 т. Перемішування робиться стислим повітрям, що подається в силос знизу через мікропористі

керамічні або бронзові плитки. Під тиском повітря 0,2-0,3 МПа сировинна суміш стає текучою і інтенсивно перемішується.

Для повної гомогенізації необхідно 1-2 год. Перемішування має важливе значення не лише при гомогенізації, але і при зберіганні шламів і порошків, дозволяючи запобігти їх структуризації.

У скляній промисловості найбільш поширені тарілчасті змішувачі періодичної дії. Інтенсивність перемішування забезпечується тим, що чаша змішувача переміщається за годинниковою стрілкою, а два вертикальні вали з трьома лопатками проти. У тарілчастому змішувачі, об'єм якого 500 дм³, матеріали перемішуються за 2,5 – 3 хв. На однорідність впливають зерновий склад сировинних матеріалів, їх вологість, якість і тривалість перемішування.

При приготуванні скляної шихти рекомендується зволожувати пісок, а до нього потім додавати інші сухі компоненти. При виробництві кераміки залежно від виду готових виробів застосовують сухі, пластичні і рідкі сировинні суміші. Для формування якісних виробів важливо враховувати ступінь дисперсності компонентів, їх гранулометричний склад. Регулюючи гранулометричний склад, можна добитися найбільш щільної структури. Щільність укладання визначається розміром часток, їх формою і поліфракційністю.

Для формування напівфабрикату максимальної щільності найбільш ефективні маси, що мають 2-3 різних фракції зерен. Для підвищення щільності в проміжки між кулями укладаються кулі меншого розміру при цьому кількість і розміри часток дрібної фракції мають бути визначеними.

При формуванні мас потрібне виконання наступних умов :

а) розмір кожної фракції має бути менший, ніж розмір порожнин, що утворюються більшою фракцією при співвідношенні $D_1 : D_2 = 1 : 8$ або 10 ;

б) масове співвідношення великої і дрібної фракцій визначається об'ємом порожнин, наприклад, в 2-х фракційній суміші кількість великої фракції складає приблизно 70 %, а дрібної 30 %;

в) чим більше в системі фракцій, тим вище щільність упаковки, але реально забезпечити більше 3-х фракцій в суміші досить важко, тому на практиці використовують трьохфракційні суміші. Співвідношення кількостей великої (*K*), середньої (*C*) і дрібної (*M*) фракцій наступне:

$$K:C:M = [(60-65): (25+30): 10]\%$$

При виборі апарату для перемішування керамічних мас необхідно враховувати наступні особливості:

- вихідні матеріали мають бути досить тонко подрібнені, розпушені і ретельно перемішані для отримання однорідної, легко формованої маси;
- керамічні сировинні маси мати різну вологість (від 5 до 50 %), тому треба приготувати сухі порошки, пластичні маси або рідкі, які називають шлікером;
- іноді один компонент готується у вигляді сухого порошку, а інший у вигляді шлікера, після чого вони змішуються до отримання однорідної маси із заданою вологістю.

Апарати для змішування керамічних шихт можна поділити на дві групи:

- для змішування сухих і пластичних матеріалів, до яких відносяться мішалки лопатевого типу, мішалки з Z-подібними валами, бігуни змішувачів, мішалки із складним рухом перемішуваної маси;
- для перемішування рідких мас - лопатеві мішалки, пропелерні мішалки, мішалки із застосуванням рідкого повітря (рис. 21).

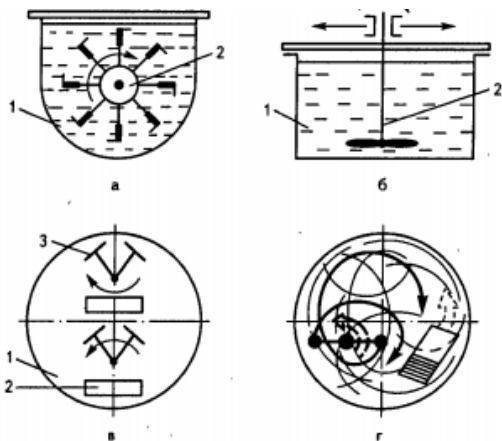


Рис. 21. Принципові схеми змішувачів:

а) лопастний: 1 — корпус,

2 - вал з лопастями;

б) пропелерний: 1 - корпус; 2 - вал з

мішалкою;

в) бігуни: 1 - корпус; 2 - бігуни; 3 -

лопасті; г) з складним рухом матеріалу

Лопасні одно- і двохвальні мішалки застосовують для перемішування грубозернистих керамічних мас, що отримуються з компонентів, приготованих сухим розмолотом. Отримали широке поширення в промисловості будівельних матеріалів і особливо при виробництві цегли і вогнетривів. Мішалка - це ножовподібний жолоб, усередині якого обертаються один або два встановлених паралельно до валу з укріпленими по гвинтовій лінії лопатями. Завдяки такому розміщенню лопатей при їх обертанні відбувається перемішування, а також часткове подрібнення окремих грудок при одночасному переміщенні маси до розвантажувального отвору. Найбільш ефективними є двохвальні мішалки, які маючи відносно меншу довжину, дають значно більш високу ступінь перемішування.

У мішалках перемішування компонентів поєднується з їх зволоженням. Це сприяє підвищенню пластичності керамічної маси. Мішалки використовуються для перемішування пластичних мас, що мають вологість $W=17-20\%$), що призводить до розмокання і набрякання зерен зв'язуючої глини. Для підвищення пластичних властивостей застосовують парозволоження і вакуумування маси.

Зволоження глини парою прискорює розмокання і підвищує рівномірність зволоження маси. Проте будова маси після переробки в таких мішалках залишається рихлою - в масах міститься багато залученого повітря, яке перед формуванням необхідно максимально видалити для отримання найбільш щільного сирцю. Тому маси піддають обов'язковому вакуумуванню.

Перевагою лопатевих мішалок є простота конструкції, безперервність дії, велика продуктивність і легкість обслуговування.

Недоліком в роботі цих мішалок є недостатньо ретельне перемішування, засмоктування лопатями повітря і нерівномірність зволоження усієї перемішуваної маси - коливання вологості складають від 2 до 3%.

Мішалки з Z-подібними валами забезпечують ретельніше перемішування і високу ступінь однорідності маси за вологістю.

Їх застосовують для змішування в'язких, пластичних і тістоподібних матеріалів. Перемішування здійснюється самими валами, що обертаються, яким надається Z-подібна форма. Між стінками корпусу і лопатями є мінімальний проміжок в декілька мм.

Широке поширення у вогнетривкій промисловості при виробництві динасу, а також цегли і черепиці отримали бігуни.

Змішення мас відбувається при одночасному її подрібненні шляхом стирання і роздавлювання катками. Така обробка веде до підвищення пластичності мас.

За конструкцією бігуни змішувачів схожі на відповідний помольний агрегат. Відмінність полягає в меншій вазі катків, які призначені для змішування і ущільнення маси, а не для подрібнення.

Змішувальні бігуни - це машина періодичної дії. Змішування триває 4-8 хв., а загальний цикл із завантаженням і вивантаженням складає 12-20 хв.

Завдяки складній траєкторії руху перемішуваного матеріалу виходить однорідна і досить ущільнена суміш.

Для отримання рідких керамічних мас застосовують пропелерні мішалки. Їх використовують для приготування шлікерів у виробництві фарфору, фаянсу і глазури.

Вони прості за конструкцією і ефективні в роботі. При обертанні пропелера утворюється безперервний потік рідини. Гвинт направляє суспензію вниз, ударяючись об дно, вона піднімається до верху стінок. Шматки матеріалу, ударяючись об лопаті гвинта, дно і стінки резервуару, поступово подрібнюються.

Після отримання сировинних сумішей в порошкоподібному, пластичному або рідкому стані вони транспортуються на формування, сушку і випалення.

Рідкі маси транспортують мембранними і відцентровими насосами. Мембранні насоси завдяки відсутності клапанів, більшому числу оборотів робочого колеса і легкості регулювання кількості переміщуваної рідини є переважними.

Для транспортування порошків використовують два способи: механічний і пневматичний. Механічний спосіб використовують при невеликих об'ємах переміщуваних продуктів і відстанях.

Пневматичне транспортування порошкоподібних продуктів здійснюється за допомогою гвинтових і камерних насосів. Перевагою їх є можливість переміщати маси на великі відстані, відсутність пилу і втрат, простота і надійність експлуатації.

Існує аераційно-пневматичний спосіб транспортування, що дозволяє в 10-20 разів підвищити концентрацію порошку в суміші, що транспортується, в порівнянні з пневматичним, понизити у декілька разів витрату повітря і питому витрату електроенергії, збільшити ККД установки.

Транспортування порошкоподібних продуктів завжди зв'язане з небезпекою запилювання робочого простору і погіршенням санітарно-гігієнічних умов праці персоналу.

При переміщенні порошкоподібних мас для відвертання розшарування необхідно виконувати наступні рекомендації:

- необхідно скорочувати шлях транспортування і зменшувати кількості струсів;

- робити брикетування або гранулювання порошкоподібних мас. Підготовлені сировинні суміші піддають формуванню, сушці і випаленню.

Процеси формування проводяться з метою отримання напівфабрикату, необхідної форми і розмірів з урахуванням подальших змін при сушці і випаленні. Отриманий сирець повинен мати щільність, однорідність і механічну міцність, необхідну для його подальшого безпечного транспортування і збереження при подальших технологічних операціях.

У технології в'язучих операція формування відсутня, оскільки кінцевим продуктом є отримання тонкомолотого порошку. Тут завершальна стадія полягає в помелі зернистого продукту випалення (клінкеру).

У скляній технології операція формування йде за тепловою обробкою (плавленням), оскільки вироби формуються з розплаву скломаси з певним рівнем в'язкості.

Після сушки керамічний напівфабрикат зберігає надану йому форму, кількість сполучної рідини зменшується до такої межі, при якій вона не робить негативного впливу на подальший процес випалення виробів. Якщо основними компонентами зв'язки є малолеткі органічні речовини, то замість процесу сушки здійснюють попереднє випалювання зв'язки.

Усі силікатні матеріали набувають своїх експлуатаційних властивостей після термічної обробки.

В процесі теплової обробки відбуваються ті фізико-хімічні зміни в сировинній суміші, в результаті яких формуються вироби і матеріали кераміки, скла і в'язучих. При цьому випалення може проводитися не до спікання (вапно, гіпс), до спікання (кераміка, портландцемент), або до плавлення (отримання скла або глиноземистого клінкеру). Залежно від цього температура теплової обробки може мінятися для різних матеріалів від 100 до 2500 °С.

Після теплової обробки усі матеріали піддають загальній для усіх технологічній операції охолодженню.

Відмітні особливості технологій виготовлення кераміки, скла і в'язучих матеріалів проявляються на етапі підготовки до теплової обробки або після неї.

У скляній і керамічній технологіях виготовлення виробу після випалення піддаються додатковій обробці. Це такі операції як відпал і загартування скла, механічне різання, шліфовка, поліровка, хімічне декорування і травлення.

5 Кераміка

Фундаментом сучасного матеріалознавства є фізика і хімія твердого тіла. На відміну від фізики твердого тіла, яка концентрує увагу на вивченні природи взаємодії часток, хімія твердого тіла вивчає властивості і перетворення твердих речовин. Прикладом найбільш ранніх дослідів людства в області хімії твердого тіла є отримання керамічних виробів.

Вони є найбільш древніми силікатними матеріалами, на основі глин і їх сумішей з різними мінеральними добавками, обпаленими до каменевидного стану. У стародавньому світі керамічні вироби були поширені по усій території Землі.

Спочатку терміном "кераміка" (від грецького "керамос" - глина, гончарне мистецтво) називали вироби, виготовлені тільки з природних глин. З другої половини XIX століття і до теперішнього часу індустріальна керамічна промисловість незмірно розширила випуск і асортимент кераміки. В наші дні межі цього поняття значно розширилися [8].

У сучасному розумінні "кераміка" - це вироби і матеріали з каменеподібними властивостями, які вони набувають в процесі технологічної переробки мінеральної сировини (як глинистої, так і інших видів) шляхом формування, сушки і спікання при високих температурах.

Цінні фізико-технічні властивості кераміки забезпечуються високою щільністю каменю, в якому скловидна фаза склеює в моноліт високоміцні кристали силікатів, алюмінатів, алюмосилікатів кальцію, магнію інших сполук.

Універсальну класифікацію кераміки створити важко, але можна виділити наступні типи.

1. Завдяки економічності виробництва, високим фізико-механічним і художньо-декоративним якостям, керамічні матеріали широко використовуються як будівельні і декоративні. Це цегла, порожнисті блоки для стін, перегородок, перекриттів,

облицювальні плитки, кахлі, теракотові і майолікові деталі в архітектурі, каналізаційні і дренажні труби.

2. Вогнетривка кераміка використовується у виробництві металів, цементу, скла, для кладки високотемпературних печей, футерування їх внутрішніх поверхонь.
3. Хімічно стійкі керамічні вироби замінюють або захищають метали у виробництвах, пов'язаних з агресивними середовищами, наприклад в хімічній промисловості.
4. Тонка кераміка включає вироби з фарфору і фаянсу. До них відносяться побутовий і хімічний посуд, художні вироби, ізолятори різних типів.

Основні сировинні матеріали для виробництва кераміки можна розділити на три групи: пластичні, спіснюючі і плавні.

Пластична сировина є основним компонентом керамічних мас. Вона включає глини і каоліни. Хімічний і мінералогічний склади визначають формувальну здатність керамічної маси і усі властивості готових виробів.

Спіснююча сировина об'єднує матеріали, що зменшує усадку при сушці і випаленні керамічних виробів, а, отже, запобігає викривленню і розтріскуванню формування [8].

1. Спіснюючі природного походження (кварцові піски, глинисті сланці, кварцити)
2. Спіснюючі техногенні (шлаки, золи)
3. Спіснюючі синтетичні (шамот, заздалегідь обпалені глинисті породи.

Плавні знижують температуру спікання глини за рахунок утворення розплаву при нижчих температурах, внаслідок чого починає переважати інтенсивніший механізм рідиннофазного спікання.

При цьому плавні можуть самі мати нижчу температуру плавлення, ніж глинисті мінерали (польові шпати, нефелінові сиєніти, сподумени), або утворювати з іншими компонентами шихти легкоплавкі евтектики (крейда, доломіт, магнезит). Сировинні матеріали для виробництва кераміки наведені в таблиці 4.

Таблиця 4 - Сировинні матеріали для виробництва кераміки

ПЛАСТИЧНІ	СПІСНЮЮЧІ	ПЛАВНІ
Глини	Пісок кварцовий	Польовий шпат
Каоліни	Глинистий сланець	Пегматит
	Доменні шлаки	Нефеліновий концентрат
	Топливні шлаки	Крейда
	Золи	Перліт
	Шамот	Доломіт
		Магнезит
		Фосфорні шлаки
		Нефеліновий сиєніт
		Сподумени

При виробництві кераміки якість основної сировини спочатку піддають дослідженню.

Для проведення таких технологічних випробувань глину заздалегідь висушують в сушарній шафі при температурі 100-110 °С, а потім піддають помелу в лабораторному молоткастому млині і просіюють через сито з розміром отворів 1,0 мм. Глину з добавками перемішують спочатку насухо, а потім зволожують до певної формувальної вологості і піддають вилежуванню у вологому середовищі протягом доби для рівномірного розподілу вологи і набрякання глинистих часток. З приготованої маси формують зразки вручну або в лабораторному екструдері (кубики 50x50x50мм, плиточки 50x25x10, балочки 90x20x15мм). У певних випадках методом компресійного формування отримують циліндри різної висоти. Після формування визначається повітряна усадка і чутливість до сушки, як для чистих глин, так і для глин з добавками. Зразки, висушені в сушарній

шафі, обпалюються в лабораторній електропечі. Середні результати визначаються з випробувань на 5 зразках.

Усю керамічну сировину випробовують в лабораторних і промислових умовах за наступними напрямками:

- фізико-хімічні дослідження сировини і визначення її технологічних властивостей;
- дослідження впливу добавок на технологічні властивості керамічних мас;
- оптимізація складів керамічних мас, режимів сушки і випалення;
- визначення фізико-технічних властивостей сирцю і готового пористого матеріалу і інші дослідження.

Фізико-хімічні дослідження сировини і визначення її технологічних властивостей виконуються згідно ДСТУ б В.2.7-60-97 на глинисту сировину для виробництва керамічних матеріалів. Для дослідження властивостей вихідної сировини використовуються методи хімічного, рентгенофазового, дериватографічного, оптико-мікроскопічного, електронно-мікроскопічного, гранулометричного і термічного аналізів.

Спочатку при вивченні придатності сировини до використання для виробництва керамічних виробів проводять макроскопічний опис сировини. Він включає огляд лабораторної проби за допомогою лупи або неозброєним оком. При цьому враховуються наступні особливості досліджуваної сировини: колір і відтінки (у сухому і вологому стані), структура, текстура, наявність карбонатних включень (скипання від 10 % HCl), вміст інших домішок (кварцу, гіпсу, піриту, органічних включень).

Особливість глин є їх різноманітне забарвлення, яке міняється залежно від мінерального складу і присутності в ній фарбувальних компонентів. Вони є присутніми у вигляді домішок сполук і навіть в незначній кількості викликають зміну кольору. Забарвлювачами є тонкодисперсні оксиди і гідроксиди заліза, органічні речовини і рідше оксиди марганцю.

Гідроксиди заліза і оксиди заліза забарвлюють глини в різні відтінки жовтого, червоного і фіолетового кольорів, оксиди марганцю - у бурій колір.

Для глини важливо розрізняти такі поняття як структура і текстура. Характер будови часток (зерен) мінеральних порід називається структурою, а їх взаємне розташування - текстурою.

За структурою розрізняють глини тонкодисперсні, крупнодисперсні, алевритові, піщані і різнозернисті.

Процеси виробництва кераміки різноманітні і у загальних рисах зводяться до наступних операцій:

- 1) обробка сировини;
- 2) приготування керамічної маси;
- 3) формування і сушка маси;
- 4) випал;
- 5) обробка виробів.

У сучасному виробництві ці операції забезпечуються спеціальним устаткуванням, іноді дуже складним, а самі процеси проводяться в оптимальних технологічних режимах, розроблених на серйозній науковій основі ученими різних профілів.

6 Скло і ситали

Декілька тисяч років назад люди навчилися отримувати скло, використовуючи природні силікати. Завдяки своїм унікальним якостям, таким як прозорість, твердість, хімічна стійкість до активних хімічних реагентів, відносна дешевизна виробництва, воно стало одним з самих широко вживаних матеріалів в побуті. Без нього неможливо виготовити оптичні прилади, телевізори, складну техніку та ін.

Виробництво скла удосконалювалося упродовж віків, але довгий час цей процес визначало мистецтво майстрів, досвід яких передавався з покоління в покоління. Древні і середньовічні скляні центри простягнулися

від берегів Середземного моря - через Азію, Причорномор'я, Кавказ і Середню Азію - до Індії і Китаю. Саме у цих місцях природа багата пісками і деревиною, яка служила джерелом попелу.

З прадавніх часів люди вважали, що скло народжується у вогні, і головне, що треба для його виготовлення, - це пісок і рослинна зола. Зола містить значну кількість лужних металів тому в латинській мові стала означати "луг". Її присутність абсолютно потрібна для зниження температури плавлення маси.

Знаменитий римський письменник Пліній Старший у своїй праці "Природна історія" в I столітті виклав красиву легенду. Одного разу древні фінікійські купці, зупинившись на відпочинок на піщаному березі річки, розвели вогнище, захистивши його замість каменів шматками селітри, якою вони торгували. На ранок в захололому вогнищі вони виявили зливки твердого, але крихкого матеріалу, невідомого раніше. Це і було перше скло. На цій підставі вважалося, що древня Фінікія, що розташовувалася в Східному Середземномор'ї, і була батьківщиною склороблення в II - I тисячоліттях до н.е. Проте нові археологічні дослідження дозволяють вважати, що місцем народження скла був, очевидно, Єгипет ще в IV тисячолітті.

Залишки самих ранніх скловарних печей з фрагментами скляних предметів виявлені в Єгипті в 7000 р. до н.е. Серед єгиптян налічувалося немало талановитих майстрів. У їх руках народжувалися дивовижні за красою предмети розкоші.

Відтоді скляні прикраси ніколи не виходили з моди. Із скла з подальшим холодним доопрацюванням в давнину відливали не лише посуд.

До рідкісних виробів тих часів відноситься дрібна портретна пластика, подібно до кам'яних гем що прикрашала підвіски зображені на (рис. 22).



Рис. 22. Деталь скляної геми

Одним з найпоширеніших видів прикрас із скла були дрібні намиста - бісер. Ця назва пішла від древнього міста Арабського Сходу - Басри, через морський порт якого продавалися предмети розкоші.

Назва "криштал" бере свій початок з середньовічної Венеції, коли в середині XV століття майстри з острова Мурано, використовуючи тисячолітній досвід склороблення древніх сирійців і римлян, розробили нове безбарвне скло. Знову отриманий матеріал відрізнявся незвичайною чистотою і прозорістю і тому був названий *vetro cristallino* - "кристальне скло".

Наступний важливий етап в скляній справі пов'язаний з винаходом в Англії в 1676 році скла, звареного з додаванням свинцевих сполук, яке вагою і блиском було надзвичайно схоже на природний криштал. Багато десятиліть англійці варили свинцеве скло відмінної якості, згодом термін "криштал" закріпився виключно за свинцевим різновидом цього матеріалу. Чим більше вмісту свинцю - від 24 до 30 %, тим багатший блиск кришталю. Максимальна кількість свинцю є присутньою у виробках фірми "Сваровський", Австрія. Оптичні властивості кришталю особливо яскраво виявляються при його глибокій огранці, що підвищує оптичну гру відблисків як показано на (рис.23).

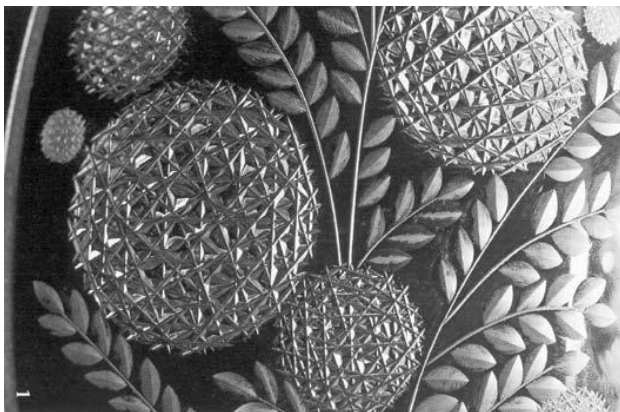


Рис. 23. Зразок огранки кришталю

Скловари часів Римської імперії уміли вводити колоїдні частки золота у свої скляні вироби для поліпшення їх якості. Прекрасним прикладом є знаменита "чаша Лікурга" (IV століття н.е.), що зберігається у Британському музеї (рис. 24). Чаша має темний зеленуватий колір при освітленні відбитим світлом, але при освітленні зсередини келих стає червоним внаслідок оптичних ефектів часток колоїдного золота, що диспергують в склі, оптимальний розмір яких для отримання яскравого рубінового кольору складає 5 - 60 нм. Келих з водою набуває синього кольору.



Рис. 24. "Чаша Лікурга" (IV століття н.е.)

Ця технологія дожила до наших днів і була використана, зокрема, для забарвлення кремлівських зірок "касієвим пурпуром", що є наночастками золота, "розчиненого" у склі (названий іменем гамбургського скловара Андреаса Касія, XVII століття). Джерело їх яскравого кольору залишалося таємницею до середини XIX століття.

У 1857 р. Фарадей припустив, що цей чудовий колір визначається металевим золотом в колоїдній формі. Пояснення залежності кольору скла від речовини металевих включень і їх розміру в 1908 р. зробив Густав Мі в "Анналах Фізики". Він встановив, що несферичні наночастки золота і срібла адсорбують і розсіюють світло різної довжини залежно від розміру і форми наночасток [1].

6.1 Місце скла в сучасному світі (Шульц)

Незважаючи на створення нових матеріалів широкого призначення, неорганічні стекла після каменю, бетону, металу, є актуальними і застосовуються в усіх сферах життєдіяльності людини. Нині разом з ручною працею в склоробленні застосовуються механізовані методи формування скловиробів, які забезпечують масовий випуск продукції.

Основні сфери застосування скла:

1. Будівельна промисловість;
2. Виробництво склотари;
3. Склоапаратів;
4. Хімічного посуду;
5. Електровакуумна промисловість;
6. Використання скла як декоративного матеріалу;
7. Оптична промисловість;
8. Приладобудування.

Більше половини усього скла, що виплавляється, переробляється на листи для оскловування будівель. Широке застосування у будівництві знайшли вироби із скловолокнистих матеріалів (скляна вата, мати, джгути та ін.), які використовуються в якості тепло- і звукоізоляторів. Вони не гниють і не пліснявіють, мають малу об'ємну вагу, вогнестійкість і вібростійкість [10]. Біля третини усієї скляної продукції - посуд найрізноманітнішого типу, фасону і призначення. Чудові декоративні властивості скла (здатність сприймати різні забарвлення, передавати гру світла, різноманітність в переходах від кристальної прозорості через усі ступені замутнення до повної непрозорості) зумовили існування особливої групи виробів, що об'єднуються загальною назвою "Художнє скло". Сюди відноситься художній столовий посуд, монументальні скляні вироби (барельєфи, торшери, вази, люстри та ін.) і різноманітні обробні матеріали (плитки і листи для облицювання стін, підлог будівель, карнизи, фризи та ін., використання скла у вітражах).

Однією з важливих галузей виробництва художнього скла є виробництво смальт (непрозорих стекол) широкого асортименту. Ці стекла використовуються при створенні монументальних стінних панно в техніці мозаїчного живопису, спорідненій техніці вітражу [11]. У вигляді склоемалей, непрозорих тонких скловидних шарів різних кольорів, скло використовується як захисне покриття, що оберігає металеві вироби від руйнування і надає їм зовнішньому вигляду, що задовольняє експлуатаційні і естетичні вимоги. Склоемалі застосовуються при виготовленні хімічної і харчової апаратури, посуду, виробів санітарної техніки, труб, вивісок, облицювальних плиток, ювелірних виробів [12].

Оптична промисловість і оптичне скло дозволили створити сучасні якнайточніші оптичні прилади в усій різноманітності їх типів і призначень (звичайні окуляри, мікроскопи, телескопи, фото- і кіноапарати та ін.).

Особливо чисте кварцове скло використовується для виготовлення волоконних світлопроводів при створенні волоконно-оптичних ліній зв'язку, що дозволяють передавати великі об'єми інформації. Окремий клас стекол утворюють так звані лазерні стекла. Це багатокомпонентні стекла різної природи (силікатні, фосфатні, фторберилатні, боратні, телуритні та ін.), активовані неодимом. Мініатюрні лазери застосовуються в медицині, потужніші в термоядерному синтезі, в наукових дослідженнях, геодезії, при точній обробці металів [13].

Широка сфера застосування ставить завдання створення стекол різноманітних за властивостями. Особливо хімічно стійких, міцних механічно, таких, що мають певні коефіцієнти термічного розширення, з заданими оптичними і електричними константами та ін.

Для цього необхідно удосконалювати дослідження з вивчення природи скла, впливу різноманітних чинників на його різні властивості.

Становлення науки про скло і промислового склороблення пов'язане з іменами видатних учених М.В. Ломоносова і Д.И. Менделєєва.

Ломоносов першим у світовій практиці звернув серйозну увагу на взаємозв'язок властивостей скла і його хімічного складу. За його ініціативою в 1754 році була відбудована перша скляна фабрика.

Д.І. Менделєєв досліджував будову скла, його хімічну природу. Сучасні дослідження хімічних властивостей стекел і їх структури проводять за допомогою електронної мікроскопії і рентгенівських методів.

6.2 Особливості скловидного стану

Склом називають усі аморфні тіла, що отримуються шляхом переохолодження розплавів незалежно від їх хімічного складу і температурної області твердіння, і володіючи в результаті поступового збільшення в'язкості механічними властивостями твердих тіл; при цьому процес переходу з рідкого стану в склоподібне обернено. Скло є аморфним твердим тілом, що не має впорядкованої періодичної атомної структури і характеризується температурним інтервалом переходу в склоподібний стан. Скловидні речовини отримують при охолодженні і твердінні розплавів. Основними властивостями, характерними тільки для стекел є:

1. Розплави стекел тверднуть, не кристалізуючись, і без виділення прихованої теплоти кристалізації, скло не має впорядкованої структури;

2. Їх температура знижується безперервно, а в'язкість поступово наростає до такої величини, при якій стекла набувають механічних властивостей твердих тіл, залишаючись при цьому аморфними.

3. Скло має температурний інтервал переходу в склоподібний стан і не може бути охарактеризоване якою-небудь певною температурою.

4. При нагріванні скловидні речовини розм'якшуються, стають пластичними, а потім переходять в розплав. Перехід з рідкого стану скла в тверде є оборотним.

Для зручності вводиться поняття температури переходу в склоподібний стан - T_g , яка показує приблизну температуру, при якій переохолоджена

рідина переходить в твердий стан. Температури склування різних стекел приведені в таблиці 5.

Таблиця 5 - Температура склування

Матеріал	Тип міжмолекулярної взаємодії	T_g (°C)
SiO ₂	Ковалентний зв'язок	1430
Боросилікатне скло	Ковалентний зв'язок	550
Pd _{0,4} Ni _{0,4} P _{0,2}	Металевий зв'язок	580
BeF ₂	Іонний зв'язок	570
As ₂ S ₃	Ковалентний зв'язок	470
Полістирол	Ван-дер-ваальсовий зв'язок	370
Se _∞	Ковалентний зв'язок	310
Полівінілхлорид	Ван-дер-ваальсовий зв'язок	81
Поліетилен	Ван-дер-ваальсовий зв'язок	30

Властивості скла можна розділити на групи, найважливішими з яких є механічні, термічні, електричні, оптичні і хімічні. У технології скла важливу роль відіграють формувальні властивості розплавленої скломаси і, зокрема, в'язкість, поверхневий натяг, швидкість твердіння. Зазвичай промислові стекла мають щільність близько $2,5 \cdot 10^3$ кг/м³. Стекла, що містять значну кількість оксидів металів з низькою молекулярною масою (B₂O₃, Li₂O) мають знижену щільність. Стекла, що містять оксиди важких металів, свинцю, вісмуту та ін. мають високу щільність (до $8 \cdot 10^3$ кг/м³).

Сировинні матеріали для виробництва скла і ситалів умовно поділяють на дві групи - основні і допоміжні. Основні - містять оксиди, що утворюють основу скла (склоутворювачі) і визначальні його властивості. Допоміжні - містять сполуки, які вводяться в скло для варіювання його властивостями (модифікатори) і прискорення варіння. До кожної групи входять природні, техногенні і синтетичні продукти. З основними сировинними матеріалами в скляну шихту входять склоутворюючі оксиди. Допоміжні сировинні

матеріали підрозділяють на барвники, глушники, освітлювачі, знебарвлювачі, прискорювачі та ін.

Барвники використовуються для отримання кольорового скла. Вони в процесі варіння розчиняються у вигляді колоїдних часток.

При забарвленні шляхом розчинення барвників в основному застосовують оксиди перехідних металів, що утворюють з кремнеземом забарвлені ситали (оксиди кобальту, марганцю, хрому, заліза та ін. - іонно-молекулярні). При забарвленні за рахунок розподілу колоїдних часток (сполуки золота, срібла, сурми, селену, міді та ін. - колоїдні). Глушення скла, тобто забарвлення в молочно-білий колір, досягається за рахунок розподілу в склі найдрібніших часток речовини, що викликають розсіяння світла.

Забруднення сировинних матеріалів оксидами заліза знижує прозорість скла і викликає появу жовтого або зеленого відтінків, що неприйнятно для безбарвного скла. В цьому випадку застосовують спеціальні добавки - знебарвлювачі - це оксиди нікелю, кобальту, селену, сполуки марганцю.

Для освітлення скломаси, тобто для інтенсивнішого процесу видалення з неї при варінні найдрібніших газових бульбашок, в шихту або розплав можуть вводитися спеціальні добавки - освітлювачі - селітра KNO_3 , сульфат натрію Na_2SO_4 та ін. Ці речовини, при температурі варіння розкладаються з виділенням великої кількості газоподібних продуктів, велика бульбашка яких швидко піднімаючись до поверхні скломаси захоплює найдрібніші газові включення і полегшує видалення останніх (їх вводять в різній кількості, наприклад Al_2O_3 , який одночасно є знебарвлювачем і освітлювачем, додається в шихту приблизно у кількості 200-300 г на 100 кг скла).

Прискорювачі - значно підвищують продуктивність печей. Прискорювачі варіння скла - це сполуки фтору, фосфору, бору, хлору, амонійні солі. Сировинні матеріали для виробництва скла і ситалів наведені в таблиці 6.

Таблиця 6 - Сировина для виробництва скла і ситалів

ОСНОВНА			ДОПОМІЖНА		
	↓			↓	
Вид сировини		Оксид, що вноситься	Вид матеріалу		Сполука
Кварцовий пісок	⇒	SiO ₂	Барвники		NiO, FeO, CoO, сполуки Au, Ag, Se, CuO, As, Mn та ін.
Сода	⇒	Na ₂ O		⇒	
Борна кислота	⇒	B ₂ O ₃			
Сульфат натрію	⇒	Na ₂ O	Глушники		Фториди і фосфати Zr, As, Sb та ін.
Поташ	⇒	K ₂ O		⇒	
Вапно	⇒	CaO			
Крейда	⇒	CaO	Освітлювачі		KNO ₃ , K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ , NaCl, As ₂ O ₃ та ін.
Доломіт	⇒	CaO, MgO		⇒	
Глинозем	⇒	Al ₂ O ₃			
Пегматит	⇒	Al ₂ O ₃	Знебарвлювачі		NiO, MnO ₂ , Se ₂ O ₃ та ін.
Нефеліновий концентрат	⇒	Al ₂ O ₃		⇒	
Польовий шпат	⇒	Al ₂ O ₃			
Шлаки доменні	⇒	Al ₂ O ₃ , CaO, MgO	Прискорювачі		Сполуки F, B, Cl, P, солі амонію
Золи топливні	⇒	Al ₂ O ₃ , CaO, MgO		⇒	

6.2 Класифікація стекол

Неорганічні стекла підрозділяються на декілька типів: елементарні, оксидні, галогенідні, халькогенідні і змішані. Елементарними називаються стекла, що складаються з атомів одного елемента. У склоподібному стані можна отримати сірку, селен, миш'як, фосфор, проте вони доки не мають

широкого застосування. Оксидні стекла мають, безумовно, найбільше поширення і практичне застосування. З гологенідних стекел найбільш важливими є фторберилатні стекла, основою яких є фтористий берилій BeF_2 . До найбільш цінних якостей фторберилатних стекел відноситься їх висока стійкість до дії жорстких випромінювань і таких агресивних середовищ як фтор і фтористий водень.

Халькогенідними називають стекла, утворені з сульфідів, селенідів і телуридів. Склоутворювачами в таких системах слід вважати сірку, селен і телур. У поєднанні з ними до складу стекел можуть входити фосфор, кремній, германій, сурма, вісмут, олово, срібло, свинець, галій, індій, талій, цинк, кадмій, ртуть, мідь, золото.

Халькогенідні стекла мають електронну провідність, властиву напівпровідникам і виявляють внутрішній фотоефект. Уся різноманітність складів відомих оксидних стекел, що практично вживаються або мають перспективу застосування, розділяється на певні класи і групи. Найбільш доцільною можна рахувати наступну класифікацію і термінологію.

При визначенні класу враховується природа склоутворюючого оксиду, що входить до складу скла в якості головного компонента.

Типовими склоутворювачами є B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_3 .

Розрізняються класи силікатних, боратних, фосфотних, германатних, телуритних, алюмінатних і інших стекел [13].

Кожен з класів, у свою чергу, розділяється на групи залежно від природи супутніх оксидів, що входять до складу скла. Велике поширення мають стекла, що містять одночасно два або три склоутворювача.

Назва класу і групи стекел співпадають якщо в складі немає оксидів Me_2O_3 , MeO_2 , Me_2O_5 , MeO_3 і їх кількість не перевищує 3%, крім одного склоутворювача.

До позначень "силікатні", "боратні", "фосфатні" і інші стекла, додаються позначення "алюмо-", "боро-", "титано-" і т.п. відповідно до

природи компонента, що враховується. Якщо компонентів, що додатково враховуються, декілька, то вони перераховуються в порядку зростання їх молярної концентрації в склі. Згідно правила, що давно встановилося в практиці, в кінець терміну завжди вноситься назва головного склаутворюючого оксиду. Наприклад, "бороалюмосилікатне скло" означає, що головним склаутворюючим компонентом в ньому є SiO_2 .

Кожен виріб із скла має цілий комплекс властивостей. Проте, основні групи стекол можна класифікувати за основними характеристиками:

- термостійкі;
- хімічно стійкі;
- високоміцні;
- з вибірковою світлопроникністю;
- стійкі до дії радіації.

Термостійкість визначає перепад температур, який витримує виріб. Високу термостійкість (500 – 1000 °C) має кварцеве скло. Звичайне листове скло витримує перепад температур 40 – 60 °C.

Підвищення термостійкості забезпечується введенням з шихту V_2O_3 і зменшенням долі лужних оксидів.

Склади деяких стекол промислового виробництва приведені в таблиці 7.

Відомо, що скло найбільш безпечна і екологічно чиста тара для зберігання харчових продуктів.

Серед силікатних стекол найбільш хімічно стійкі висококремнеземні склади стекол. Свинцеві стекла, що містять, у тому числі кришталь, менш хімічно стійкі навіть в порівнянні з листовим або тарним склом.

Унікальною здатністю стекол є здатність пропускати світлове випромінювання. Подібних оптичних властивостей немає ні у одного з природних матеріалів.

Таблиця 7 - Хімічний склад (у мас. %) деяких стекол промислового виробництва

Вид скла	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PbO	B ₂ O ₃
Тарне	72,0	2,5	11,0		14,0		-	-
Листове	70-73	0,5- 2	2-15,9		13,3-16,7		-	-
Сортовий посуд	56,5-76,8	0-1,0	0-9,5	-	0-12,6	3-16,5	12-30	0-4,0
Скловолокно	53	15	17	4	0,3	-	-	10
Лабораторне і медичне	67,4-81	2-5,2	0,5- 10	0,8- 3,5	4,5- 14,7	1,2- 6,1	-	0-12
Оптичне	31,6	-	-	-	-	2,85	65,3	-
Електротехнічне	59,8	3,6	5,5	2,5	5,5	9,8	10,5	BO 2,3
Світлотехнічне	74,1	1,3	7,0	2,1	15,5	-	-	-
Емалі для ґрунтування	39,6-68,1	1-6	0-17	0-1,3	11- 22	0- 3,5	-	0-26
Емалі покривні	30,5-58,2	0,6- 10,5	0-11	-	7,3- 22,7	0- 5,3	-	0- 11,4

Для листового скла завтовшки в 1см інтенсивність випромінювання, пропущена склом, складає 88 – 90 % від інтенсивності того, що падає залежно від вмісту домішок. Листове скло пропускає усю видиму область спектру, його світлопроникність знижується в УФ-області через наявність домішок Fe (III), а в ІЧ-області - домішок Fe (II) [1].

6.4 Нові види стекол

Широке застосування скла в повсякденному житті людства супроводжувалося численними і всебічними дослідженнями його будови, і фізико-хімічних властивостей. Це привело до появи ситалів, які розкрили скло в новій якості. Цей матеріал утворюється в результаті спрямованої кристалізації скла.

Ситалом називається штучний полікристалічний матеріал, отриманий шляхом направленої (каталізованої) кристалізації скла спеціального хімічного складу, що протікає в об'ємі раніше відформованого виробу і має більш високі в порівнянні з цим склом фізико-хімічні властивості. Ситали

складаються з безлічі більш менш дрібних кристалів, пов'язаних між собою міжкристалічним прошарком (рис. 25).

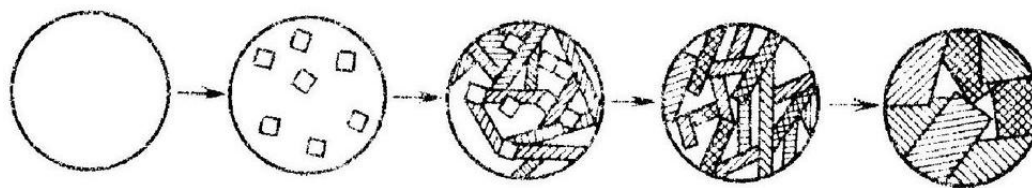


Рис. 25. Формування направленої кристалізації

Початком отримання склокристалічних матеріалів прийнято вважати 1955 рік, коли румунськими вченими був отриманий склокристалічний матеріал, який стали називати "румунський фарфор". Новий матеріал в 2 рази перевищував міцність початкового скла, з нього робили посуд, облицювальні плитки, електроізоляційні вироби.

У 1957 році американська фірма "Coming glassworks" отримала новий матеріал "пірокерам", його розробником був П. Стукі, який з 1947 року працював над світло- і фоточутливими стеклами.

Склади таких стекол знаходяться в системі $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ і містять незначні кількості міді, срібла або золота, яке може випасти у вигляді найдрібніших кристалів в ході термообробки стекол. Фотографічне зображення в склі створюється шляхом вибіркового опромінення через негатив. За цією технологією і сьогодні отримують зображення на стеклах.

П. Стукі нагрівав фоточутливе скло до температури, що перевищує звичайну температуру термообробки, скло при цьому не плавалося, а перетворювалося на непрозорий полікристалічний матеріал, за своєю міцністю набагато перевищуючи початкове скло.

Наявність безлічі центрів кристалізації, їх рівномірний розподіл за усім обсягом забезпечував рівномірне зростання кристалів і створення каркасу, що зберігає жорсткість виробів при підвищених температурах в процесі подальшої кристалізації.

Для перетворення скла на ситал потрібні дві умови:

- скло повинно мати потрібний хімічний склад, сприяючий утворенню кристалічних фаз (кордиерит, сподумен, волластоніт та ін.), що визначають властивості ситалів;
- процес кристалізації такого скла повинен здійснюватися за особливим методом, що сприяє утворенню в склі зародків кристалізації і забезпечує їх перетворення на мікрокристали з переходом скла в більш менш закристалізований стан.

Ситали складаються з кристалічної і залишкової скловидної фаз. Розмір кристалів, як правило, менше 1 мкм, а їх концентрація може мінятися в значних межах (20-90 % за об'ємом). Нові склокристалічні матеріали отримали в різних країнах різні найменування:

- ситали, фотоситали в Росії;
- пірокерам, фотокерам в США;
- вітрокерам, керакс, робакс, церадур, дюран в Німеччині;
- кристон в Чехії.

Ситали підрозділяються на фотоситали, термоситали і шлакоситали. Вони характеризуються тонкозернистою будовою і підвищеними, в порівнянні із склом, фізичними і хімічними властивостями. Розмір кристалів, як правило, менше 1 мкм, а їх концентрація може мінятися в значних межах (20-90 % за об'ємом). Між кристалами є прошарки залишкової скловидної фази, кількість якої може коливатися від 5 до 70 відсотків.

Властивість ситалів ізотропні. За полікристалічністю і деякими властивостями ситали схожі з керамікою, але відрізняються від неї практично повною відсутністю пористості, оскільки вони виходять з розплаву.

Мають незначну усадку, а велика абразивна стійкість робить їх малочутливими до поверхневих дефектів. Щільність ситалів лежить в межах 2400-2950 кг/м³, міцність на вигин - 70-350 МПа, тимчасовий опір - 112-161

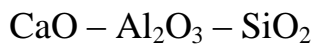
МПа, опір на стиснення - 7000-2000 МПа. Модуль пружності 84 – 141 ГПа. Міцність ситалів залежить від температури. Твердість їх близька до твердості загартованої сталі (7000-10500 МПа). За теплопровідністю ситали в результаті підвищеної щільності перевершують стекла. Термостійкість висока $\Delta t = 50-900$ °С. Застосування ситалів визначається їх властивостями.

Оптичні властивості ситалів у поєднанні з їх механічною міцністю, низькою питомою вагою і здатністю витримувати як дуже низькі, так і дуже високі температури дають можливість широко використати їх в техніці. Діелектричні властивості їх дозволяють замінювати ними дорогі фарфорові вироби, особливо при виробництві дуже точних за розмірами і формами деталей. Висока хімічна стійкість ситалів у поєднанні з термостійкістю надзвичайно бажана для металургії, для автоматизації точного литва. Завдяки ситалам сприятливо вирішуються питання впаїв герметичних виведень для приладів, працюючих при високих температурах і при хімічній дії.

Механічні властивості ситалу дозволяють застосовувати їх в якості деталей різних металевих машин і пристроїв, таких як ситалові поршні, підшипники, деталі клапанних пристроїв, наконечники моніторів і інші. Вони можуть використовуватися при виготовленні деталей, що вимагають поєднання механічної міцності з хімічною стійкістю, термостійкістю, прозорістю і т.п.

Низька питома вага нових ситалів порівняно з найлегшими металами, дозволяє замінити метал на ситал. Виробництво шлакоситалів і піноситалів дозволяє створювати ефективні і недорогі будівельні деталі такі як стінні блоки, перекриття, сходові клітини, ванни, підвіконня, підвищити звуконепроникність будівель. Розроблені сотні складів ситалів, при класифікації їх за хімічним складом виділяють наступні склоутворюючі системи:





При класифікації за типом основної кристалічної фази виділяють евкриптові, сподуменові, кордиєритові, воластонитові, анортитові, піроксенові, геденбергітові і апатитові ситали.

Ситали отримують з розплавів, що застигають в скловидній формі і здатних при повторному нагріванні виділяти певні кристалічні фази. В деяких випадках ситали отримують і за допомогою порошкового методу, що схожий до того, що використовується в кераміці. Проте при отриманні ситалів використовують не кристалічні, а скловидні порошки, які при нагріванні кристалізуються і спікаються в монолітний матеріал полікристалічної будови.

Технології отримання ситалів багато в чому схожа з технологією скла. Вона включає стадії варіння скла, формування виробів і спеціальної термічної обробки.

Ситалова шихта на відміну від скляної вмістом додаткових компонентів, такі як каталізатори кристалізації, які розділяються на наступні групи :

- металеві,
- оксидні,
- комбіновані.

У технології ситалів початок утворення кристалічної фази в об'ємі скла здійснюється на нанорівні. Більше того, в деяких ситалах як технічного, так і будівельного призначення, містяться нанокристалічні фази, які надають цим матеріалам ряд унікальних характеристик. Технічні ситали отримують на основі штучних шихт тих частин силікатних систем, в яких кристалізуються фази, що мають задані властивості.

Для термостійких ситалів такими фазами є кордиєрит, сподумен $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, евкрипит LiAlSiO_4 ; для високоміцних - шпінель, мулліт; для діелектриків - кордиєрит, диопсид, воластоніт і т.д.

Такі властивості, як щільність, коефіцієнт термічного розширення, теплопровідність, модуль пружності і діелектрична проникність залежать від властивостей фаз і аддитивно міняються зі зміною вмісту цих фаз. На фазовий склад ситалів впливають малі (до 1,5 %) добавки модифікаторів (Na, K, Ca, Ba та ін.), склоутворювачів (B, P та ін.) і оксидів проміжного типу, введення яких не міняє склад основних фаз, але помітно збільшує або знижує їх вміст.

Необхідними добавками є речовини, що служать каталізаторами і центрами кристалізації стекел. В якості таких застосовуються: металеві Au, Ag, Cu, Pt, Pd в кількостях від сотих до десятих долей %; окисні TiO_2 , P_2O_5 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , ZnO та ін. (перші %), фторидні Na_3AlF_6 , Na_2SiF_6 , CaF_2 та ін. (обов'язково спільно з Al_2O_3), сірка або сульфати з добавкою коксу, сульфідні.

До складу фотоситалів вводять в якості світлочутливих добавок Au, Ag, Cu у поєднанні з сенсibiliзаторами.

Сенсibiliзатори - речовини, сприяючі повнішому протіканню фотохімічних процесів - підвищенню фоточутливості з утворенням прихованого поверхневого зображення.

При отриманні фотохромних і інших світлочутливих стекел як сенсibiliзаторів використовуються GeO_2 , одновалентне золото, сірчисті сполуки лужних металів та ін. Застосування елементів платинової групи (Pt, Re, Pd, Os, Ir) не вимагає присутності сенсibiliзаторів.

З метою здешевлення виробництва і комплексного використання сировини для виготовлення ситалів використовують: доменний шлак разом з кварцовим піском - для отримання шлакоситалів; магматичні ефузивні і інтрузивні гірські породи основного складу (базальти, габбро, траппи), метаморфічні породи (тремолітові і талькові сланці), осадові породи (лесові

суглинки, вапняна глина), нефеліновий концентрат - для отримання петроситалів.

Емаль має складний склад, переважно легкоплавкий, який у вигляді тонкого шару, що наноситься на металеві вироби, внаслідок чого поверхня захищається склом від окислення.

Як і скло, техніка виробництва і нанесення емалей виникла в Стародавньому Єгипті. Першим з'явилося емалювання дорогоцінних металів, зокрема, емаль наносилася на золоті прикраси, а згодом емалювалися вироби з бронзи.

Початком технічного емалювання вважається друга половина XVIII століття, коли в Німеччині стали покривати побутовий посуд з чавуну, а потім із сталі. Склади емалей представлені в таблиці 8. Вони підбираються з урахуванням функціонального призначення емальованого виробу.

Таблиця 8 - Склади емалей, масових відсотків

Компонент	Одношарова емаль для сталі	Емаль для побутового посуду з алюмінію	Ситалове покриття для ніхром
SiO ₂	30,47	-	37,90
Na ₂ O	17,19	21,15	-
K ₂ O	7,08	5,50	4,80
Li ₂ O	8,36	2,00	7,30
MgO	-	-	2,00
CaO	0,55	-	9,10
ZnO	-	-	4,00
BaO	-	-	2,00
Al ₂ O ₃	3,68	24,84	26,60
B ₂ O ₃	13,81	11,25	-
TiO ₂	16,61	2,50	6,30
P ₂ O ₅	1,70	32,78	-
Fe ₂ O ₃	0,20	-	-
CoO	0,50	-	-
NiO	0,10	-	-
MnO	0,10 -	-	-

Глазур – це тонке скловидне покриття на поверхні керамічних виробів, що утворюється в результаті нанесення і плавлення на їх поверхні легкоплавких сполук. Появу глазури на керамічних виробах археологи відносять до IV тисячоліття до н.е. в Єгипті і кінця II тисячоліття в Месопотамії. У бронзовому столітті для цього застосовувалася технологія, що ґрунтувалася на низькій температурі плавлення лугу, що міститься в золі рослин, яка змішувалася з подрібненим кварцем.

Для глазурованих виробів був характерний синій або зелений колір, який отримувався завдяки присутності оксидів заліза і міді.

У I тисячолітті в Ассирії глазурювання досягло високого рівня. Техніка приготування кольорової глазури фриткуванням була записана на глиняних обпалених плитках бібліотеки царя Ассирії в VII столітті до н.е.

Основними барвниками глазури є оксиди металів. До XVII століття найпоширенішими були кобальт для отримання синього, мідь для зеленого або червоного при відновному випаленні, олово для білого, марганець для червоного, сурма - для жовтого і залізо для червоних і коричневих тонів.

Глазур класифікують за різними ознаками. За складом глазур ділиться на польовошпатну, цирконієву, стронцієву, борно-свинцеву і інші. Деякі склади глазури приведені в таблиці 9.

Таблиця 9 - Склади глазур

Компонент	Глазур для твердого фарфору	Глазур для майоліки
SiO ₂	74,01	36,80
Na ₂ O	1,09 1	1,32
K ₂ O	3,31	0,54
CaO	4,65	1,81
MgO	2,93	1,23

Al ₂ O ₃	13,71	4,90
B ₂ O	-	11,90
TiO ₂	0,10	0,26
Fe ₂ O ₃	0,20	0,22
PbO	-	39,80

За температурою плавлення розрізняють глазурі тугоплавкі з температурою розливу 1100 °С і вище та легкоплавкі.

За способом приготування глазурі можуть бути сирими фритованими чи заздалегідь підготовленими нефритованими. Сиру глазур використовують у виробництві фарфору і фаянсу. До їх складу не повинні входити компоненти розчинні у воді.

За просвічуваністю глазурі можуть бути глухими і прозорими. Для досягнення ефекту глушення глазурі до складу додають TiO₂, ZrO₂, SnO₂. Глазур може мати різний колір, який досягається завдяки введенню фарбувальних оксидів і солей, розчинних в розплаві.

Список літератури

1. Керамика: исследование сырья, структура, свойства : учебное пособие / А.М. Салахов, Р.А. Салахова. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2013. – 316 с.
2. Основы технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов : учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» / А. А. Сакович. – Минск : БГТУ, 2008. – 110 с.
3. Салахов А.М., Салахова Р.А. Керамика для технологов – Казань: Видвництво гос. техн. ун-ту, 2010. – 232с.

4. Корнілович Б.Ю., Андрієвська О.Р., Племянніков М.М., Спасьонова Л.М. Фізична хімія кремнезему і нанодисперсних силікатів: навчальний посібник за ред чл.-кор. НАН України Б.Ю. Корніловича. – К.: «Освіта України», 2013. – 178 с.
5. Бакунов В.С. Оксидная керамика и огнеупоры. Спекание и ползучесть: Учеб. пособие по курсу "Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов" /В.С. Бакунов [и др.]. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. – 584с.
6. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения/ Г. Готтштайн; пер. с англ. К.Н. Золотовой, Д.О. Чиркина; под ред. В.П. Зломанова. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 400 с.
7. Сулименко Л.М. Общая технология силикатов: Учебник. — М.: ИНФРА-М, 2004. — 336 с.
8. Химическая технология керамики: Учебн. пособие для вузов/Под ред. проф. И.Я. Гузмана.– М.: ОООРИФ «Стройматериалы», 2003.– 496с.
9. Практикум по технологии керамики: Учебн. пособие для вузов/ Н.Т. Андрианов, А.В. Беляков, А.С. Власов, И.Я. Гузман, Е.С. Лукин, М.А. Мальков, Ю.А. Мосин, Б.С. Скидан/ Под ред. проф. И.Я. Гузмана.– М.: ОООРИФ «Стройматериалы», 2005. –336с.
10. Торопов Н.А., Булак Л.Н. Кристаллография и минералогия. Л.: Изд-во лит. по строительству, 1972. 503 с.
11. Шульц М.М. Стекло: Структура, свойства, применение// Соросовский Образовательный Журналю - 1996. - № 3. - С. 49-55.
12. Барзаковский В.П., Добротин Р.Б. Труды Д.И. Менделеева в области химии силикатов и стеклообразного состояния. - М.- Л.: Изд-во АН СССР, 1960. - 217 с.

13. Шульц М.М., Мазурин О.В. Современные представления о строении стекол и их свойствах. - Л.: Наука, 1979. - 197 с.
14. Смолеговский А.М. Развитие представлений о структуре силикатов. М.: Наука, 1979. - 231 с.
15. Либау Ф. Структурная химия силикатов. - М.: Мир, 1988. – 410 с.

Укладачі:

доцент кафедри ХТКС, к.т.н., доцент І.С. Суббота

доцент кафедри ХТКС, к.х.н., доцент Л.М. Спасьонова

асистент кафедри ХТКС Т.І. Булка

(посада викладача, прізвище та ініціали, підпис)

Ухвалено на засіданні кафедри
Протокол № 8 від 27.02. 2019 р.

Завідувач кафедри ХТКС,

чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф. Б.Ю. Корнілович