

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

А. И. ХРИСТОФОРОВ
И. А. ХРИСТОФОРОВА

ВВЕДЕНИЕ В СПЕЦИАЛЬНОСТЬ «ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ»

Учебно-практическое пособие



Владимир 2016

УДК 66.01
ББК 35
Х93

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор
профессор кафедры общей химии и химической технологии
Национального исследовательского
Томского политехнического университета
В. В. Коробочкин

Доктор химических наук, профессор
зав. кафедрой химии Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых
Б. А. Кухтин

Печатается по решению редакционно-издательского совета ВлГУ

Христофоров, А. И. Введение в специальность «Химические технологии» : учеб.-практ. пособие / А. И. Христофоров, И. А. Христофорова ; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2016. – 123 с.
ISBN 978-5-9984-0728-4

Освещены некоторые теоретические аспекты химической технологии полимерных материалов, стекла, керамики, огнеупоров, вязущих изделий. Приведен лабораторный практикум.

Предназначено для студентов вузов, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 – Химическая технология (бакалавриат) очной, заочной и дистанционной форм обучения.

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС ВО.

Табл. 3. Ил. 37. Библиогр.: 24 назв.

УДК 66.01
ББК 35

ISBN 978-5-9984-0728-4

© ВлГУ, 2016

ВВЕДЕНИЕ

Происхождение слова «технология» (от греч. *téchnē* – искусство, умение, мастерство и *logos* – учение, наука) указывает на его значение: учение об умении перерабатывать исходные вещества в полезные продукты.

В зависимости от основных приемов переработки исходных веществ и назначения продуктов различают: технологию металлов, технологию машиностроения, пищевую технологию и т. д.

Химическая технология изучает процессы переработки, в которых превалируют химические и физико-химические явления, приводящие к коренному изменению состава, свойств и строения веществ.

Большое значение в современной жизни приобретают материалы, не существующие в природе или существующие в малых количествах, но являющиеся необходимыми компонентами для многих производств (полимерные композиционные материалы, обладающие уникальными свойствами: защитные и красящие, скрепляющие и разрушающие и т. д.).

Основные тенденции развития современной химической промышленности связаны прежде всего с решением глобальных проблем человечества. К ним относят: ограниченность продовольственных ресурсов Земли, ресурсов минерального сырья для промышленности, энергетических ресурсов; предотвращение загрязнения биосферы.

Все эти проблемы взаимосвязаны и должны решаться комплексно. При этом существенно возрастает роль биотехнологии: применяют биотехнические методы борьбы с токсикантами, загрязнением почвы, воды и атмосферы; микробиологические методы извлечения полезных ископаемых; биологические методы при производстве ферментов и биологически активных веществ, которые превосходят по эффективности возможности традиционных методов.

Важнейшие направления фундаментальных и прикладных исследований в настоящее время – создание новых материалов (полимеров, эластомеров, керамики, волокон и др.); химическая безопасность и охрана окружающей среды; разработка новых высокоэффективных химико-технологических процессов, связанных с применением высоких энергий и методов ускорения реакций; новых процессов химической переработки минерального сырья; новых методов инструментального химического анализа; диагностика химических процессов, свойств материалов и изделий; химическая энергетика и создание новых химических источников тока.

Глава 1

КРАТКИЙ ОБЗОР РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Химическая технология связана с целевым преобразованием природных ресурсов в продукт потребления при наличии химических превращений.

Химическая технология – это наука о наиболее экономичных и экологически обоснованных методах химической переработки сырых природных материалов в предметы потребления и средства производства [1].

Понятие химической технологии связано с разнообразием упомянутых методов.

Укрощение огня человеком стало отправной точкой в развитии прахимии и первичных ремесел. Вода, огонь и природные материалы (минеральное, растительное и животное сырье) – эти доступные древнему человеку элементы природы стали основой простейших производств, давших затем толчок развитию первичной базы той науки, которую мы называем химией. В алхимический период появились секреты ремесла, передававшиеся по наследству, т. е. то, что сегодня именуется технологией. Организационные формы первичных технологий совершенствовались по цепочке: ремесло – промысел – промышленность, но основные составляющие оставались, по сути, прежними: сырье – энергия (тепловая) – взаимодействие – разделение (очистка). Самым неизведанным, магическим звеном в этой цепочке были правила проведения процесса и механизмы взаимодействия (т. е. химические реакции) [2].

Люди античности знали и использовали в своей жизни многие химические вещества: серу, природную соду, уксус, зажигательные смеси, минеральные и растительные краски, растительные масла. В Древнем Китае были известны способы получения бумаги, красителей, сахара. Финикийцы производили пурпур. Индейцы доколумбовых времен упаривали природные соки. Древние ремесла включали в себя все известные на сегодняшний день единичные процессы

технологии: гидравлические, механические, тепловые, диффузионные, химические и биохимические. В XIV в. Европа узнала черный порох, его изобретение связывают с именем монаха Бертольда Шварца.

Алхимики не только закрепили в сознании человечества слово «химия», известное по греческим письменным источникам с середины V в., не только произвели новые продукты, включающие в себя серную, азотную, мышьяковистую кислоты, сулему, нашатырь, но и дали толчок развитию новых ветвей науки – химии благородных металлов и фармацевтической химии. В XVI в. началась эпоха химии как науки, необходимо было описывать, систематизировать и анализировать накопленный опыт. Арабскими алхимиками были разработаны различные химические аппараты и процессы: кальцинации (обжига), растворения, сгущения, фильтрования, дистилляции, амальгамирования. Пришло время технологии на уровне промыслов и мануфактур.

В середине XVI в. в России уже известны промыслы по изготовлению пороха, красок, селитры, соды, серной кислоты, «серы горючей», канифоли, воска и др. К старинным российским промыслам, так или иначе причастным к химической технологии, следует отнести производство поваренной соли, обжиг древесного угля, смолокурение. В 1745 г. на реке Ухта построен первый завод по переработке нефти и производству осветительного керосина и смазочных масел, в 1873 г. на Тентелевском заводе в Петербурге заработала установка по производству серной кислоты из серы.

Во второй половине XVIII в. устанавливаются качественно новые отношения между химической наукой и химическим производством: на базе фундаментальных наук рождается наука о химической технологии. Химическая промышленность в современном ее понимании ведет свое начало от разработки в 1789 г. французским химиком Н. Лебланом метода получения синтетической соды.

Расширение гаммы продуктов потребления, получаемых химическими способами, стремление производить более дешевые продукты привело к созданию качественно новых, непрерывных, экономичных технологий. Проблемы, связанные с интенсификацией земледелия, обусловили появление технологий по производству

минеральных удобрений – сначала фосфатных, затем калийных и, наконец, азотных. Для производства последних требовалась простейшая переработка неограниченного по запасам сырья – азота воздуха. Синтез аммиака по методу Габера – Боша открыл новый этап развития химической технологии, когда от стехиометрических уравнений как базы создания процесса исследователи перешли к термодинамическим и кинетическим расчетам вероятности и скорости реализации технологических процессов.

В начале XX в. стала интенсивно развиваться промышленная химия. Процессы разрабатывались с использованием материальных и тепловых балансов, термодинамических расчетов. Создавались новые промышленные процессы: производство серной кислоты из колчедана (1903 г., Тентелевский завод); производство азотной кислоты через окисление аммиака (1915 – 1917 гг., инженер И. И. Андреев, г. Донецк); по способу С. В. Лебедева в 1931 г. начато производство синтетического каучука; химики В. Н. Ипатьев и Н. Д. Зелинский заложили научные основы исследования каталитических превращений высококипящих углеводородов – процессов вторичной переработки нефти. Разработка этих процессов фактически определила их технологию на все столетие.

Во второй половине XX в. основное внимание уделялось технологическим операциям в их совокупности. Развитие человеческого общества привело к необходимости не просто производить продукт, а делать это наиболее экономным путем и так, чтобы не навредить окружающей среде.

Вместе с химическими промыслами и промышленностью в России формируется и развивается система инженерно-химического образования. В 1804 г. в университетах Москвы, Казани, Харькова были организованы кафедры технологии.

В конце XIX в. в России работали не только мелкие, небольшие заводики, но и такие хорошо организованные производства основной химии, как Тентелевский, Бондюжский заводы, однако в целом химическая промышленность не играла заметной роли в экономике страны.

Мощный импульс развитию химической промышленности был дан в 1920 – 1932 гг. Тогда была создана отрасль минеральных удобрений, были построены крупные заводы по выпуску химических волокон, син-

тетического каучука, строительных и оборонных материалов, пластмасс и синтетических смол. Следующий шаг к интенсивной химизации народного хозяйства нашей страны был сделан в 1959 – 1970 гг. Огромные мощности были задействованы в производстве сложных и комплексных удобрений, нефтехимии, целлюлозы, цемента.

В создание отечественной химической промышленности и развитие технологических наук внесли вклад многие русские и советские ученые и инженеры. Крупнейшие ученые дореволюционной России – М. В. Ломоносов, Н. Н. Зинин, А. М. Бутлеров, Д. И. Менделеев, В. В. Марковников, А. К. Крупский, И. И. Андреев. В 30 – 50-е гг. XX в. Н. Н. Семенов и другие сформулировали теоретические положения в области цепных реакций, что явилось детальной разработкой процессов синтеза полиэтилена высокого давления, полистирола, поливинилхлорида и др. Производство пластических масс, синтетических смол и искусственных волокон открыло новый этап в получении материалов с заданными свойствами. Значительный вклад в развитие химической технологии и создание химической промышленности внесли видные ученые СССР: Г. С. Петров, Н. Д. Зелинский, П. А. Каблуков, Н. Ф. Юшкевич, П. А. Тищенко, В. Н. Шульц, Н. Н. Ворожцов, А. Г. Касаткин, П. М. Лукьянов, Н. М. Жаворонков, Г. К. Боресков, М. М. Дубинин, И. И. Китайгородский, В. В. Кафаров и многие другие [3 – 6].

Вопросы для самопроверки

1. Дайте понятие химической технологии.
2. Назовите организационные формы химической технологии.
3. Какие методы химической технологии применяли в античности?
4. Какие химические продукты были изобретены в алхимический период?
5. Какие промыслы, связанные с химической технологией, существовали в России в XVI – XVII вв.?
6. Каким образом развивались химические технологии в XVII – XVIII вв.?
7. Назовите продукты химической технологии, появившиеся в начале XX в. Кто их изобрел?
8. Перечислите способы, которые были внедрены в производство с середины XX в. и до 2016 г.

Глава 2

ВВЕДЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИЮ ПОЛУЧЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС

2.1. Свойства и применение полимерных материалов

Полимерными материалами (ПМ) называют одно- или многокомпонентные системы, основу которых составляют высокомолекулярные соединения, или полимеры. Состав ПМ весьма разнообразен и представлен индивидуальными полимерами и сложными системами, включающими в себя разнообразные компоненты, регулирующие технологические и эксплуатационные свойства материала. К подобным компонентам относят различные химически инертные или активные вещества: растворители, пластификаторы, загустители, красители, антипирены, антиоксиданты, термо- и светостабилизаторы, антирады, структуро- и порообразователи. Они получили название наполнителей, поэтому большинство ПМ можно рассматривать как наполненные полимеры.

Для ПМ характерны широкие возможности регулирования состава, структуры и свойств, что не всегда может быть достигнуто в традиционных материалах (металлы, керамика, древесина). Многовариантность свойств обуславливает весьма широкое и многообразное использование ПМ – от химических волокон и порошков до твердого ракетного топлива.

Полимерные материалы классифицируют по области их использования и назначения, природе полимерной фазы, физическим и химическим превращениям, протекающим в ней при производстве и обработке.

По использованию и назначению ПМ делят:

- на пластические массы (пластики) и композиты;
- эластомеры (каучуки и резины);
- химические волокна и пленки;
- полимерные покрытия, клей и герметики.

В соответствии с назначением среди них выделяют ПМ общего назначения и функциональные ПМ (фрикционные, тепло- и электроизоляционные, электропроводящие, антикоррозионные и т. п.).

По природе полимерной фазы (матрицы) ПМ делят:

- на природные (натуральные);
- химические (искусственные и синтетические).

По характеру превращений, протекающих в полимерной фазе на стадиях производства и переработки в изделия, ПМ делят:

- на термопластичные;
- термореактивные.

Особые свойства ПМ:

1) малая плотность и, как следствие, высокий условный показатель прочности («весовая прочность»), т. е. отношение временного сопротивления разрыву к плотности, превышающий аналогичный показатель для лучших сортов стали;

2) стойкость к агрессивным средам, атмосферному и радиационному воздействиям;

3) высокие радио- и электротехнические свойства, в том числе диэлектрические показатели, мало зависящие от температуры и частоты электрического поля;

4) широкий диапазон фрикционных и антифрикционных свойств;

5) специфические оптические свойства, способность пропускать лучи света в широком диапазоне волн, в том числе ультрафиолетовые (70 % для полиметилметакрилата против 1 – 3 % для силикатного стекла);

б) многообразие физико-механических свойств (от жестких до упругих резиноподобных материалов) и сочетание в одном материале противоположных качеств, например твердости и гибкости («бронированные» полимеры).

К недостаткам ПМ относят:

- низкую теплостойкость (исключая фторопласты и кремнийорганические полимеры), которая не превышает 120 °С;
- недостаточную твердость (6 – 60 кгс/мм² по Бринеллю);
- ползучесть и релаксацию напряжения;
- большое тепловое расширение;
- низкую теплопроводность, затрудняющую отвод тепла (в 500 – 600 раз ниже теплопроводности металлов).

Методы переработки ПМ в изделия. В отличие от переработки металлов и древесины все методы переработки ПМ отличаются простотой, низкой энерго- и трудоемкостью, возможностью получить нужное состояние поверхности изделия без дополнительной обработки и почти полной безотходностью производства. Так, например, ко-

эффицент использования материала при переработке ПМ достигает 0,95 – 0,98, в то время как при литье он составляет 0,6 – 0,8, а при механической обработке металлов – всего 0,2 – 0,6, поэтому процессы изготовления изделий из ПМ являются наиболее экономичными.

Выделяют следующие методы переработки: холодное и горячее прессование, литье под давлением, вакуум-формование, заливку в форму, вспенивание, экструзию, пневмоформование и др.

Полимерные материалы производят из простых органических соединений – мономеров, источником которых являются широко распространенные и доступные виды сырья: ископаемые угли, нефть, газ, воздух и известь. Таким образом, производство ПМ и изделий из них практически ограничено только уровнем развития химической и нефтехимической промышленности.

Перечисленные выше преимущества ПМ относительно традиционных материалов обусловили все возрастающие масштабы и опережающий рост их производства по сравнению с производством металлов.

Так, уже в период 70 – 90-х гг. XX столетия производство ПМ увеличилось на 180 %, тогда как производство стали выросло всего на 23 %. Эта разница в темпах роста производства ПМ и металлов продолжает увеличиваться, что свидетельствует об уменьшении потребления мировым народным хозяйством черных металлов и все возрастающей потребности его в ПМ.

Потребителями ПМ являются практически все отрасли промышленности и народного хозяйства (рис. 2.1): общее машиностроение; авиастроение; автомобилестроение; электротехника и радиоэлектроника; железнодорожный транспорт; судостроение; строительство; сельское и водное хозяйство; пищевая промышленность; медицина.

Внедрение ПМ положительно сказывается на состоянии традиционных отраслей народного хозяйства. Оно также вызвало качественный скачок в развитии техники и технологии, определило технический прогресс в современном машиностроении, ракетной и атомной промышленности, в самолетостроении, телевидении, радиоэлектронике, восстановительной хирургии и медицине в целом [7].



Рис. 2.1. Применение пластиковых масс в различных отраслях потребления

Вопросы для самопроверки

1. Дайте понятие полимерных материалов.
2. Назовите области применения полимерных материалов.
3. Каким образом классифицируют ПМ?
4. Какое сырье используют для получения полимерных материалов?
5. Где применяют полимерные материалы?

2.2. Основы технологии получения и переработки полиэтилена

Полиэтилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ – карбоцепной термопластичный кристаллический полимер белого цвета (рис. 2.2) со степенью кристалличности при 20 °С 0,5 – 0,9. При нагревании до температуры,



Рис. 2.2. Полиэтиленовые гранулы

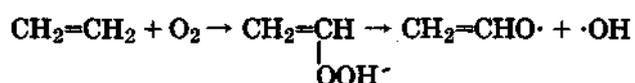
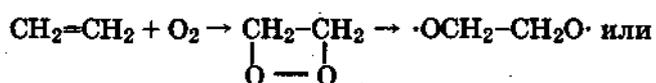
близкой к температуре плавления, он переходит в аморфное состояние. Макромолекулы полиэтилена (ПЭ) имеют линейное строение с небольшим количеством боковых ответвлений. Полиэтилен водостоек, не растворяется в органических растворителях, но при температуре выше 70 °С набухает и растворяется в ароматических углеводородах и галогенпро-

изводных углеводородов. Стоек к действию концентрированных кислот и щелочей, однако разрушается при воздействии сильных окислителей. Обладает низкой газо- и паропроницаемостью. Звенья ПЭ неполярны, поэтому он обладает высокими диэлектрическими свойствами. Практически безвреден.

Может эксплуатироваться при температурах от –70 до +60 °С. Свойства ПЭ существенно зависят от способа полимеризации, в соответствии с чем различают ПЭ высокого давления (ПЭВД) (низкой плотности) и ПЭ низкого давления (ПЭНД) (высокой плотности).

Полиэтилен низкого давления отличается от ПЭВД большей плотностью, более высокой степенью кристалличности, лучшими температурными характеристиками и физико-механическими свойствами. Технология производства ПЭ высокого и низкого давления различна. Полиэтилен высокого давления получают методом *радикальной полимеризации* этилена в газовой фазе при температуре 180 – 300 °С и давлении 150 – 300 МПа в присутствии молекулярного кислорода (0,003 % об.) или пероксида ди-*трет*-бутила.

Реакция протекает через стадию образования пероксида или гидропероксида этилена с последующим гомолитическим распадом их до би- или монорадикалов, инициирующих далее процесс полимеризации:



Полимеризация этилена протекает с выделением большого количества тепла и описывается общим уравнением



Конверсия этилена в полиэтилен и свойства полученного полимера зависят от температуры, давления, концентрации инициатора и времени полимеризации. При повышении давления увеличиваются степень конверсии, молекулярная масса, плотность и механическая прочность полиэтилена. При повышении температуры степень конверсии уменьшается, а остальные показатели увеличиваются. Повышение концентрации кислорода приводит к увеличению степени конверсии и снижению молекулярной массы полимера. Оптимальное время процесса составляет 1 – 3 мин, дальнейшее увеличение его не влияет на степень конверсии этилена в полиэтилен.

Технологический процесс полимеризации этилена в присутствии молекулярного кислорода включает в себя следующие основные стадии: смешение этилена с возвратным газом и кислородом; двухстадийное сжатие газовой смеси; полимеризацию этилена; разделение полимера и непрореагировавшего этилена и грануляцию полимера. Технологическая схема подобного процесса приведена на рис. 2.3.

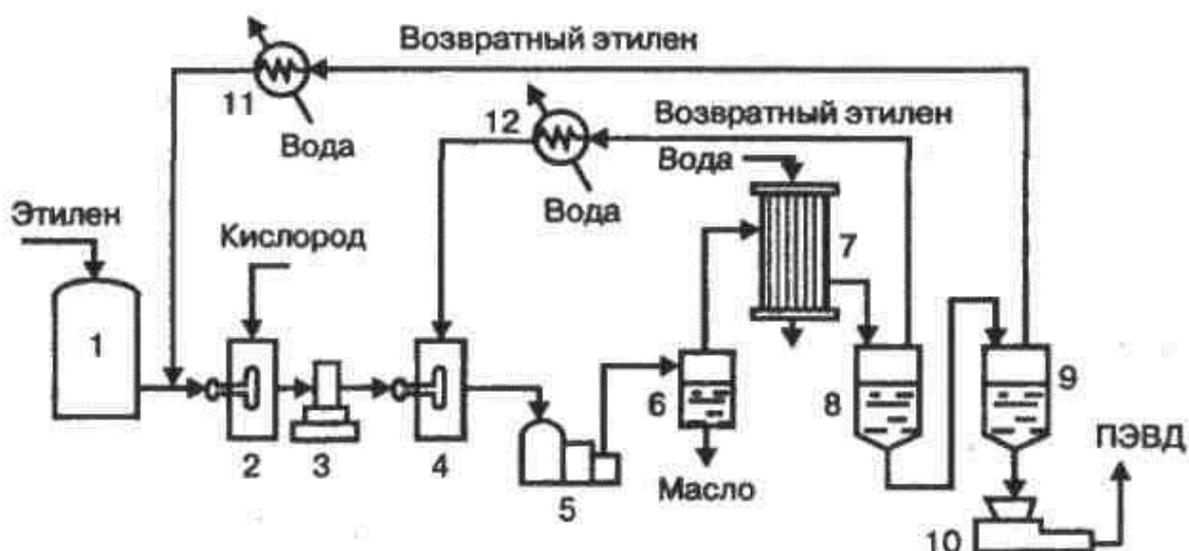


Рис. 2.3. Технологическая схема производства ПЭВД: 1 – хранилище этилена; 2 – смеситель этилена низкого давления; 3 – компрессор первого каскада; 4 – смеситель этилена высокого давления; 5 – компрессор второго каскада; 6 – маслоотделитель; 7 – трубчатый реактор; 8 – отделитель высокого давления; 9 – отделитель низкого давления; 10 – гранулятор; 11, 12 – холодильники

Свежий этилен из хранилища 1 и возвратный этилен из отделителя низкого давления 9 подаются в смеситель 2, куда поступает кислород. Газовая смесь сжимается в компрессоре первого каскада 3, смешивается в смесителе 4 с возвратным этиленом из отделителя высокого давления 8 и сжимается в компрессоре второго каскада 5 до давления 150 – 300 МПа. Когда газ прошел через маслоотделитель 6, он подается в трубчатый реактор полимеризации 7. Из него продукты реакции поступают в отделитель высокого давления 8, где из них выделяется часть не вступившего в реакцию этилена. Он охлаждается в холодильнике 12 и направляется в смеситель 4. Полиэтилен в виде расплава из отделителя высокого давления 8 подается в отделитель низкого давления 9, где от него при давлении $1,5 \cdot 10^6$ Па отделяется остаток этилена, который после охлаждения в холодильнике 11 поступает на смешение со свежим этиленом. Расплавленный ПЭ поступает на грануляцию в гранулятор 10, в котором он продавливается через фильтры, режется, затем в виде гранул поступает на дальнейшую переработку.

Современные установки по производству ПЭВД имеют мощность до 150 тыс. т в год. Конверсия этилена за один оборот составляет около 0,2 при выходе полимера 95 – 98 %. Вследствие низкой стоимости и достаточно высоких качеств ПЭВД этим методом в настоящее время производится около 75 % всего полиэтилена в мире.

Полиэтилен низкого давления получают методом координационно-ионной полимеризации этилена в растворе бензина при температуре 70 – 80 °С и давлении 0,15 – 0,3 МПа в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов (катализаторов Циглера – Натты). Среди них наибольшее распространение получили катализаторы состава $Al(C_2H_5)_2Cl \cdot TiCl_4$.

Технологический процесс производства ПЭНД включает в себя следующие основные стадии: приготовление катализаторного комплекса; полимеризацию этилена; выделение порошкообразного полимера и разложение остатков катализатора; промывку и сушку полиэтилена.

Скорость полимеризации и свойства получаемого ПЭНД зависят от температуры, давления и активности катализатора, которая определяется мольным соотношением диалкилалюминия и тетрахлорида титана. При повышении содержания последнего в контактной массе

возрастают скорость процесса и выход ПЭ, но снижается его молекулярная масса. Для регулирования молекулярной массы полимера в этилен вводится водород, который играет роль передатчика цепи. Катализаторный комплекс легко разрушается под воздействием кислорода воздуха и влаги, поэтому процесс полимеризации проводится в атмосфере азота и в среде обезвоженного бензина. К недостаткам метода ионной полимеризации относят огнеопасность, невозможность регенерации катализатора и сложность процессов его отмывки и очистки бензина.

Полиэтилен перерабатывается посредством всех методов, используемых для переработки термопластичных полимеров; посредством литья под давлением, экструзии и прессования. Он легко сваривается, способен образовывать различные сополимеры. Благодаря широкому комплексу свойств ПЭ применяется во многих отраслях промышленности и народного хозяйства: кабельной, радиотехнической, химической, легкой промышленности, медицине и др. Из ПЭ изготавливают различные изделия технического назначения: трубы, кабельную изоляцию, упаковочный материал, предметы домашнего обихода, парниковые покрытия (рис. 2.4). Около 70 % ПЭ выпускают для этих целей в виде пленки и листового материала. Мировое производство ПЭ составляет свыше 30 млн т в год [7, 8].

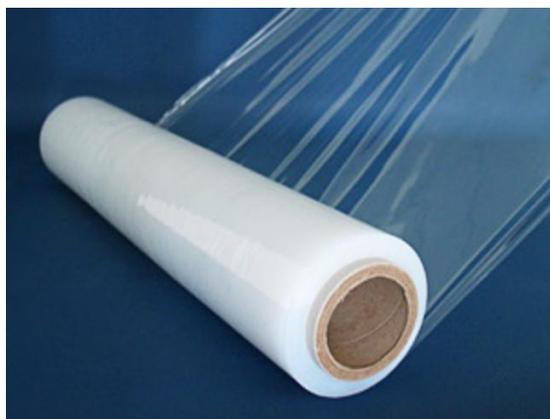


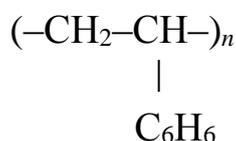
Рис. 2.4. Изделия из полиэтилена

Вопросы для самопроверки

1. Напишите формулу полиэтилена. Назовите его свойства.
2. Назовите различия ПЭВД и ПЭНД.
3. Запишите уравнение реакции получения полиэтилена.
4. Нарисуйте и опишите технологическую схему производства ПЭВД.
5. Опишите процесс получения ПЭНД.
6. В каких сферах деятельности человека применяют ПЭ?

2.3. Полистирол: сырье, характеристики, методы получения

Полистирол – это карбоцепной термопластичный аморфный полимер с молекулярной массой от 50 до 300 тыс. ед. (рис. 2.5).



Макромолекулы полистирола (ПС) имеют преимущественно линейное строение «голова к хвосту» с небольшим количеством боковых ответвлений. Полистирол – бесцветное твердое вещество с

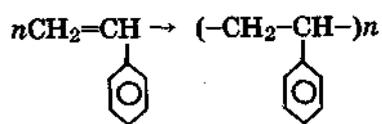


Рис. 2.5. Гранулы полистирола

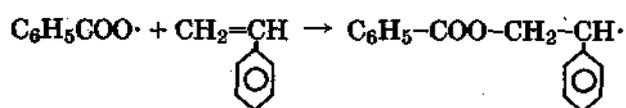
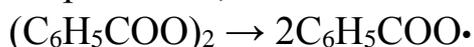
температурой стеклования 93 °С, плотностью 1,05 т/м³, каучукоподобное при температуре 80 – 150 °С. Водостоек, растворяется в стироле, ароматических углеводородах, хлорпроизводных углеводородов, сложных эфирах; нерастворим в алифатических углеводородах, низших спиртах, диэтиловом эфире. Полистирол устойчив к действию разбавленных кислот, щелочей и растворов солей. Обладает хорошими диэлектрическими свойствами, не зависящими от температуры.

Вследствие низкой теплостойкости (75 °С по Мартенсу) ПС может эксплуатироваться при температуре не выше 60 °С. В отличие от полиолефинов он имеет высокую твердость, но весьма хрупок. При этом хрупкость увеличивается в процессе эксплуатации вследствие старения материала. Этого недостатка лишен ударопрочный полистирол (УПС) и сополимеры стирола, акрилонитрила и бутадиена. При нагревании до температуры 300 – 400 °С ПС деполимеризуется с образованием мономера.

Полистирол получают методом радикальной полимеризации стирола в присутствии инициаторов (пероксиды, динитрил *азо-бис-изомасляной* кислоты) или без них (термическая полимеризация):



При инициаторе – пероксиде бензоила – реакция протекает через стадию образования бензоатного радикала, присоединяющегося к группе CH_2 молекулы стирола с образованием более стабильного первичного радикала, начинающего цепь:



По технологическому оформлению процесса различают полимеризацию в блоке (массе), эмульсии, суспензии или растворе. Промышленное значение имеют следующие методы производства ПС:

- блочная полимеризация с неполной конверсией стирола (непрерывный способ);
- суспензионная полимеризация (периодический способ);
- блочно-суспензионная полимеризация (периодический способ).

Блочный метод (в массе). При блочной полимеризации достижение полной (до 0,99) конверсии стирола в одном реакторе экономически нерентабельно вследствие длительности процесса и необходимости поддерживать высокую температуру в конце полимеризации, что приводит к снижению молекулярной массы полимера, поэтому в промышленности в настоящее время применяется метод блочной полимеризации с неполной конверсией стирола в каскаде аппаратов или в аппаратах смешения и вытеснения (интенсифицированный способ). Этот способ производства наиболее распространен в отечественной промышленности, с его помощью получают до 80 % ПС от всего объема, производимого в стране.

В интенсифицированном способе производства блочного ПС полимеризация мономера сначала осуществляется до степени конверсии 0,7 – 0,8 в двух полимеризаторах смешения, а затем – до степени конверсии 0,95 в реакторе вытеснения колонного типа.

Технологический процесс производства блочного ПС интенсифицированным способом включает в себя следующие стадии: предварительную полимеризацию, окончательную полимеризацию, вакуум-экструзию полимера, гранулирование и складирование готового продукта.

Технологическая схема интенсифицированного способа производства блочного ПС представлена на рис. 2.6.

Смесь свежего и возвратного регенерированного стирола из емкости 1 подается в напорный бак 2, откуда, пройдя фильтр 3, поступает последовательно в форполимеризаторы (реакторы предварительной полимеризации) 4 и 5. В первом форполимеризаторе при температуре 120 °С достигается степень конверсии 0,5, во втором – при температуре 125 °С степень конверсии 0,7 – 0,8.

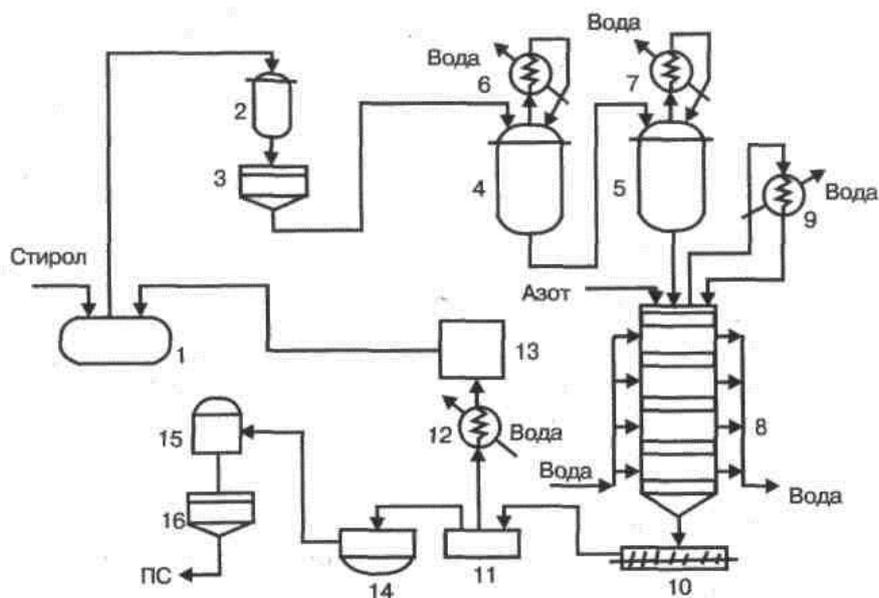


Рис. 2.6. Технологическая схема производства блочного ПС: 1 – емкость для стирола; 2 – напорный бак; 3 – фильтр; 4, 5 – форполимеризаторы; 6, 7, 9, 12 – холодильники-конденсаторы; 8 – полимеризационная колонна; 10 – шнек; 11 – вакуум-экструдер; 13 – система регенерации стирола; 14 – охлаждающая ванна; 15 – гранулятор; 16 – вибросито

Реакционное тепло из форполимеризаторов отводится за счет испарения части стирола, пары которого конденсируются в холодильниках-конденсаторах 6 и 7 и возвращаются в полимеризаторы. Из форполимеризатора 5 частично заполимеризовавшийся стирол

подается в полимеризационную колонну 8, где при температуре 125 – 200 °С завершается полимеризация до степени конверсии 0,95. Отвод тепла из колонны осуществляется с помощью холодильника-конденсатора 9. Во избежание окисления стирола кислородом воздуха в колонну 8 подается азот. Расплав ПС шнеком 10 перемещается в вакуум-экструдер 11, где из него удаляются пары стирола, которые конденсируются в холодильнике-конденсаторе 12. Конденсат стирола из него направляется в систему регенерации 13 и оттуда в емкость 1 на смешение со свежим мономером. Отвакуумированный расплав ПС проходит охлаждающую ванну 14 и поступает в грануляционное устройство 15, после чего подвергается классификации на вибросите 16.

Производство ПС блочно-суспензионным методом. Основной недостаток полимеризации в массе – затруднения с отводом реакционного тепла, что устранено в методе суспензионной полимеризации, в котором отвод тепла облегчен через водную дисперсионную фазу. Это позволяет в широких пределах изменять условия полимеризации и получать ПС различного качества.

Суспензионная полимеризация стирола протекает в водной среде в присутствии инициаторов полимеризации, растворимых в мономере и нерастворимых в воде, поэтому реакция осуществляется как бы в объеме маленького блока (капли). Инициаторы реакции – органические перекиси: пероксид бензоила, *трет*-бутилпербензоат и др. Для повышения устойчивости суспензии стирола в воду добавляют стабилизаторы, например гидроксид магния, поливиниловый спирт и др. Полученный ПС легко отделяется от водной фазы и осаждается на дне реактора.

Разновидность суспензионного метода полимеризации – блочно-суспензионная полимеризация, в которой совмещены преимущества блочной и суспензионной полимеризации. Она широко применяется для производства ударопрочного ПС и полимера, предназначенного для получения пенополистирола (ПСВ). Технологический процесс блочно-суспензионной полимеризации включает в себя следующие стадии: предварительную полимеризацию стирола в массе (получение форполимера); окончательную полимеризацию форполимера в суспензии; отделение, промывку и сушку гранул ПС.

Технологическая схема производства ПС блочно-суспензионным способом представлена на рис. 2.7.

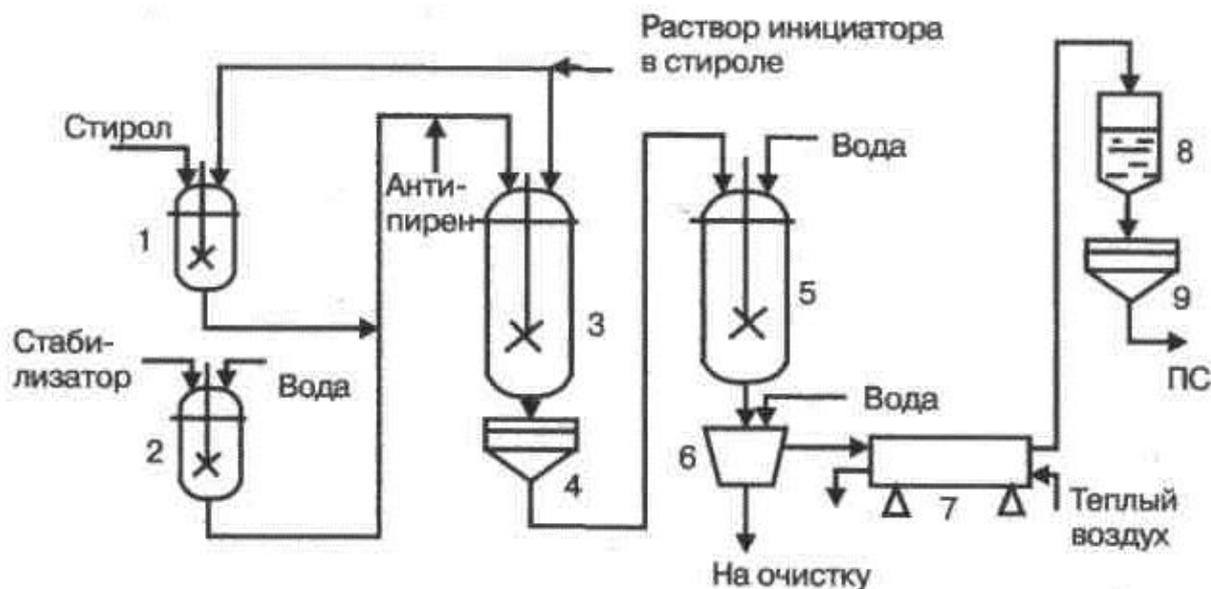


Рис. 2.7. Технологическая схема производства блочно-сuspензионного ПС:
 1 – реактор предварительной полимеризации; 2 – аппарат для приготовления водной фазы; 3 – автоклав-полимеризатор; 4 – сито; 5 – сборник; 6 – центрифуга; 7 – сушиллка; 8 – бункер; 9 – сито

В реактор предварительной полимеризации 1 загружаются стирол и раствор инициатора в стироле, и при температуре 80 °С проводится полимеризация до степени конверсии стирола 0,3 – 0,4. Затем образовавшийся форполимер и водный раствор стабилизатора из аппарата 2 подаются в автоклав-полимеризатор 3, диспергируются в водной фазе и нагреваются при температуре 90 °С до образования гранул. В автоклав вводят также дополнительно часть инициатора и изопентан, служащий газообразователем при переработке гранул полимера. Полученная суспензия сливается через сито 4 в сборник 5 и после разбавления водой подается в центрифугу 6. Отжатые и промытые водой гранулы ПС сушатся в барабанной сушиллке 7 воздухом, после чего поступают в бункер 8 и на сито 9 для классификации.

Полистирол перерабатывается в изделия всеми способами, используемыми для переработки термопластичных полимеров, и окрашивается органическими красителями. Основной метод формования изделий из ПС – литье под давлением, реже используется экструзия, позволяющая получать пленки и нити. Для повышения теплостойкости и механической прочности в ПС вводят минеральные наполнители и стекловолокно.

Полистирол применяют в следующих отраслях промышленности: приборостроительной (комплектующие детали, конденсаторная пленка), кабельной (изоляция, нити), строительной (облицовочная плитка, фурнитура), производстве упаковочных материалов, тары и изделий бытового назначения (рис. 2.8).

Повышенной ударной прочностью обладают так называемый ударопрочный полистирол, представляющий собой сополимеры стирола и бутадиен-стирольного каучука, получаемые методом привитой сополимеризации, и сополимеры стирола, акрилонитрила и акрилонитрилбутадиенового каучука, получаемые механохимическим методом (АБС-сополимеры, пластик СНП).

Широко применяется в качестве тепло- и звукоизолирующего и упаковочного материала газонаполненный полистирол – пенополистирол. Его получают прессованием смеси тонкодисперсного ПС с твердым порофром – карбонатом аммония – или беспрессовым методом путем введения в стирол на завершающей стадии полимеризации вспенивающего агента – изопентана [7, 8].

Мировое производство ПС составляет 10 – 11 млн т в год.

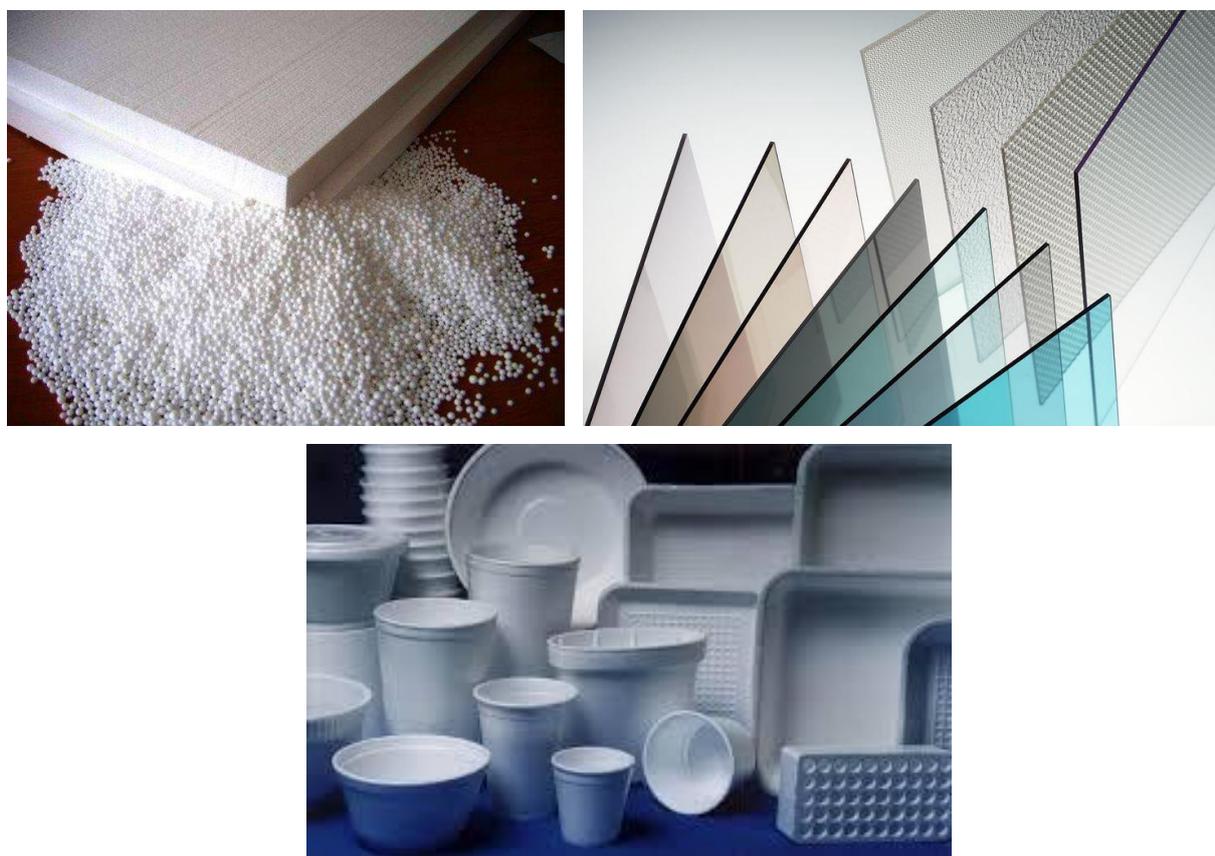


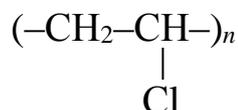
Рис. 2.8. Изделия и материалы из полистирола

Вопросы для самопроверки

1. Дайте понятие полистирола. Опишите его характеристики.
2. Напишите формулу ПС.
3. Запишите уравнение реакции получения ПС.
4. Нарисуйте и опишите технологическую схему производства ПС в блоке.
5. Опишите процесс получения ПС суспензионным методом.
6. Каким образом получают пенополистирол?
7. Где применяют полистирол?

2.4. Поливинилхлорид

Поливинилхлорид (ПВХ) – это карбоцепной термопластичный аморфный полимер (рис. 2.9).



Он один из самых крупнотоннажных полимеров в мире, доля его производства составляет до 30 % в общем объеме производства пластмасс. Он стоек к 90%-й серной, 50%-й азотной, 37%-й соляной, 40%-й плавиковой, 80%-й уксусной, муравьиной кислотам, 60%-му гидроксиду натрия, 30%-му пероксиду водорода; масло-, бензо-, керасиностоек; негорюч.



Рис. 2.9. Порошок поливинилхлорида

Поливинилхлорид получают методом радикальной полимеризации винилхлорида в суспензии, эмульсии (латексный) и массе (блоке).

В промышленности наиболее распространен суспензионный метод. Инициирование процесса осуществляется свободными радикалами, образующимися при гомолитическом распаде пероксидов или азосоединений. Первичный ра-

дикал присоединяется в основном к метиленовой группе винилхлорида: $\text{R}\cdot + \text{CH}_2 = \text{CHCl} \rightarrow \text{R} - \text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{HCl}$. Далее идет рост цепи, который приводит к образованию макромолекулы.

При полимеризации винилхлорида выделяется большое количество тепла – 1466 кДж/кг, что оказывает существенное влияние на технологию получения полимера.

Производство суспензионного поливинилхлорида. Способом радикальной полимеризации получают примерно 80 % всего количества поливинилхлорида.

Полимеризацию проводят в реакторах-полимеризаторах вместимостью 20 – 200 м³ с мешалками импеллерного типа. Реакторы вместимостью до 50 м³ – эмалированные, большей вместимости – из нержавеющей стали. Крупногабаритные реакторы вместимостью 80 – 200 м³ снабжены обратными холодильниками для отвода теплоты реакции.

При суспензионной полимеризации получают поливинилхлорид со сравнительно узким молекулярно-массовым распределением и степенью полимеризации от 200 до 2000 в зависимости от назначения полимера.

Выделяющаяся теплота полимеризации отводится через дисперсионную среду (водную фазу), что обеспечивает хорошее регулирование технологического процесса. В водной среде диспергируется жидкий винилхлорид в присутствии гидрофильных стабилизаторов суспензии. В качестве стабилизаторов применяют метилцеллюлозу, сополимеры винилового спирта и винулацетата и др.

В качестве инициаторов применяют пероксид бензоила и лаурилла, динитрил *азо-бис*-изомасляной кислоты (порофор), перкарбонат диэтилгексила (ПДЭГ) и др.

Для поддержания постоянного значения рН среды при полимеризации винилхлорида вводят буферные добавки (водорастворимые карбонаты или фосфаты, гидроксиды).

Размер частиц полимера зависит от природы и количества применяемого стабилизатора, а также от интенсивности перемешивания реакционной массы. Средний размер частиц суспензионного поливинилхлорида составляет 100 – 200 мкм, отдельные частицы достигают 600 мкм.

Суспензионный поливинилхлорид получают периодическим или полунепрерывным способом.

Типичная рецептура для суспензионной полимеризации винилхлорида (мас. ч.):

винилхлорид.....	100
вода деминерализованная.....	150 – 200
инициатор.....	0,03 – 0,17
стабилизатор.....	0,03 – 0,08
регулятор рН.....	0,01 – 0,04

Технологический процесс получения поливинилхлорида периодическим способом (рис. 2.10) состоит из следующих стадий: приготовления исходных компонентов; полимеризации винилхлорида; дегазации суспензии; усреднения суспензии; центрифугирования; сушки полимера; просева; расфасовки; рекуперации незаполимеризовавшегося винилхлорида; очистки сточных вод и газовых выбросов.

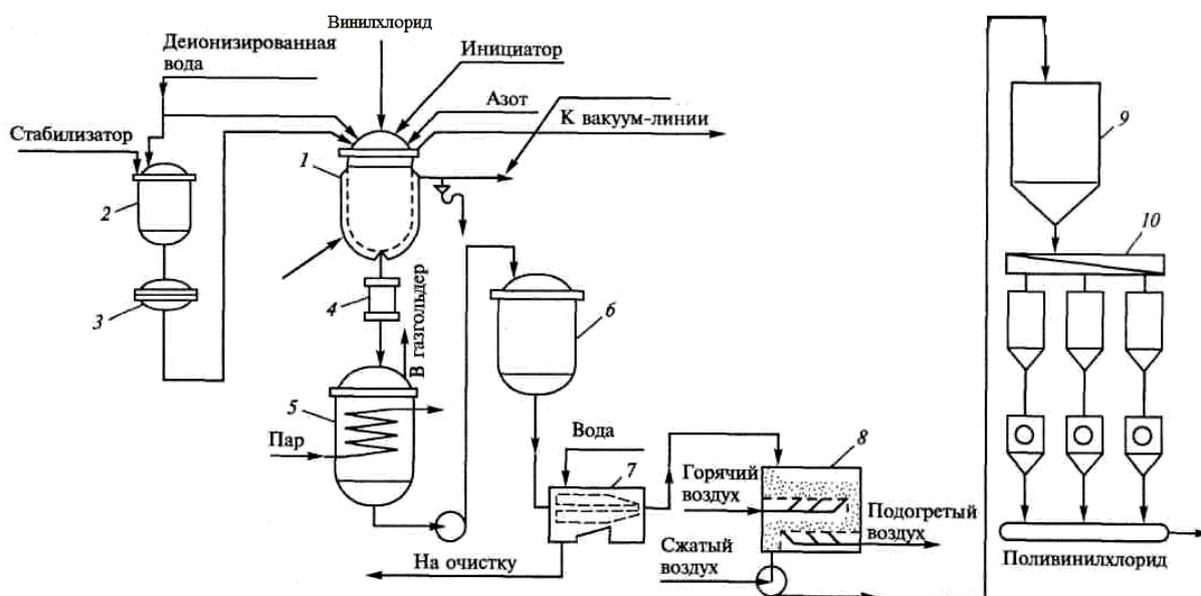


Рис. 2.10. Технологическая схема периодического процесса производства поливинилхлорида методом полимеризации в суспензии: 1 – реактор-полимеризатор; 2 – емкость для раствора стабилизатора; 3 – фильтр; 4 – коркоотделитель; 5 – дегазатор суспензии; 6 – сборник-усреднитель суспензии; 7 – центрифуга; 8 – сушилка; 9 – бункер; 10 – узел рассева порошка

Производство эмульсионного поливинилхлорида. Эмульсионную (латексную) полимеризацию винилхлорида проводят в водной среде в присутствии водорастворимого инициатора, эмульгатора и других добавок.

В качестве эмульгатора применяют поверхностно-активные вещества (различные мыла). К ним относят соли алифатических и ароматических карбоновых кислот, натриевые и калиевые соли алифатических сульфокислот и алкилсульфонаты.

Инициаторами полимеризации служат водорастворимые пероксиды (персульфаты аммония, калия и натрия, пероксид водорода). В качестве регуляторов pH используют буферные вещества – фосфаты, карбонаты и др.

Характерная особенность полимеризации винилхлорида в эмульсии – применение инициатора, растворимого в воде, но не растворимого в мономере, поэтому полимеризация в эмульсии протекает по механизму, отличному от механизма полимеризации в суспензии.

Полимеризация начинается в мицеллах эмульгатора, в которых содержится растворенный мономер, а в поверхностный слой легко диффундируют свободные радикалы, образовавшиеся в водной фазе в результате распада водорастворимого инициатора. После 15 – 20%-й конверсии мономера частицы представляют собой набухший в мономере полимер, на поверхности которого находится слой адсорбированного эмульгатора. В этих частицах полимеризация продолжается до тех пор, пока мономер полностью не израсходуется.

Таким образом, полимеризация начинается в мицеллах, а заканчивается в полимерно-мономерных частицах.

В результате эмульсионной полимеризации образуется латекс с размером частиц от 0,03 до 0,5 мкм; из латекса выделяется полимер в виде тонкодисперсного порошка.

Технологический процесс получения эмульсионного поливинилхлорида по непрерывному способу (рис. 2.11) состоит из следующих стадий: подготовки исходных компонентов (приготовления раствора эмульгатора и раствора инициатора); полимеризации винилхлорида; дегазации латекса; нейтрализации и стабилизации латекса; выделения поливинилхлорида из латекса; расфасовки и упаковки полимера.

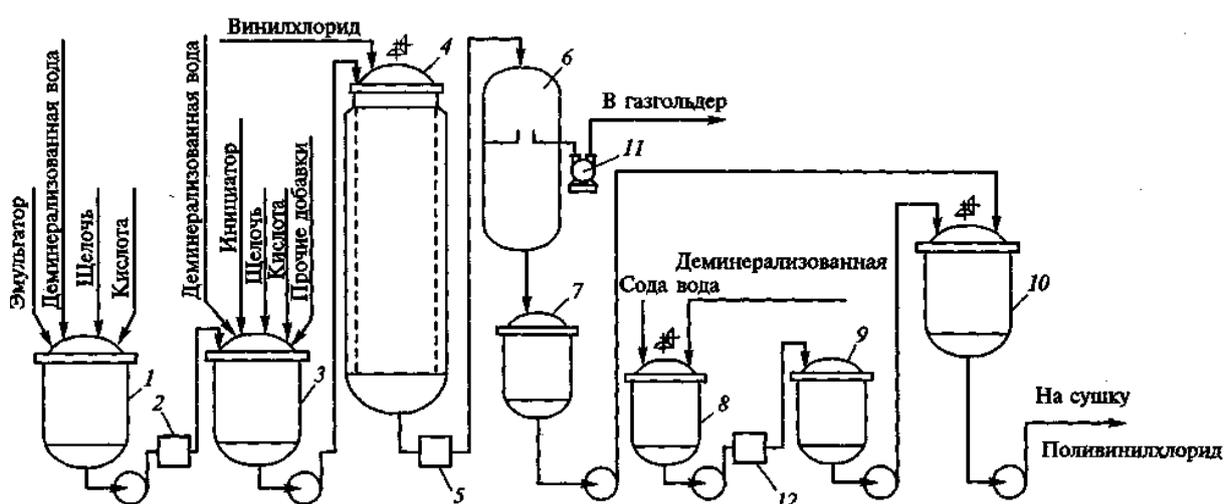


Рис. 2.11. Технологическая схема производства поливинилхлорида методом полимеризации в эмульсии по непрерывному способу: 1 – аппарат для растворения эмульгатора; 2, 5, 12 – фильтры; 3 – сборник водной фазы; 4 – полимеризатор; 6 – дегазатор латекса; 7 – сборник латекса; 8 – растворитель соды; 9 – сборник раствора соды; 10 – емкость для стабилизации латекса; 11 – вакуумирование

Типичная рецептура для эмульсионной полимеризации винилхлорида (мас. ч.):

винилхлорид.....	100
вода деминерализованная.....	150 – 200
инициатор	0,5 – 1,0
эмульгатор	1,5 – 2,0
регулятор рН	0,2 – 0,5

Эмульсионный поливинилхлорид значительно загрязнен вспомогательными веществами, вводимыми при полимеризации, поэтому из него изготавливают только пасты и пластизоли.

Поливинилхлорид применяют в производстве мягких искусственных кож, пленок различного назначения и конструкционных материалов.

Наиболее распространены сополимеры поливинилхлорида и винилацетата, винилиденхлорида, акрилонитрила и некоторых других мономеров. В промышленности искусственных кож и пленочных материалов сополимеры поливинилхлорида самостоятельно не применяют, а используют только в качестве модифицирующих добавок для улучшения свойств полимерных покрытий. На рис. 2.12 представлены изделия из ПВХ. Поливинилхлорид суспензионных марок в России производят на следующих предприятиях: Саянскимпласт, Каустик, Пласткард, Сибур-Нефтехим. Применяют ПВХ в самых разных отраслях деятельности человека: мебель, автотранспорт, электротехника, строительство, упаковочные материалы.



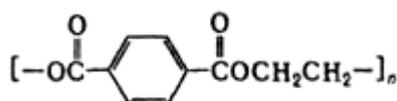
Рис. 2.12. Изделия из ПВХ

Вопросы для самопроверки

1. Назовите физические и химические свойства поливинилхлорида.
2. Объясните процесс радикальной полимеризации винилхлорида.
3. Какова роль регуляторов, вводимых в полимеризационную массу?
4. В чем заключается роль компонентов, вводимых в полимеризационную массу при производстве суспензионного поливинилхлорида?
5. Каковы основные стадии процесса получения суспензионного поливинилхлорида?
6. Каковы преимущества способа эмульсионной полимеризации?
7. Каковы основные стадии технологического процесса получения эмульсионного поливинилхлорида по непрерывному способу?
8. Чем отличается эмульсионный поливинилхлорид от суспензионного?
9. Назовите области применения поливинилхлорида и его сополимеров.
10. Назовите основных производителей ПВХ в РФ.

2.5. Полиэтилентерефталат: технология получения, применение

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ, или лавсан) представляет собой сложный термопластичный полиэфир терефталевой кислоты и этиленгликоля (рис. 2.13).



По физическим свойствам это твёрдое вещество белого цвета без запаха. Полиэтилентерефталат – прочный, жёсткий и лёгкий материал. Пластик не ядовит. Плотность составляет 1360 – 1400 кг/м³, температура плавления – около 260 °С.



Рис. 2.13. Гранулы ПЭТФ

Полиэтилентерефталат обладает хорошей термостойкостью в диапазоне температур от – 40 до +200 °С. Небольшое водопоглощение обуславливает высокую стабильность

свойств и размеров изделий. Изделия из ПЭТФ устойчивы к удару и растрескиванию и могут работать при температуре до +70 °С.

Полиэтилентерефталат устойчив к действию разбавленных кислот, масел, спиртов, минеральных солей и большинства органических соединений, за исключением сильных щелочей и некоторых растворителей. Полиэтилентерефталат минимально адсорбирует запахи и проявляет свойства хорошего газового барьера.

Полиэтилентерефталат может перерабатываться методами экструзии, вакуум-формования, пневмоформования, литья под давлением, вытяжки из расплава.

Для защиты от деструкции (окисления) ПЭТФ перерабатывается в композиции с термостабилизаторами и другими компонентами. Материал подвержен гидролизу даже при наличии в воздухе влажности при температуре выше точки плавления, поэтому перед пластикацией ПЭТФ необходимо сушить до уменьшения содержания влаги по крайней мере до 0,01 %. Можно выделить следующие *преимущества* полиэтилентерефталата:

- высокая прочность и жесткость;
- высокое сопротивление ползучести;
- высокая поверхностная твердость;
- хорошо полируется;
- высокая устойчивость к деформации;
- хорошие свойства трения, скольжения и износостойкости;
- хорошие электроизолирующие свойства;
- высокая стойкость к химикатам;
- хорошо лакируется.

Недостаток – средние диэлектрические свойства.

В промышленности ПЭТФ ранее обычно получали двухстадийным способом: переэтерификацией диметилтерефталата (ДМТ) этиленгликолем с последующей поликонденсацией полученного на первой стадии процесса дигликольтерефталата.

В последнее время в мире широкое распространение получил одностадийный синтез ПЭТФ из этиленгликоля и терефталевой кислоты по непрерывной схеме. И именно данный способ признается весьма перспективным.

Технологический прорыв в производстве *орто*-терефталевой кислоты (ОТФК) привел к постепенному замещению диметилтерефталата как мономера для получения ПЭТФ и различной полиэфирной продукции. Доля ОТФК в суммарном объеме производства ОТФК и ДМТ растет из года в год. В настоящее время около 90 % производителей полиэфирных нитей и волокон в качестве исходного сырья используют терефталевую кислоту.

Сегодня из ПЭТФ производят разнообразнейшую упаковку для продуктов и напитков, косметики и фармацевтических средств; ПЭТФ-материалы незаменимы при изготовлении аудио- и видеопленок, рентгеновских пленок, автомобильных шин, бутылок для напитков, пленок с высокими барьерными свойствами, волокон для тканей. Широкий спектр применения обусловлен исключительным балансом возможностей ПЭТФ и тем, что в готовом изделии степень кристалличности и уровень ориентации можно контролировать.

Полиэтилентерефталат используют в следующих основных областях (рис. 2.14):

- изготовление упаковки (бутылки, коррексы, одноразовая посуда и т. д.);
- изготовление пленок (торговое название «лавсан»);
- изготовление волокон (торговое название «полиэстер»);
- изготовление конструктивных элементов для строительства, композиционных материалов для машиностроительной промышленности и др.

Основная область применения ПЭТФ в мире – изготовление полиэфирных волокон (лавсан, или терилен) и нитей. Если в России на производство волокон уходит всего лишь 2 % от совокупного потребления ПЭТФ-гранулята, то в мире – около 68 %.

Широкое применение ПЭТФ началось в 60-е гг. XX в. в производстве текстиля. С тех пор спрос неуклонно растет в первую очередь в развитых странах. На рынке ПЭТФ в большинстве регионов отмечается увеличение спроса со стороны производителей полиэфирных волокон и нитей, из которых изготавливают полиэфирные ткани. Рост спроса на ПЭТФ в те годы был вызван в первую очередь более низкой себестоимостью по сравнению с другими видами химических волокон и нитей. Популярность полиэфира объясняется также прекрасными свойствами материала. По прочности и удлинению полиэфирные во-

локна не уступают полиамиду, а по светостойкости превосходят его; по формоустойчивости полиэфир превосходит самое формоустойчивое волокно из всех природных волокон – шерсть, имеет низкую гигроскопичность и высокую термостойкость, что является достоинством при производстве технических тканей. Различают текстильные волокна и нити.

Полиэфирная и смесовая пряжа широко применяется в производстве хлопковых, льняных, шерстяных тканей.

Полиэфирные текстильные нити используют в производстве широкого ассортимента различных типов материалов: подкладочные, костюмные ткани и др. [11].



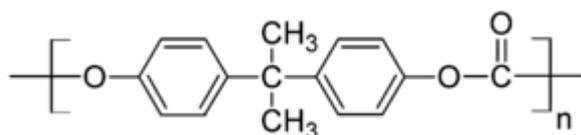
Рис. 2.14. Изделия и материалы из ПЭТФ

Вопросы для самопроверки

1. Назовите физические и химические свойства ПЭТФ.
2. Расскажите о процессе получения ПЭТФ.
3. В чем заключается роль компонентов, вводимых в композицию для получения ПЭТФ?
4. Назовите преимущества и недостатки ПЭТФ.
5. Назовите области применения ПЭТФ.

2.6. Получение и переработка поликарбоната

Поликарбонаты – группа термопластов, сложные полиэфиры угольной кислоты и двухатомных спиртов общей формулы $(-O-R-O-CO-)_n$.



Наибольшее промышленное значение имеют ароматические поликарбонаты (рис. 2.15), в первую очередь поликарбонат на основе бисфенола А (благодаря доступности последнего), синтезируемого путем конденсации фенола и ацетона [12].

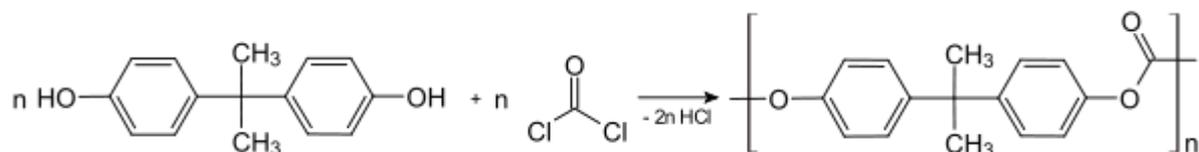
Синтез поликарбоната на основе бисфенола А проводится двумя методами: методом фосгенирования бисфенола А и методом переэтерификации в расплаве диарилкарбонатов бисфенола А.

В случае переэтерификации в расплаве в качестве исходного сырья используют дифенилкарбонат, реакцию проводят в присутствии щелочных катализаторов (метилат натрия) в вакуумированных реакторах периодического действия при постоянной отгонке выделяющегося в ходе реакции фенола, температуру реакционной смеси повышают ступенчато от 150 до 300 °С. Полученный расплав поликарбоната охлаждают и гранулируют. Недостаток метода – относительно небольшая молекулярная масса получаемого полимера и его загрязненность остатками катализатора и продуктами термодеструкции бисфенола А.



Рис. 2.15. Гранулы поликарбоната

Фосгенирование бисфенола А проводят в растворе хлоралканов (обычно – хлористого метилена CH_2Cl_2) при комнатной температуре. Существует две модификации процесса – поликонденсация в растворе и межфазная поликонденсация:



При поликонденсации в растворе в качестве катализатора и основания, связывающего выделяющийся хлороводород, используют пиридин. Гидрохлорид пиридина, образующийся в ходе реакции, нерастворим в хлористом метиле, и по завершении реакции его отделяют путем фильтрования. От остаточных количеств пиридина, содержащегося в реакционной смеси, избавляются путем отмывания водным раствором кислоты. Поликарбонат высаждают из раствора подходящим кислородсодержащим растворителем (ацетоном и т. п.), что позволяет частично избавиться от остаточных количеств бисфенола А; осадок сушат и гранулируют. Недостаток метода – использование достаточно дорогого пиридина в больших количествах.

В случае фосгенирования в условиях межфазного катализа поликонденсация проводится в два этапа: сначала фосгенированием бисфенолята А натрия получают раствор смеси олигомеров, содержащих концевые хлорформатные $-\text{O}-\text{CO}-\text{Cl}$ и гидроксильные OH -группы, после чего проводят поликонденсацию смеси олигомеров в полимер.

При переработке поликарбонатов применяют большинство методов переработки и формовки термопластичных полимеров: литье под давлением (производство изделий), выдувное литье (изготовление разного рода сосудов), экструзию (производство профилей и пленок), формовку волокон из расплава. При производстве поликарбонатных пленок также используют метод формовки из растворов. Этот метод позволяет получать тонкие пленки из поликарбонатов высокой молекулярной массы, формовка тонких пленок из которых затруднена вследствие их высокой вязкости.

Благодаря сочетанию высоких механических и оптических свойств монолитный пластик применяют при изготовлении линз, компакт-дисков и светотехнических изделий; листовой ячеистый пла-

стик («сотовый поликарбонат») используют в качестве светопрозрачного материала в строительстве, а также там, где требуется повышенная теплоустойчивость. Это могут быть компьютеры, светильники, фонари и т. д.

Благодаря высокой прочности и ударной вязкости (250 – 500 кДж/м²) поликарбонаты применяют в качестве конструкционных материалов в различных отраслях промышленности, используют при изготовлении защитных шлемов для экстремальных дисциплин вело- и мотоспорта (рис. 2.16). При этом для улучшения механических свойств применяют и наполненные стекловолокном композиции [12].

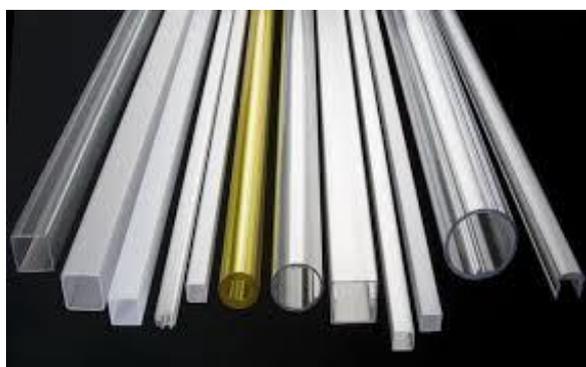
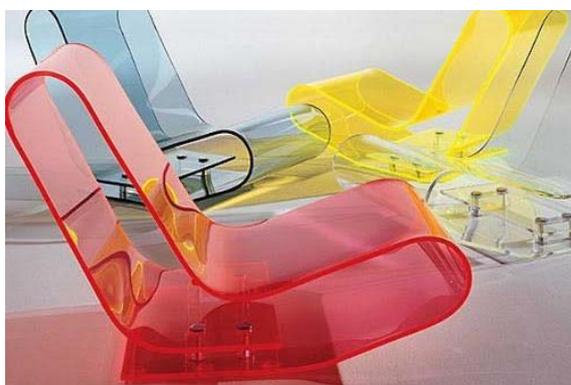


Рис. 2.16. Изделия из поликарбоната

Вопросы для самопроверки

1. Напишите формулу поликарбоната, назовите методы его получения.
2. Назовите свойства поликарбоната.
3. Каким образом применяют поликарбонат в быту, промышленности и сельском хозяйстве?

2.7. Лабораторный практикум по теме «Переработка полимеров»

Отчет по лабораторной работе должен включать в себя:

- титульный лист;
- цель работы;
- теоретическую часть;
- экспериментальную часть:
 - задание;
 - описание приборов, оборудования, материалов;
 - методику проведения эксперимента;
 - экспериментальные данные;
 - обработку экспериментальных данных;
- вывод;
- список используемых источников.

Лабораторная работа № 1

Получение пористых пленок из ПВХ и изучение их свойств

Цель работы: знакомство с технологией получения пористых пленок методом желатинизации и с методиками исследования их физико-механических характеристик.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Необходимость переработки в изделие плохо растворимого и нестойкого при нагревании поливинилхлорида обуславливает применение пластизолой.

Пластизоли, или полимерные пасты, представляют собой дисперсную систему, дисперсионной средой в которой является жидкость (смесь пластификаторов, разбавителей, модификаторов, поробразователей и др.), а дисперсной фазой – полимер. Пластизоли

имеют высокую текучесть при больших напряжениях сдвига, для них характерна очень высокая вязкость, благодаря чему изготовленные изделия не теряют форму до затвердевания пластизоля. Отформованные изделия желатинизируют при нагревании, в результате чего пластизоль затвердевает во всем объеме без нарушения однородности системы. При этом происходит инверсия фаз: полимер и растворяющие его жидкости переходят в дисперсионную среду, а порообразователь – в дисперсную фазу.

Полимерные пасты обычно изготавливают из следующих компонентов: полимера, пластификатора или смесей пластификаторов, порообразователей и пигментов (для окрашивания). Для придания определенных свойств пластизолу в композицию вводят различные модифицирующие добавки [8].

Для приготовления паст применяют поливинилхлорид эмульсионных марок, у которого частицы полимера равномерно дисперсны, а разброс размеров зерен очень мал. Тип пластификатора определяет основные свойства, а также поведение паст в процессе изготовления и переработки. Наибольшее распространение получили сложные эфиры фталевой, фосфорной, адипиновой и себациновой кислот. Пластификатор проникает в поры зерен полимера, за счет чего придает ему гибкость при низких температурах, а при высоких – достаточную прочность. Порообразователь не должен растворять полимер ни при низких, ни при высоких температурах, иначе пористая структура не сможет образоваться. При понижении температуры пластификатор остается в зернах полимера, а порообразователь находится между ними. После удаления порообразователя из изделия (например, выщелачиванием) и его сушки получают пористый материал, в порах которого находится воздух.

Следует отметить, что при методе желатинизации необходимо применять высококипящие пластификаторы, а пигменты должны быть специально подобраны.

Желатинизация – это процесс набухания полимера в пластификаторе при повышенной температуре с последующей взаимодиффузией макромолекул соседних частиц. Процесс набухания частиц ПВХ развивается во времени и протекает через три стадии. На первой стадии пластификатор мигрирует в поверхностные слои частицы ПВХ. По прошествии определенного времени процесс набухания поверх-

ностного слоя прекращается и наступает вторая стадия миграции пластификатора – из внешних слоев во внутренние области. После заполнения свободных объемов макроструктуры частицы наступает третья стадия – миграция пластификатора в свободные объемы надмолекулярных структур. При этом внутренние области начинают набухать и частицы резко увеличиваются в объеме. При формировании пористых изделий необходим специальный подбор порообразователя, с помощью которого можно регулировать размер пор изделия.

На свойства пористых пленок, полученных методом желатинизации, оказывают влияние тип и размеры частиц полимера, природа и качество вводимых компонентов, температурно-временной режим желатинизации, вид подложки, на которую формируется пластизол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Задание

1. Изучить теоретические основы данной лабораторной работы [8, 9], ознакомиться с оборудованием для получения пористых изделий методом желатинизации и методикой проведения эксперимента.
2. Получить у преподавателя задание на проведение лабораторной работы.
3. Найти в справочнике формулы и свойства ингредиентов.
4. Рассчитать массу компонентов, приготовить пластизол. Сформовать пленку и провести желатинизацию.
5. Провести анализ полученной пористой пленки. Определить открытую пористость, плотность, физико-механические характеристики, максимальный диаметр пор.
6. Рассчитать расходный коэффициент сырья для получения 1 м² пористой пленки.
7. Составить отчет о работе.

Приборы, оборудование, материалы

Емкость для приготовления пластизоля, стеклянная палочка, весы технические и аналитические, термошкаф, металлическая форма, поддон, штангенциркуль, стакан вместимостью 100 мл, разрывная установка с ручным приводом, вырубной нож, винтовой ручной пресс, ракла, ножницы, часы, пинцет, установка для определения размеров пор, ингредиенты для получения пластизоля (ПВХ марки Е6602С, пластификатор, порообразователь, модификатор), вода дистиллированная.

Методика проведения эксперимента

Методика приготовления пластизоля и получения изделия из него.

1. Ингредиенты из расчета 50 г взвешивают на технических весах в емкости для приготовления пластизоля. Затем при помощи мешалки пластизоль перемешивают до однородной массы (**комочки недопустимы!**).

2. Готовый пластизоль выливают в металлическую форму, уровень пластизоля регулируют раклей.

3. Сформованную пленку дегазируют в течение 15 мин на воздухе.

4. Форму помещают на поддон, а поддон с формой – в термошкаф. Температурно-временной режим задается преподавателем.

5. По истечении необходимого времени форму извлекают из термошкафа и охлаждают до комнатной температуры (**в вытяжном шкафу!**).

6. Пленку отмывают от порообразователя в проточной холодной воде в течение 20 мин.

7. Высушивают пленку до постоянного веса.

Методики изучения свойств пористой пленки.

1. Определение открытой пористости. Открытую пористость $W_{\text{откр}}$ (%) определяют путем взвешивания сухого и влажного образцов. Из пленки вырезают ножницами пластину произвольного размера и взвешивают на аналитических весах с точностью 0,001 г. Это масса сухого образца $m_{\text{сух}}$. Затем образец помещают в стаканчик с дистиллированной водой и при постоянном помешивании выдерживают 20 мин. Этого времени достаточно для пропитки пор водой. Далее образец пинцетом достают из воды, встряхивают от остаточной воды и опять взвешивают на аналитических весах. Получают массу влажного образца $m_{\text{вл}}$. Данные сводят в таблицу. Расчет открытой пористости ведут по следующей формуле:

$$W_{\text{откр}} = \frac{(m_{\text{вл}} - m_{\text{сух}}) / \rho_{\text{сж}}}{(m_{\text{вл}} - m_{\text{сух}}) / \rho_{\text{сж}} + m_{\text{сух}} / \rho_{\text{ПВХ}}} 100 \%,$$

где $\rho_{\text{сж}}$ – плотность смачивающей жидкости, г/см³; $\rho_{\text{ПВХ}}$ – плотность ПВХ, г/см³.

Определение открытой пористости пленки

$m_{вл}, \text{Г}$	$m_{сух}, \text{Г}$	$\rho_{сж}, \text{Г/см}^3$	$\rho_{ПВХ}, \text{Г/см}^3$	$W_{откр}, \%$

2. Определение физико-механических характеристик. Из пористой пленки вырезают вырубным стандартным ножом образец. Проводят замеры ширины лопатки S и ее толщины δ . На разрывной установке (рис. 2.17) определяют разрывное усилие и удлинение образца: образец 4 помещают между левым и правым зажимами 3, отмечают замеры l_0 и l_1 . Стрелка динамометра 2 должна быть на нулевой отметке. Затем при помощи редуктора 6 начинают вращать по часовой стрелке рукоятку привода 7. Вращение проводят до тех пор, пока лопатка не разорвется. По динамометру замеряют разрывное усилие P , а по шкале 5 определяют изменение длины образца l_2 от первоначальной (по правому зажиму). Данные сводят в таблицу.

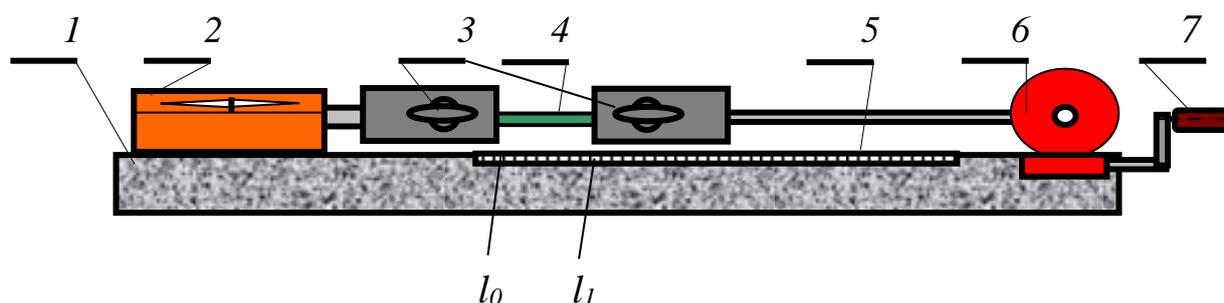


Рис. 2.17. Разрывная установка с ручным приводом: 1 – основание; 2 – динамометр; 3 – зажимы; 4 – образец; 5 – шкала замера удлинения; 6 – червячный редуктор; 7 – рукоятка привода

Расчет производят по формулам

$$\sigma = \frac{P}{S\delta} 10^{-1}; \quad \varepsilon = \frac{l_2 - l_1}{l_1 - l_0} 100 \%,$$

где σ – прочность при разрыве, МПа; P – разрывное усилие (определяют по шкале динамометра), кг; S – ширина лопатки, см; δ – толщина лопатки, см; ε – относительное удлинение, %; l_0 – замер по шкале 5 (см. рис. 2.17) по левому зажиму, мм; l_1 – замер по шкале 5 (см. рис. 2.17) по правому зажиму, мм; l_2 – замер по шкале 5 по правому зажиму после испытаний (после разрыва образца), мм.

Прочностные характеристики пористой пленки

S , см	δ , см	P , кг	σ , МПа	l_0 , мм	l_1 , мм	l_2 , мм	ε , %

3. Определение максимального диаметра пор пористой пленки. Определение размеров пор в пористых материалах проводят методом, основанным на продавливании сжатого газа через пористый материал, пропитанный смачивающей жидкостью. Установка для проведения анализа представлена на рис. 2.18.

Вырубным ножом диаметром 22 – 30 мм вырезают образец для испытания 5, пропитывают его водой в течение 20 мин и укладывают на нижний фланец 2, накрывают резиновым кольцом 4 и на них устанавливают корпус 8. Крепежом 12 нижний фланец соединяют с корпусом, в который заливают 50 мл дистиллированной воды. Установка готова к работе. Редуктором из баллона с азотом подается газ, давление которого измеряют образцовым манометром 11. Первый проскок пузырьков воздуха (одна или две струи воздуха, проходящие через воду) фиксируют и по показанию манометра отмечают давление P (по нему рассчитывают максимальный размер пор). Данные сводят в таблицу.

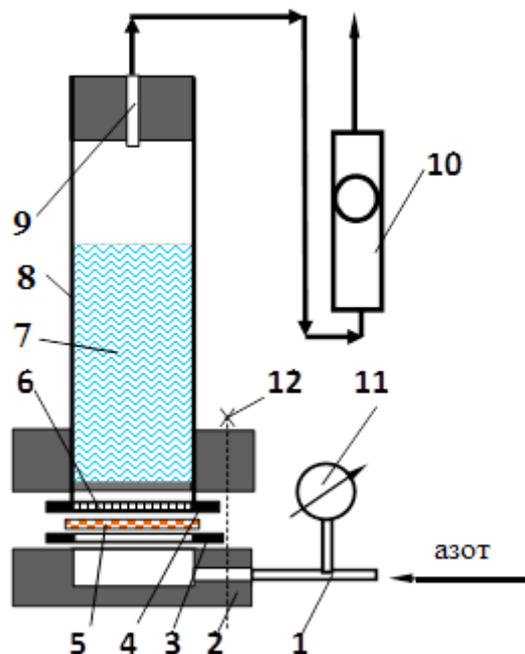


Рис. 2.18. Схема установки для определения гетеропорозности пористого материала: 1 – штуцер для ввода азота; 2 – фланец; 3 – прокладка; 4 – кольцо резиновое; 5 – пористый материал; 6 – пористый дренаж; 7 – рабочая жидкость; 8 – корпус; 9 – штуцер для отвода азота; 10 – ротаметр; 11 – манометр; 12 – крепеж

Максимальный размер пор определяют по формуле

$$d_{\max} = (4\sigma/P) \cos \theta \cdot 10^{-6},$$

где d_{\max} – максимальный размер пор, м; σ – поверхностное натяжение на границе раздела сред (вода – азот), Н/м; P – давление, Н/м²; $\cos \theta$ – косинус краевого угла смачивания θ .

Результаты эксперимента

Давление P , Н/м ²	Поверхностное натяжение на границе раздела сред (вода – азот) σ , Н/м	Максимальный диаметр пор, 10^{-6} м

4. Определение плотности пористой пленки. Используют стандартную весовую методику. Данные сводят в таблицу.

Данные эксперимента

Масса m , г	Объем V , см ³	Плотность ρ , г/см ³

Экспериментальные данные

Все полученные характеристики пористой пленки сводят в следующую таблицу.

Свойства пористой пленки на основе ПВХ

Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Максимальный диаметр пор, 10^{-6} м

Контрольные вопросы

1. Что такое пористые пленки (мембраны) и где их используют?
2. Какие специфические свойства отличают пористые материалы от других изделий на основе полимеров?
3. Какие ингредиенты входят в композицию для получения пористых пленок и какую роль они играют?
4. Каков механизм пластификации полимеров?
5. Перечислите особенности формования пористых пленок методом желатинизации.
6. Как влияет каждый из компонентов пластизоля на свойства изделия?
7. Как влияет температурно-временной режим на свойства пленок?
8. Опишите методику приготовления пластизоля и получения пористой пленки из него.

9. Какие свойства определяют у пористых пленок? Опишите методику определения физико-механических свойств.

10. Опишите методику определения плотности и открытой пористости.

11. Опишите методику определения максимального размера пор.

Лабораторная работа № 2

Получение высоконаполненных изделий из ПВХ

Цель работы: знакомство с прессовой технологией получения высоконаполненных изделий из поливинилхлорида и с методиками исследования их физико-химических и физико-механических свойств.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Доля производства полимерных материалов на основе поливинилхлорида составляет около 25 % всего мирового производства пластических масс. Широкое распространение этих материалов обусловлено их сравнительно низкой стоимостью, хорошими физико-химическими характеристиками, химической стойкостью, прекрасной способностью к модификации различными полимерами и добавками, а также возможностью получения из них изделий практически всеми известными способами переработки.

Пенопласты на основе поливинилхлорида по объему производства занимают третье место в мире после пенополиуретана и полистирола.

Сырьем для получения высоконаполненного поливинилхлорида служат:

1) *поливинилхлорид*, представляющий собой высокомолекулярный продукт полимеризации винилхлорида. Это термопластичный полимер с температурой стеклования 70 – 80 °С и температурой вязкого течения в зависимости от молекулярного веса 150 – 200 °С. Степень полимеризации промышленных марок поливинилхлорида колеблется от 400 до 1500. Структурная формула $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$, где $n = 100 \dots 250$. Полимер представляет собой твердый продукт белого цвета, преимущественно линейного строения. Степень кристалличности поливинилхлорида может достигать в зависимости от метода по-

лимеризации и способа получения 10 – 35 %. Теоретическое содержание хлора в поливинилхлориде составляет 56,8 %, хотя в промышленных образцах его содержание несколько ниже за счет частичного дегидрохлорирования в процессе полимеризации. Весовая доля кристаллической фазы в промышленном поливинилхлориде мала и не превышает 10 %. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение поливинилхлорида оказывают большое влияние на объемный вес и свойства получаемого пенопласта. При уменьшении молекулярного веса снижается разрывная прочность полимера, что затрудняет получение материалов с низким объемным весом и необходимыми прочностными показателями [8];

2) *пластификаторы*. Трудность получения пенопластов на основе поливинилхлорида обусловлена двумя факторами: низкой температурой термической деструкции поливинилхлорида и недостаточно высокой текучестью полимера ниже этой температуры. Ввиду этого для получения вспененных поливинилхлоридов необходимо готовить исходные композиции, содержащие пластификаторы, а также реакционные мономеры или олигомеры, смазки и так далее, облегчающие формование пенопласта и придающие готовому материалу или изделию необходимый комплекс свойств. Такие пластичные композиции, представляющие собой концентрированные дисперсии полимера в органических жидкостях, носят название пластизолов [8]. Особо важное значение для переработки и применения поливинилхлорида имеет совместимость его с пластификаторами, т. е. способность полимера образовывать раствор в пластификаторе. Совместимость обусловлена химическим составом и строением пластификатора. По совместимости с поливинилхлоридом пластификаторы делят на три группы: первую, вторую и группу «модификаторов», обладающих лишь некоторым пластифицирующим действием. Первая группа пластификаторов («истинные» пластификаторы) объединяет вещества, практически неограниченно совмещающиеся с поливинилхлоридом (диоктилфталат, дибутилфталат, триксилилфосфат). Пластификаторы второй группы хуже совмещаются с поливинилхлоридом, но они придают ему некоторые специальные свойства, в частности стойкость к воздействию низких температур, и обычно применяются в сочетании с пластификаторами первой группы (полипропилен-себацнат, триоктилфосфат и др.). «Модификаторы» (хлорированные воски и высоко-

кипящие ароматические фракции нефти) не совмещаются с поливинилхлоридом. Они вводятся в полимер лишь в присутствии «истинных» пластификаторов;

3) *наполнители*. Их используют для модификации свойств и снижения стоимости пенопластов. Введение волокнистых наполнителей увеличивает долю открытых газоструктурных элементов, вызывая «дополнительную» утечку вспенивающего газа из системы и, следовательно, снижая кратность вспенивания.

Для изготовления высоконаполненного материала используют прессовый метод.

Главные характеристики материалов – плотность, ударная вязкость, водопоглощение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Задание

1. Изучить теоретические основы данной лабораторной работы [8], ознакомиться с оборудованием и методикой проведения эксперимента.

2. Получить у преподавателя допуск к работе и задание на проведение лабораторной работы (ингредиенты композиции, их пропорции, технологические параметры изготовления материала). Найти в справочнике формулы и свойства ингредиентов.

3. В соответствии с заданием провести эксперимент по получению высоконаполненного материала из поливинилхлорида.

4. Определить свойства готового материала.

5. Определить расходный коэффициент сырья для получения 1 кг изделий.

6. Составить отчет о работе и защитить его.

Приборы, оборудование, материалы

Пресс лабораторный, пресс-форма для получения заготовки, стаканчик, палочка для перемешивания, весы технические, термощкаф, штангенциркуль, ингредиенты для получения материала.

Методика проведения эксперимента

Приготовление композиции и получение образцов. Изделия из высоконаполненного ПВХ получают прессовым методом. Просушенные ингредиенты (ПВХ, наполнитель) взвешивают в нужных пропор-

циях. К песку добавляют жидкие компоненты (модификаторы, пластификаторы) в необходимых количествах и перемешивают вручную в стаканчике. Затем добавляют ПВХ и перемешивают всю композицию до однородной массы. Процесс перемешивания происходит при комнатной температуре. Форму наполняют готовой композицией, уплотняют или прессуют при удельном давлении 20 МПа (если наполнитель песок). Далее отпрессованный образец помещают в термошкаф марки СНОЛ 3,5.3,5.3,5/3,5-И4М при температуре 160 °С и включенном вентиляторе на термообработку в течение различного времени. Охлажденные изделия извлекают из формы, проводят механическую обработку и испытывают на физико-механические характеристики стандартными методиками.

Методики испытания образцов на физико-механические свойства.

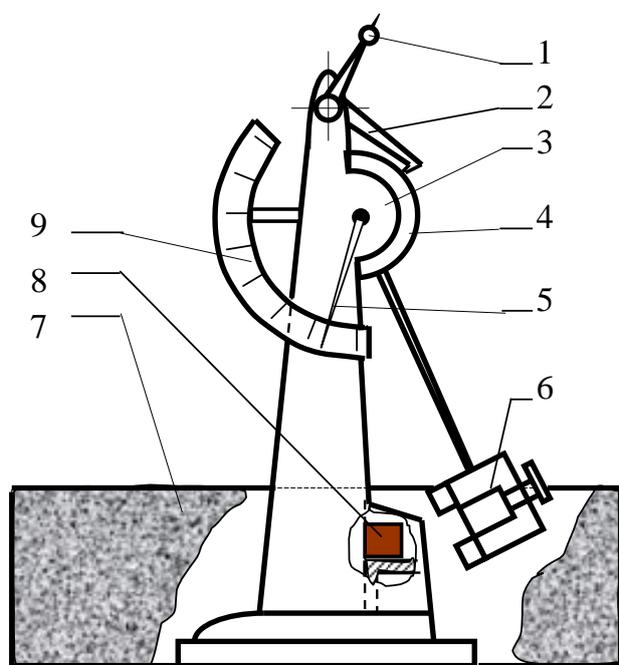


Рис. 2.19. Копёр маятниковый КМ-0,5:
 1 – ручка пускового механизма; 2 – крючок пусковой; 3 – стойка; 4 – колесо пусковое; 5 – стрелка; 6 – молоток маятника; 7 – кожух защитный; 8 – испытываемый образец; 9 – шкала

1. Методика определения ударной прочности материала. Ударную прочность определяют по ГОСТ 4647-80. Образцы должны соответствовать следующим стандартам: длина (120 ± 2) мм, ширина ($15 \pm 0,5$) мм, толщина ($10 \pm 0,5$) мм. Расстояние между опорами при таких размерах образцов должно составлять 70 мм. Испытания проводят на маятниковом копре марки КМ-0,5 (рис. 2.19).

Перед испытаниями подготавливают копёр к измерению: проверяют правильность установки опор, соответствие шкалы типу молота, работу копра на холостом ходу. Для этого, не устанавливая на опоры образец, поднимают молоток маятника 6 в верхнее положение и закрепляют его в этом положении пусковым крючком 2 с ручкой 1; устанавливают указательную стрелку прибора 5 на отметку «ноль» шкалы 9; освобождают поворотом ручки пускового механизма маятник.

Устанавливают маятник прибора в положение угла подъема 94° и закрепляют его пусковым крючком с ручкой, фиксируют стрелку прибора на нулевой отметке, а испытуемый образец – на опорах маятничкового копра. Поворотом ручки освобождают маятник и разрушают образец. Если он не разрушается, заменяют молот или увеличивают угол подъема маятника. Работу A , затраченную на разрушение образца, определяют из соотношения

$$A = E_1 - E_2 = mg(h_1 - h_2),$$

где E_1 – потенциальная энергия маятника до удара, Дж; E_2 – потенциальная энергия маятника после удара, Дж; m – масса маятника, кг; g – ускорение свободного падения, м/с²; $(h_1 - h_2)$ – отклонение стрелки копра от первоначальной отметки.

Значение ударной прочности a (кДж/м²) определяют из отношения величины A к площади поперечного сечения образца S :

$$a = A/S = 10^{-4} A/bh,$$

где b – ширина образца, м; h – высота образца, м.

2. Методика определения плотности материала. Плотность полимербетонов определяют по ГОСТ 12730.1-78. Отбранную для испытания серию образцов взвешивают с погрешностью не более 0,1 %. Объем образцов правильной формы вычисляют по их геометрическим размерам. Размеры образцов определяют с помощью штангенциркуля с погрешностью не более 1 мм. Вычисления округляют до 1 кг/м³.

Плотность образца ρ (кг/м³) вычисляют по формуле

$$\rho = \frac{m}{V},$$

где m – масса образца, кг; V – объем образца, м³.

3. Методика определения водопоглощения материалов. Водопоглощение материалов определяют по ГОСТ 12730.3-78. Отбранную для испытания серию образцов взвешивают с погрешностью не более 0,1 %. Образцы помещают в емкость, наполненную водой с таким расчетом, чтобы уровень воды в емкости был выше уровня уложенных образцов примерно на 50 мм. Температура воды должна соответствовать (20 ± 2) °С. Взвешивание образцов проводят через

24 часа. Перед взвешиванием образцы вытирают отжатой влажной тканью. Водопоглощение по массе W_M (%) рассчитывают по следующей формуле:

$$W_M = \frac{m_c - m_b}{m_c} 100 \%,$$

где m_c – масса высушенного образца, г; m_b – масса водонасыщенного образца, г.

Определение расходного коэффициента. При расчете расходного коэффициента сырья для получения 1 кг материала необходимо учитывать, что при повышенной температуре не происходит химических реакций.

Также при расчете практического расходного коэффициента необходимо учесть производственные потери (2 – 5 %).

Экспериментальные данные

Все полученные характеристики изделий из высоконаполненного ПВХ сводят в таблицу.

Свойства изделий из высоконаполненного ПВХ

Ударная прочность, кДж/м ²	Плотность, кг/м ³	Водопоглощение, %	Расходный коэффициент сырья

Контрольные вопросы

1. Что такое ПВХ и высоконаполненные материалы из него?
2. Какие специфичные свойства отличают ПВХ-материалы от других материалов на основе полимеров?
3. Какие ингредиенты входят в композицию для получения высоконаполненных материалов и какую роль они играют?
4. Опишите методику приготовления композиции и получения изделия.
5. Какие свойства определяют у наполненных материалов? Опишите методику их определения.

Глава 3 ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ

3.1. Сырьевая база для производства керамики

Сырье для производства керамики условно подразделяют на основное и вспомогательное. В основном сырье преобладает оксид алюминия, что в значительной степени определяет технологические свойства перерабатываемой массы, внешний вид и технические данные готового изделия. Вспомогательное сырье регулирует отдельные свойства исходных масс, способствует оптимизации технологических процессов, снижает температуру обжига, улучшает отдельные характеристики готового продукта.

Глины – главный, иногда даже единственный, компонент керамических масс в производстве, например, строительного кирпича, фасадной керамики, различных плиток, канализационных труб, шамотных огнеупоров; в то же время глины используют и как добавку в производстве огнеупоров и других видов керамики.

Глинами называют тонкодисперсные осадочные горные породы, состоящие в основном из гидроалюмосиликатных минералов и способные при замачивании водой образовывать легкодеформируемую пластичную массу, которая при высыхании сохраняет приданную ей форму, а после обжига приобретает камнеподобное состояние. Кроме гидроалюмосиликатов в глинах присутствуют различные примеси.



Глинами называют тонкодисперсные осадочные горные породы, состоящие в основном из гидроалюмосиликатных минералов и способные при замачивании водой образовывать легкодеформируемую пластичную массу, которая при высыхании сохраняет приданную ей форму, а после обжига приобретает камнеподобное состояние. Кроме гидроалюмосиликатов в глинах присутствуют различные примеси.

Возникновение глинистых минералов связано с длительными сложными геологическими процессами. Полагают, что образованию гидроалюмосиликатов способствовали механическое выветривание горных пород, их биохимическое разложение под влиянием жизнедеятельности «силикатных» бактерий и химическое воздействие на них горячих растворов фторидов, хлоридов, боридов, сернистых и других соединений.

Химическая формула глины $nAl_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot pH_2O$.



Каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – один из самых распространенных глинистых минералов, неременная составная часть многих глин, а также их особой белой разновидности – каолина, в котором он единственный из гидроалюмосиликатов.



Галлуазит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) – минерал, близкий по химическому составу, структуре и внешнему виду каолиниту, с которым часто встречается совместно. В отличие от каолинита кристаллы галлуазита имеют трубчатую форму, хорошо видимую под электронным микроскопом.

Примеси в глинах могут быть тонкодисперсными и в виде грубых включений, к которым относят зерна крупнее 0,5 мм (для строительной керамики – зерна более 2 мм). В качестве примесей в глинах присутствуют кварц, полевые шпаты, карбонаты кальция и магния, железистые минералы, гипс, растворимые соли – сульфаты и хлориды, органические вещества.

Кварц – наиболее распространенная примесь большинства глин – входит в их состав в количестве от нескольких до 60 % и более. Кварцевые примеси уменьшают пластичность и связующую способность глины, ухудшая тем самым формовочные свойства.



Тонкозернистая кварцевая пыль (шлюф) к тому же сильно повышает чувствительность глин к сушке. Крупный кварцевый песок улучшает сушильные свойства глин,

снижает их усадку в процессе сушки и поэтому является желательным компонентом в производстве кирпича, черепицы, канализационных и дренажных труб. При обжиге до 1000 – 1100 °С кварц не вступает в химические реакции, претерпевая лишь модификационные превращения. При температуре 1200 °С и выше кварц, растворяясь в силикатных расплавах, существенно изменяет их свойства – повышает вязкость, тугоплавкость, снижает термическое расширение. При охлаждении изделий несвязанный кремнезем отрицательно влияет на их свойства (прочность, морозостойкость) из-за обратимых поли-

морфных превращений, сопровождающихся объемными изменениями. По количеству свободного кварца глинистое сырье делят на три группы: с низким (до 10 %), средним (10 – 25 %) и высоким (свыше 25 %) содержанием.

Карбонаты кальция и магния часто содержатся в глинах, особенно в низкокачественных, их количество может достигать 25 – 30 %. Тонкодисперсные примеси карбонатов, разлагаясь при обжиге до оксидов, повышают пористость изделий и несколько снижают их прочность (для кирпича, дренажных труб первое не вредно, а для облицовочных плиток даже желательно). При более высоких температурах обжига (выше 1000 °С) оксиды кальция и магния, действуя как сильные плавни, образуют маловязкие расплавы, что может вызвать деформацию изделий.



Крупные включения карбонатов особенно вредны, так как, не успев прореагировать при обжиге с глинистыми и другими минералами, остаются после обжига в виде оксидов, которые поглощают воду из атмосферы, образуют гидроксиды и, увеличиваясь в объеме, могут разрушить изделие (порок, получивший название «дутик»). Обычно карбонаты снижают огнеупорность и интервал спекшегося состояния глин.

Примеси соединений железа встречаются в глинах в виде пирита и марказита (FeS_2), лимонита [$\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$], сидерита (FeCO_3), гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), магнетита ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). В тонкодисперсном состоянии они придают глине окраску от желтой до слабо-красной, после обжига в окислительной среде – от кремовой и слабо-розовой до густо-красной, а в восстановительной среде – до сине-зеленоватой и при большом содержании железа даже до черной. Примеси соединений железа снижают огнеупорность глин, особенно в восстановительной среде, что связано с возникновением, например, фаялита (Fe_2SiO_4), образующего легкоплавкие эвтектики с другими компонентами керамической массы. Большое содержание железистых примесей в глинах недопустимо для огнеупоров и беложгущихся керамических изделий (фарфора, фаянса, фасадной керамики светлых тонов).



Гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) часто содержится в легкоплавких глинах в виде отдельных и крупных скоплений. При обжиге гипс сплавляется с глиной в прозрачное зеленоватое стекло в виде выплавков и является поэтому вредной примесью.

Растворимые соли содержатся в глинах в виде сульфатов, хлоридов, карбонатов Na, K, Mg и Ca в количестве от долей процента до 3 % и более. Растворимые примеси, мигрируя при сушке изделия на его поверхность, после обжига образуют выцветы – белесые трудноудаляемые неравномерные разводы и пятна, ухудшающие не только внешний вид изделия, но и сцепление поверхности изделия со строительными растворами. Соединения Na и K являются сильными плавнями, снижающими огнеупорность и температуру спекания глин.

Органические вещества присутствуют в большинстве глин в виде гумусовых соединений, глиноорганических (преимущественно монтмориллонитовых) комплексов, мелких углистых частиц, торфа, обугленной древесины и придают им окраску от серого до черного цвета. При значительных количествах (для угля, например, более 2 %) органических примесей их оказывается достаточно для поддержания температуры обжига изделий без сжигания дополнительного топлива. При обжиге органические вещества выгорают, незначительно повышая пористость изделий, а при быстром подъеме температуры способствуют неблагоприятному образованию черной сердцевины, прыщей и наколов в глазури, а также вспучиванию (что, например, благоприятно в производстве керамзита). Создание внутри изделий восстановительной среды за счет ограниченного сгорания органических примесей дает возможность в случае использования глин, содержащих соединения железа, снизить температуру обжига.

Из других примесей, встречающихся в некоторых глинах в достаточно больших количествах, следует отметить рутил (TiO_2) и слюды. Содержание рутила в глинах редко превышает 1 %. Слюды, содержание которых обычно невелико, уменьшают связность глин.

Вид и содержание глинистых минералов и примесей определяют все свойства глин. Как правило, чем больше глинистого минерала, тем выше пластичность, связность глины, ее усадка в процессе сушки и часто в процессе обжига, а также прочность обожженных изделий [7].

Вопросы для самопроверки

1. Как классифицируют сырье для керамической промышленности?
2. Дайте понятие глины, назовите ее состав и свойства.
3. Назовите состав и свойства каолинита, галлуазита, кварца. Какое влияние оказывают эти сырьевые компоненты на свойства керамических изделий?
4. Назовите состав и свойства гипса, солей и органических веществ. Как влияют эти компоненты на свойства керамических материалов?

3.2. Техногенная сырьевая база для производства керамических изделий

В результате активной хозяйственной деятельности человека в природе накапливаются огромные отходы. В мире ежегодно извлекают около 100 млрд т различного минерального сырья, значительная часть которого после выделения полезных компонентов идет в отвал. Только в нашей стране уже накоплено несколько миллиардов тонн различных шлаков и зол.

Источники различных отходов – тепловая энергетика и топливная промышленность (золы и шлаки); угледобыча и углеобогащение (пустые породы, угольный шлам, хвосты флотации); горнодобывающие отрасли (вскрышные и попутно добываемые породы); черная и цветная металлургия (доменные, ферросплавные, сталеплавильные шлаки, нефелиновые шламы); химическая промышленность (фосфорные шлаки, пиритные огарки, фосфогипс); промышленность строительных материалов (отходы от обогащения каолинов, переработки асбестовых, тальковых и других руд, бой кирпича, стекла и других изделий, отходы от пиления и обработки камня и керамических изделий); лесная и деревообрабатывающая промышленность (опилки, сульфитно-спиртовая барда) и др.

В соответствии с ГОСТ 25916-83 к отходам производства относят такие остатки сырья, материалов, полуфабрикатов, которые при производстве продукции утратили полностью или частично исходные

потребительские свойства. Отходы производства часто называют техногенным сырьем. Вместе с отходами потребления – изделиями и материалами, утратившими свое первоначальное предназначение в результате физического или морального износа, – отходы производства составляют вторичные материальные ресурсы. Те из них, которые в настоящее время можно рационально использовать, относят к вторичному сырью, остальные – к неиспользуемым отходам, применение которым будет найдено в будущем, по крайней мере, для заполнения оврагов, выработок и т. п.

По химическому составу отходы различных производств весьма разнообразны (табл. 1). Они в основном представлены силикатами и алюмосиликатами элементов первой и второй групп периодической системы, что делает их весьма перспективными для производства строительных материалов, в том числе керамических, однако непосредственное использование такого сырья весьма затруднено из-за нестабильности состава и свойств.

Таблица 1

Усредненный химический состав некоторых отходов

Наименование отходов	Концентрация компонентов, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	CaO	MgO	Na ₂ O + K ₂ O	SO ₃	п. п. п.
Зола ТЭЦ	49,5	15,6	28,9	1,1	0,9	0,4	1,5	1,3
Зола ГРЭС	15,3	5,7	13,6	36,9	5,6	0,5	0,4	22,9
Шлак доменный	41,5	11,5	1,6	42,9	–	2,5	–	–
Шлак медеплавильный	44,5	11,5	32,3	7,7	1,1	2,8	–	–
Шлам бокситовый	17,4	7,6	22,1	35,7	1,2	1,9	0,3	11,8
Формовочная земля	95,3	–	1,7	следы	–	–	–	2,4
Хвосты обогащения никелевого производства	46,1	13,1	14,2	7,6	9,8	2,9	2,2	3,2

Для предварительного выбора возможных путей применения техногенного сырья можно использовать классификацию твердых (Т) и жидких (Ж) продуктов, предложенную П. И. Боженковым (табл. 2).

Таблица 2

Классификация побочных продуктов по П. И. Божену

Отличительный признак продукта	Группа	Условия образования	Агрегатное состояние	Характеристика продукта
Класс А				
Сохранившие природные свойства	I	Карьерные остатки	Т	Порошки (< 0,5 мм), пески (< 5 мм), щебень (< 100 мм), крупные камни (> 100 мм)
	II	Остатки после извлечения полезных продуктов	Ж	Растворы, эмульсии, суспензии
			Т	Порошки, пески, щебень, камни
Класс Б				
Измененные в ходе переработки в результате глубоких физико-химических процессов	I	Обработка ниже температуры спекания	Ж	Растворы, эмульсии, суспензии (шламы), остатки после выщелачивания
			Т	Порошки – остатки от сепарации, осажденная пыль, остатки после выщелачивания, отмучивания или сепарации; дробленые спеки и шлаки, щебень, камни
	II	Полное или частичное расплавление после обработки	Ж	Растворы, эмульсии, суспензии
			Т	Продукты измельчения, осажденная пыль; пески и щебень – плотные, пористые, гранулированные; застывшие глыбы расплава и шлаков
	III	Осажденные из растворов	Ж	Растворы, эмульсии, суспензии
			Т	Порошки, пески, щебень
	Класс В			
Образовавшиеся в отвалах	–	Длительное хранение	Ж	Растворы, эмульсии, суспензии
			Т	Порошки, пески, щебень, крупные камни

Наибольший объем занимают продукты класса А, сохранившие природные свойства соответствующих горных пород. Их используют для производства строительной керамики при обеспечении необходимой чистоты и соответствующего зернового состава. Особый интерес представляют твердые, реже жидкие, продукты I и II групп классов А и Б, не требующие предварительного измельчения (порошки, суспензии, шламы). Однако надежных технологий для использования шламов пока нет.

Продукты класса В, накопленные в отвалах, крайне нестабильны по составу, поэтому могут быть использованы для производства керамических изделий лишь в ограниченном количестве.

Основные технические требования к отходам для изготовления керамики в общем виде следующие: высокое содержание силикатов и алюмосиликатов; ограниченное содержание карбонатов и других соединений, разлагающихся при нагревании с выделением газов; низкое (менее 1 %) в пересчете на SO_3 содержание серы; отсутствие хлоридов, фторидов и других соединений, выделяющих при нагревании токсичные газы; ограниченный (менее 1,5 – 2 мм) размер грубодисперсных зерен.

Использование отходов производства и различных побочных продуктов, особенно с учетом заметного истощения эксплуатируемых месторождений разведанного кондиционного сырья, имеет большое экономическое значение. При этом исключаются затраты на геологоразведку, строительство карьеров, значительно уменьшаются затраты на топливо, так как многие отходы содержат горючие компоненты. Попутно решаются важные экологические проблемы.

Имеющийся опыт свидетельствует о том, что в настоящее время промышленность строительных материалов, в силу специфики производства и требуемых свойств готовой продукции, является практически единственной отраслью народного хозяйства, способной эффективно и в больших масштабах применять отходы других производств. Уже использованы миллионы тонн отходов горно-рудной промышленности, доменных, топливных и других шлаков, а также золы [7].

Вопросы для самопроверки

1. Назовите источники техногенных отходов.
2. Дайте понятие отходов производства и потребления. Приведите примеры.
3. Каков химический состав отходов, применяемых в керамической промышленности?
4. Дайте понятие техногенного сырья. Приведите классификацию жидких и твердых отходов, примеры, составы.

3.3. Технология получения керамики

Технология керамических изделий включает в себя ряд основных переделов: подготовку исходных материалов, измельчение, смешение, формование, удаление временной связки (сушку), обжиг, дополнительную обработку. Для конкретных изделий эти стадии могут менять местами, совмещать, некоторые из них могут отсутствовать.

Подготовка природного сырья предусматривает добычу, иногда обогащение; подготовка синтетического сырья – получение, переработку, иногда предварительный обжиг для синтеза новых фаз.

Сырье измельчают для повышения дисперсности, однородности и активности на стадиях формования и обжига. Далее исходные компоненты смешивают для достижения однородности химического, минерального и зернового составов формовочной массы. Иногда в массу вводят временные технологические связки, которые обеспечивают необходимые формовочные свойства и получение прочных бездефектных заготовок. При формовании масса превращается в полуфабрикат, имеющий определенные форму и размеры. Основные методы формования керамических изделий: прессование, пластичное формование, литье из водных суспензий и горячее литье из суспензий на основе термопластичных или терморезистивных связок. В некоторых случаях используют также осаждение из газовой фазы, газоплазменное и дуговое напыление, литье из расплавов, золь-гель процессы и др.

Удаление временной технологической связки, в том числе воды, проводят в ходе сушки и в начальный период обжига.

Под твердой фазой, за исключением особых случаев, подразумевается вся минеральная составляющая керамической массы.

При обжиге протекают процессы образования керамического изделия: его уплотнение, упрочнение, синтез новых фаз и их перераспределение, создание необходимой структуры.

Виды дополнительной обработки керамики зависят от конкретных требований к изделиям. Механической обработкой изделию придают точные размеры и заданную чистоту поверхности, глазурированием улучшают санитарно-гигиенические свойства, а декорированием – эстетические свойства.

В технологии керамики используют несколько понятий, характеризующих различные состояния материала.

Массой называют материал, предназначенный для формования изделий или непосредственного использования. Она состоит из нескольких компонентов и является многофазной системой. Кроме основных компонентов, определяющих фазовый состав обожженного изделия, масса может содержать разнообразные добавки: спекающие – для интенсификации уплотнения и снижения температуры обжига; стабилизирующие – для управления модификационными превращениями; порообразующие – для повышения при необходимости пористости материала; отошающие – для снижения усадки в процессах сушки, обжига и формирования необходимой структуры; клеящие, пластифицирующие и др.

Шихтой называют состав массы определенного вида, содержания и зернового состава исходных компонентов.

Сформованный полуфабрикат, предназначенный для последующей термической обработки, называют *сырцом*, или *заготовкой*.

Измельчение материалов. В производстве керамики используют порошки с размером частиц от 1 мкм до 3 мм, поэтому исходные природные материалы необходимо измельчать. В зависимости от крупности исходного сырья и требуемого размера зерен различают: грубое (первичное) дробление от максимального размера до 40 – 100 мкм; мелкое дробление от 40 – 100 до 5 – 30 мм; грубый помол до размера частиц 0,1 – 3 мм; тонкий помол до размера частиц менее 0,1 мм.

Измельчение характеризуют отношением максимального размера частиц материала до и после измельчения, называемым степенью измельчения, и затратами энергии на получение единицы конечного продукта.

Для измельчения используют различные агрегаты, эффективно работающие в определенной области размеров частиц конечного продукта.

Для дробления хрупких материалов применяют конусные, щековые и валковые дробилки, для грубого помола – бегуны с тяжелыми катками. В этих агрегатах материалы подвергаются кратковременному воздействию измельчающих органов и быстро удаляются, что повышает количество крупных (более 0,5 мм) зерен, но требует многократной обработки порошка для измельчения.

Пластичные, мягкие, влажные материалы (глины, каолины) дробят в глинорезках (стругачах), зубчатых валковых дробилках, высушивают до влажности 8 – 13 % и измельчают в дезинтеграторах или молотковых мельницах при многократных ударах движущихся с большой скоростью рабочих деталей машин. Эффективен также помол в шахтных мельницах, совмещающих измельчение, сушку и разделение частиц по крупности.

В производстве фарфорово-фаянсовых изделий влажные глины и каолины после дробления в глинорезке распускают в пропеллерных мешалках или машинах непрерывного роспуска при интенсивном перемешивании подогретой до 30 – 50 °С суспензии.

Приготовление формовочной массы. Эта стадия технологии включает в себя смешивание компонентов шихты, введение временной технологической связки и создание массы с заданной структурой и свойствами.

Роль технологических связок в зависимости от способа формования могут выполнять: вода; водные растворы полимеров (производные целлюлозы, поливиниловый спирт, сульфитно-спиртовая барда, сульфитно-дрожжевая бражка); растворы высокомолекулярных веществ (каучук, фенолформальдегидные смолы) в неводных растворителях (бензин, ацетон, бензол, толуол); термопластичные (парафины, церезины, полистирол, полиэтилен) и терморезистивные органические вещества (бакелит, фенолформальдегидные и эпоксидные смолы).

Приготовление пресс-порошков. Формовочную массу для прессования получают в бегунах, бегунковых или двухвальных смесите-

лях с Z-образными лопастями. Высокая сыпучесть достигается, если пресс-порошок состоит из изометричных гранул, в которых крупные зерна покрыты слоем мелких. Для этого вначале в смеситель загружают крупную фракцию, затем средние фракции и временную технологическую связку. После некоторого времени смешивания частями добавляют тонкомолотую фракцию. Массу выгружают, продавливая через сито или специально обрабатывая на растирочном сите с размером отверстий 5 – 10 мм.

Наиболее плотные гранулы получают в бегунах с тяжелыми катками. Широко распространено также смешивание на легких смесительных или центробежных бегунах, которые не обеспечивают высокой плотности гранул, но в меньшей степени разрушают крупные зерна. Длительность смешения составляет 4 – 8 мин.

Тонкодисперсные массы для технической керамики можно смешивать в двухвальных смесителях, но эти агрегаты малоэффективны, поэтому для получения плотного гранулированного пресс-порошка применяют брикетирование. Для этого смесь порошка с технологической связкой пропускают через сито, прессуют брикеты, которые затем измельчают до размера гранул 0,8 – 1 мм.

Приготовление суспензий для литья. Литейные суспензии (шликеры) для производства фарфоровых и фаянсовых изделий, содержащие глинистые и непластичные компоненты, готовят, как правило, отдельным способом. Глину и каолин распускают в воде в устройствах непрерывного роспуска или периодически действующих пропеллерных мешалках. Непластичные материалы измельчают мокрым способом в шаровых мельницах, добавляя небольшое количество глины. Раздельно полученные суспензии смешивают в пропеллерных мешалках, их свойства корректируют введением различных добавок.

Литейные суспензии из оксидов готовят мокрым помолом в шаровых мельницах. Иногда применяют суспензирование порошков сухого помола.

Получение пластичных масс. Грубозернистые массы готовят в лопастных смесителях непрерывного или периодического действия. В первую очередь смешивают сухим способом грубодисперсные по-

рошки и молотую глину, затем добавляют воду. При смешивании часто используют прогрев массы паром, что интенсифицирует набухание глинистых частиц и улучшает формовочные свойства массы. Далее массу гомогенизируют и вакуумируют на глиномялках или вакуум-прессах.

Тонкодисперсные пластичные массы из глинистых и каменистых компонентов получают частичным обезвоживанием суспензий на фильтр-прессах при давлении до 2 МПа. Влажность массы при этом снижается с 55 – 65 до 19 – 25 %.

Основные агрегаты для механического обезвоживания суспензий – камерные фильтр-прессы.

Получаемый после фильтр-прессования осадок (корж) отличается неравномерным распределением воды и глинистых частиц по объему, поэтому его обязательно обрабатывают на вакуумных ленточных прессах для гомогенизации и удаления воздуха.

Воздух в пластичной массе адсорбирован на поверхности твердой фазы, растворен в жидкости и механически захвачен в порах. Основным механизмом его удаления – разрыв пленок массы под действием перепада давлений в газовом пузырьке и объеме вакуумной камеры. Остаточное давление в вакуумной камере должно быть около 3 – 5 кПа. Уменьшение содержания воздуха с 5 – 10 до 1– 2 % улучшает формовочные свойства массы, повышает прочность заготовок и снижает усадки в процессах сушки и обжига.

Формование. Так называется процесс придания массе заданных форм и размеров, т. е. процесс получения заготовки (полуфабриката) изделия. Структура заготовки в значительной мере определяет строение и свойства изделий после обжига. При формовании стремятся максимально увеличить содержание твердой фазы, чтобы снизить усадки в процессах сушки и обжига.

Основные методы формования:

1) полусухое прессование – метод получения заготовок из порошкообразных формовочных масс под действием механического усилия. Пресс-порошок в зависимости от плотности твердой фазы содержит 10 – 40 % об. (2 – 15 мас. %) жидкой фазы;

2) пластическое формование – применяется для изготовления посуды, электроизоляторов, труб, строительного кирпича. Содержание жидкости по объему составляет 30 – 60 %. Давление формования – от 1 до 30 МПа;

3) литье из водных суспензий (шликерное формование): содержание жидкости в массе составляет от 50 до 70 % по объему.

Сушка. Так называют процесс удаления воды из влажного керамического полуфабриката или сырья путем испарения. При сушке испарение воды происходит диффузионным путем. Различают естественную сушку, которую проводят на открытом воздухе без дополнительного подвода теплоты; искусственную сушку, которая связана с подводом теплоты извне. Искусственная сушка подразделяется:

- на конвективную – сушка горячим воздухом, горячими дымовыми газами. Проводят в камерных или туннельных сушилках;
- радиационную – основана на использовании электрических излучателей, газовых горелок или ламп инфракрасного света;
- контактную – происходит при непосредственном соприкосновении заготовки с нагретой поверхностью;
- сушку токами высокой частоты – основана на поглощении энергии электромагнитного поля заготовкой во влажном состоянии.

Обжиг. При обжиге заготовок происходят различные физико-химические процессы: термическое разложение исходных сырьевых материалов, химические реакции между компонентами и газовой средой, полиморфные превращения и др.

Важнейший процесс, протекающий при обжиге, – спекание, т. е. образование прочного, плотного тела с заданными структурой и свойствами. При обжиге повышается механическая прочность, плотность. При спекании всегда происходит усадка изделий, поэтому ее надо учитывать при формовании, т. е. изделие необходимо изготавливать с большими размерами. Температура обжига достигает 1300 – 1500 °С. В основном обжиг проводят в туннельных печах (рис. 3.1) [7, 13].

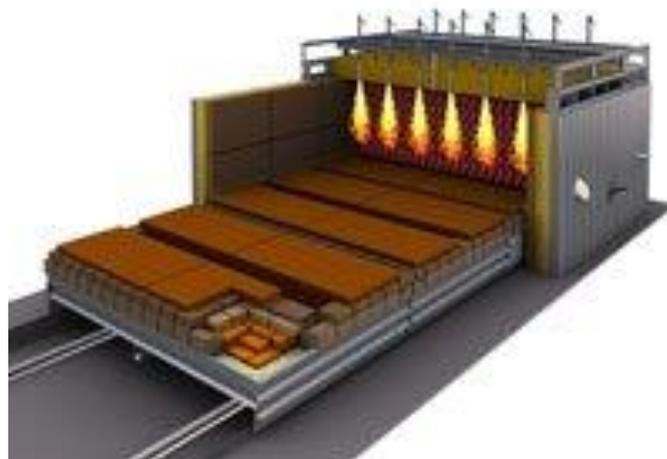


Рис. 3.1. Печи для обжига керамики

Вопросы для самопроверки

1. Назовите технологические стадии получения керамических изделий.
2. Назовите стадии подготовки сырья.
3. Дайте понятия массы, шихты, сырца (заготовки).
4. Каким образом проводят измельчение материалов?
5. Назовите процессы, протекающие при формовании изделий из керамики.
6. Опишите процессы сушки и обжига керамики. Какое оборудование применяют при выполнении данных технологических операций?

3.4. Виды и технология получения строительной керамики

Строительную керамику подразделяют на стеновую (кирпич, керамические камни), фасадную (лицевой кирпич, плитки), кровельную (черепица), санитарно-техническую (умывальные столы, унитазы,

ванны и др.), сюда относят также канализационные и дренажные трубы, плитки облицовочные и для полов, кислотоупорные изделия, заполнители для бетонов (керамзит, аглопорит, вспученный перлит).

Разновидности стеновой керамики – кирпич обыкновенный, дырчатый, щелевой, пористо-дырчатый, полуторный, пустотелые камни, кратные по размеру кирпичу (рис. 3.2).

Кроме лицевого кирпича к фасадной керамике относят также прислонные и закладные плиты, архитектурно-художественные де-

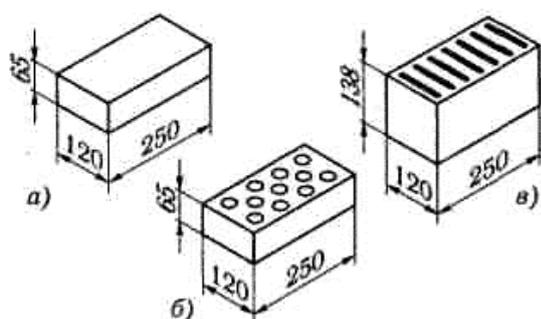


Рис. 3.2. Некоторые виды кирпича:
а – полнотелый; б – пустотелый;
в – семищелевой

тали, различные плитки – фасадные облицовочные, мозаичные, цокольные.

Производство строительной керамики – важная отрасль народного хозяйства. В последние десятилетия созданы автоматизированные заводы с объемом производства 50 – 100 млн шт. в год, оснащенные мощными глинообрабатывающими и формующими машинами, механизированными экономичными сушилками и печами.

вающими и формующими машинами, механизированными экономичными сушилками и печами.

Стеновая керамика. Для производства кирпича используют легкоплавкие глины и суглинки, а также трепелы, диатомиты, опоки, аргиллиты и другое природное сырье, содержащее глинистые минералы.

С целью улучшения свойств формовочной массы и готовых изделий, ускорения сушки, снижения температуры спекания, повышения прочности и морозостойкости применяют разнообразные добавки – кварцевый песок, дегидратированные глины, древесные опилки, шлаки, золы, отходы угледобычи и углеобогащения. Последние содержат до 10 % и более горючих веществ, используемых в качестве топлива при обжиге изделий.

На современных заводах кирпич производят преимущественно методом пластического формования (рис. 3.3).

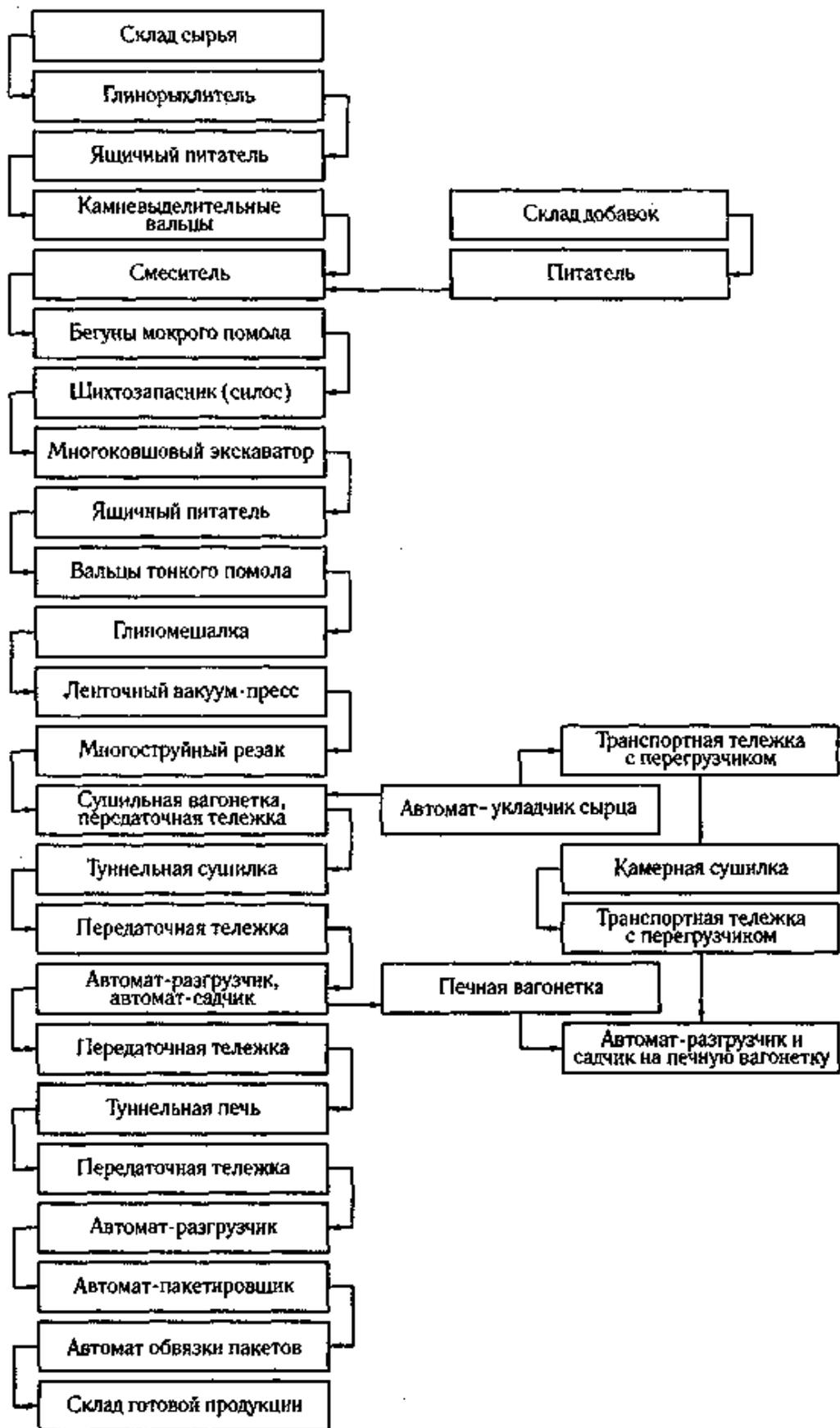


Рис. 3.3. Схема получения кирпича по пластическому способу

Черепица. Производят следующие виды черепицы: пазовую, штампованную с одинарным или двойным боковым и поперечным закраями; пазовую ленточную с шипами; плоскую ленточную с шипами, коньковую.

Сырьем являются хорошо спекающиеся, легкоплавкие, пластичные, малочувствительные к сушке глины, не имеющие крупных посторонних включений. Очень пластичные глины отощают песком или шамотом (15 – 25 %).

Подготовка массы для черепицы аналогична таковой для кирпича. Черепицу формуют пластичным способом.

На ленточных вакуум-прессах выходящую ленту разрезают с помощью станка-полуавтомата.

Пазовую штампованную черепицу формуют на револьверном, эксцентриковом, салазочном, винтовом прессах.

Сушку осуществляют в туннельных сушилках в течение 24 – 36 ч; обжиг ведут в тех же печах, где обжигают кирпич, при температуре 900 – 950 °С, укладывая черепицу в верхние ряды садки.

Обожженная черепица (рис. 3.4) должна иметь водопоглощение не более 10 %, морозостойкость – не менее 15 циклов, прочность при изгибе – не менее 7 МПа.



Рис. 3.4. Формы керамической черепицы



Рис. 3.5. Вид дренажных труб

Дренажные трубы. Предназначены для отвода и сброса грунтовых вод из почв (рис. 3.5). Выпускают трубы с цилиндрической, шестигранной и восьмигранной наружной поверхностью диаметром от 50 до 250 мм и длиной 333 мм (см. рис. 3.5).

Сырьем являются легкоплавкие, умеренно пластичные глины без каменистых включений. Подготовка массы для дренажных труб аналогична таковой для кирпича. Формо-

вание при влажности 18 – 20 % осуществляют пластичным способом на ленточных вакуумных прессах: горизонтальных – для труб малого (50 – 150 мм) диаметра и вертикальных – для труб большого (175 – 250 мм) диаметра.

Далее следует автоматизированная резка, оправка и укладка труб на сушильные вагонетки. Сушку проводят в туннельных сушилках в зависимости от размеров труб в течение 20 – 70 ч.

Обжиг труб проводят в туннельных печах совместно с кирпичом в течение 24 – 36 ч. Трубы малого диаметра укладывают на вагонетки горизонтально, большого диаметра – вертикально.

Обожженные дренажные трубы должны иметь водопоглощение не более 8 %, морозостойкость – не менее 15 циклов. Трубы должны выдерживать давление не менее 0,05 МПа. Типы дренажных труб приведены на рис. 3.6.

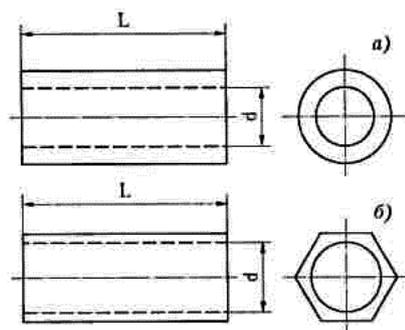


Рис. 3.6. Основные типы дренажных труб: а – цилиндрические; б – шестигранные

Канализационные трубы. Предназначены для сооружения безнапорных подземных канализационных сетей для отвода и сброса хозяйственно-фекальных и промышленных вод. Они имеют раструб на одном конце и нарезку с обоих концов для соединения в цепь необходимой длины (рис. 3.7). Для разветвления цепей служат фасонные изделия в виде переходов, тройников под углом 45 и 60°, отводов.

Трубы выпускают длиной 800, 1000 и 1200 мм, внутренним диаметром от 150 до 600 мм. За рубежом производят трубы диаметром до 2000 мм, длиной до 2500 мм.

Сырьем служат пластичные, хорошо спекающиеся, тугоплавкие или огнеупорные глины каолинит-гидрослюдистого состава; допустимо присутствие небольшого количества монтмориллонита. Используют такие глины, как артемовская, лукошкинская, веселовская, евсинская, печорская, целиноградская и др.

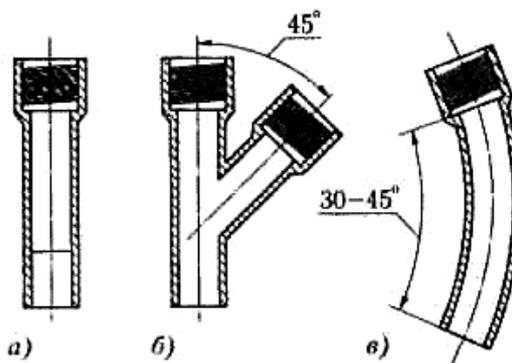


Рис. 3.7. Виды канализационных труб: а – обычная; б – с отводом; в – загнутая

Для обжига в туннельных печах глины должны обладать интервалом спекания не менее 60 °С. Вредными примесями являются железистые минералы (пирит, сидерит), образующие в ходе обжига, выплавки карбонаты и сульфаты кальция.

Масса для труб состоит из глины и шамота обычно в соотношении 70 : 30. В недостаточно спекающиеся глины вводят плавни, например нефелин-сиенит. Глину дробят на стругаче, сушат в сушильном барабане до влажности 9 – 11 %, измельчают на дезинтеграторе и просеивают через сито с размером отверстий 2 – 3 мм либо подвергают совместной сушке и помолу в шахтных мельницах.

Для изготовления шамота глину обжигают в шахтных или вращающихся печах. Шамот с водопоглощением не более 7 % дробят, отсеивают на фракции. В массу для крупных труб вводят две фракции. Шамот предотвращает деформацию труб и снижает усадку, которая не должна превышать 10 %.

Массу готовят путем смешивания глины и шамота в двухвальных смесителях – сначала всухую, затем при увлажнении до 18 – 19 %. После вылеживания массу обрабатывают на ленточном вакуум-прессе и в виде валюшек подают на прессование.

Формование проводят преимущественно на вертикальных трубных вакуумных прессах при влажности массы 17 – 18 % либо на горизонтальных прессах, когда формируют массы с пониженной (14 – 15 %) влажностью.

После зачистки, оправки и нанесения резьбы трубы с помощью кантователя устанавливают раструбом кверху на подвесную тарель конвейера. Далее трубы поступают на сушку в конвейерную сушилку, где их доводят до влажности 3 – 4 %.

Глазурование легкоплавкими составами проводят в камере на конвейере методом полива. Трубы обжигают в туннельных печах длиной от 113 до 139 м. Печь с шириной канала 3,1 м позволяет обжигать трубы длиной до 1200 мм. Длительность обжига при 1200 – 1250 °С составляет 45 – 60 ч, производительность – 32 – 34 тыс. т в год. Обожженные трубы в пакетах обвязывают металлической лентой.

Освоен выпуск безраструбных труб длиной 1200 мм, соединяемых в цепи муфтами на основе каучука. Это упростило формование труб, уменьшило длительность сушки и обжига, увеличило плотность садки на печные вагонетки, обеспечило экономический эффект.

Канализационные трубы (рис. 3.8) должны быть плотными, водонепроницаемыми, кислотостойкими, выдерживать внутреннее гидравлическое давление не менее 0,2 МПа в течение 5 мин, внешнее усилие 2 – 3 т на погонный метр трубы.



Рис. 3.8. Готовые канализационные трубы

Фасадные плитки. Предназначены для облицовки наружных частей зданий и сооружений: стен, цоколей, подземных переходов и т. п. Размеры плиток разнообразны, всего выпускают 25 типоразмеров – от $46 \times 46 \times 4$ до $250 \times 140 \times 10$ мм.

Фасадные плитки изготавливают методом прессования. Исходным сырьем служат тугоплавкие глины различной окраски, шамот и песок используют в качестве отошителя, нефелин-сиенит, перлит, стеклобой – в качестве плавней.

Измельчение проводят мокрым способом в шаровых мельницах в течение 4 – 6 ч, сушку шликера – в распылительных сушилках до влажности 6 – 9 %. Плитки прессуют на коленно-рычажных или гидравлических прессах в две стадии при давлении 3 – 5 и 27 – 30 МПа.

Большинство фасадных плиток покрывают глазурями, которые наносят после сушки либо первичного обжига. Обжиг проводят в основном по скоростным режимам в щелевых конвейерных печах в течение 30 – 70 мин в зависимости от размера плиток и состава массы. Например, для плиток размером $120 \times 65 \times 7$ мм при двукратном обжиге сушильно-обжиговой конвейер длиной 100 м имеет следующие характеристики: производительность 200 тыс. м² в год, длительность сушки 30 мин, длительность первого обжига 30 мин, длительность второго обжига 30 мин, температура обжига 1050 – 1070 °С.

В зависимости от условий службы фасадные плитки должны иметь водопоглощение 8 – 10 %, для жестких условий – не более 5 %, морозостойкость – соответственно не менее 35 и 50 циклов.

Кроме прессованных плиток производят также малогабаритные коврово-мозаичные плитки методом шликерного литья на пористые термостойкие кордиеритовые подложки (лещадки), которые движутся по конвейеру. На подложки по ходу их движения поливом последовательно наносят три суспензии, образующие слои – разделительный, основной и глазурный. Далее дисковыми ножами наносят продольные и поперечные полосы на расстояниях, равных размерам плиток; торцы крайних плиток зачищают дисками.

Сушку осуществляют в течение 15 мин при температуре 300 °С, скоростной обжиг проводят в щелевых печах вместе с подложками в течение 35 – 45 мин при температуре 1020 – 1050 °С. Производительность линий длиной 34 м – 200 тыс. м² в год.

Примерный состав шихты для литых плиток, мас. %: глина – 6, каолин – 10, шамот – 30, нефелин-сиенит – 25, стеклобой – 29. В качестве электролита используют пиррофосфат натрия в количестве 0,1 – 0,15 %. Разделительный слой дополнительно содержит мел, мергель для предотвращения приваривания плиток к подложкам.

Выходящие из печи плитки легко разламываются по нанесенным насечкам, затем их направляют на операцию наклейки на бумагу для удобства последующего монтажа на стены. Подложки возвращаются на повторные циклы разлива массы, сушки и обжига. Пример применения плиток приведен на рис. 3.9.

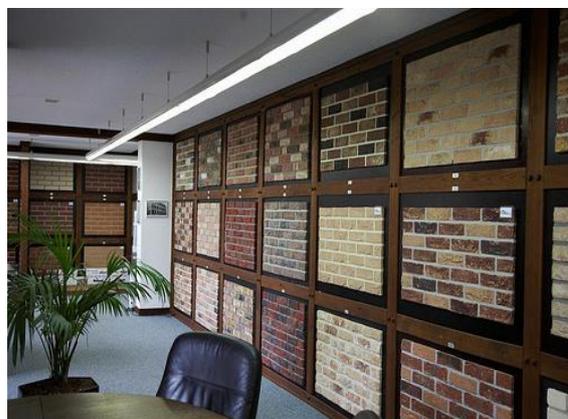


Рис. 3.9. Применение фасадных плиток

Облицовочные глазурованные плитки. Плитки для внутренней облицовки стен используют в столовых, на торговых предприятиях, в бассейнах, банях, лабораториях, метрополитенах и т. п. (рис. 3.10). Их лицевую сторону покрывают глазурью. Тыльная сторона должна быть пористой и иметь рифление для лучшего сцепления плитки со строительным раствором.

Облицовочные плитки подразделяют: по характеру поверхности (гладкие и рельефные); виду лицевой поверхности (белые, цветные и декоративные); виду глазурного покрытия (с глазурями прозрачными или глушеными, блестящими или матовыми); форме (квадратные, прямоугольные и фигурные, а также фасонные). Наиболее распространены плитки размером 150×150 , 150×75 , 100×100 мм, толщиной 5 и 6 мм. Крупногабаритные плитки (800×300 , 200×200 , 200×150 , 200×100 мм) имеют номинальную толщину 6 и 8 мм.



Рис. 3.10. Виды облицовочных плиток

Основным сырьем для производства плиток по скоростной технологии служат не только беложгущиеся тугоплавкие и огнеупорные глины, но и некоторые умеренно пластичные, легкоплавкие глины без крупных железистых, карбонатных и выгорающих включений. Это глины Ангренского, Берлинского, Веселовского, Вороновского, Каменского, Кумакского, Лукошкинского, Нижне-Увельского, Ново-Райского, Печорского, Танкерисского, Трошковского, Федоровского, Целиноградского и других месторождений. В состав плиточных масс вводят глину (от 20 до 70 %), кварцевый песок (10 – 30 %), измельченный бой плиток (5 – 10 %) и плавни (10 – 50 %), которыми служат стеклогранулят (эрклез), перлит, нефелиновый концентрат, тальк, различные шлаки.

Основные технологические операции в производстве облицовочных плиток – подготовка (измельчение) сырья, приготовление пресс-порошка, прессование, сушка, обжиг уфельный, глазурирование, обжиг политей плитки, сортировка, упаковка. Для плиток с художественной отделкой поверхности после или до глазурирования проводят декорирование [7, 13].

Вопросы для самопроверки

1. Какие виды стеновой керамики существуют?
2. Какое сырье применяют для производства стеновой керамики?
3. Нарисуйте схему производства кирпича.
4. Как получают черепицу? Какие виды ее существуют?
5. Как изготавливают дренажные трубы? Каково их назначение? Какие виды их существуют?
6. Какие виды канализационных труб существуют? Опишите технологию их изготовления.
7. Определите назначение фасадных плиток, методы их получения и области применения.
8. Приведите классификацию облицовочных глазурированных плиток. Как их производят и где применяют?

3.5. Лабораторный практикум по теме «Керамика»

Лабораторная работа № 3

Получение пористого керамического материала

Цель работы: знакомство с технологией получения пористых керамических материалов на основе глины и с методиками исследования керамики на физико-механические характеристики.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Керамические пористые материалы – часть класса неорганических теплоизоляционных и фильтрационных материалов.

Способы придания керамическим материалам пористой структуры можно свести к следующим:

- 1) введение в массу узкофракционированных зерен наполнителя при минимальном содержании керамической связки;

2) введение в массу пористого наполнителя – природного или искусственно полученного;

3) вспучивание в ходе термической обработки всей массы или отдельных компонентов;

4) введение в массу и последующее удаление (испарением, возгонкой, растворением, выжиганием) добавок, оставляющих поры;

5) вовлечение в суспензию или расплав воздуха и закрепление образующихся пузырьков;

6) образование и закрепление в суспензии или расплаве пузырьков газа за счет химических реакций взаимодействия или разложения вводимых добавок.

В данной лабораторной работе применен комплексный способ получения пористого материала – выжигание добавок и выделение газа за счет химической реакции. В процессе обжига добавки выгорают, образуя при этом в материале сплошные каналы. Химическим компонентом-газообразователем, который при повышенной температуре разлагается и выделяет газ, может служить доломит, мел и другие карбонаты, перекиси, силоксаны, органические соединения и др.

В качестве пластического материала для производства керамического пористого материала используют *глину*. Глиной называется землистая минеральная масса, образующая с водой пластическое тесто, сохраняющее при высыхании приданную ему форму, а после обжига приобретающее твердость камня. Глина представляет собой продукт разрушения разнообразных горных пород и состоит из смеси различных материалов. Общая формула глин следующая: $mAl_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot pH_2O$.

Важную роль в композиционных материалах при производстве керамических пористых изделий играют *отошители*. Они снимают внутренние деформации в композиции, которые возникают при сушке и обжиге глины. Данные материалы имеют небольшую усадку и способны взаимодействовать с глиной. В качестве отошителей чаще всего используют песок, шамот, бой стекла и шлаки. Шамот – это глина, обожженная в шахтных печах при температуре 600 – 1320 °С. Шамот $mAl_2O_3 \cdot nSiO_2$ получают в виде кусков, поэтому он подвергается дополнительному дроблению и рассеву. Шамот – очень эффективный отошитель. Он придает прочность и плотность материалу.

Газообразователями являются вещества, которые придают пористость материалу либо вследствие их выгорания, либо при термическом разложении химических ингредиентов. Ими могут быть карбонаты (мел, доломит, мрамор), уголь, органические вещества.

В данной лабораторной работе применяют метод полусухого прессования образцов. Он используется в производстве изделий при необходимости четкого сохранения форм и точных размеров. При данном методе прессования влажность прессуемой порошкообразной массы составляет от 8 до 14 %. Прессование обеспечивает получение из рыхлой порошкообразной массы прочного, однородного сырца с определенными размерами и формой. При наложении давления на прессуемый порошок его зерна сближаются, при этом вытесняется воздух и идет уплотнение массы при уменьшении объема.

Основные физико-механические свойства керамические материалы приобретают на завершающей стадии технологического процесса – в обжиге. В сырце при нагревании происходят сложные процессы тепло- и массообмена, физико-химические превращения, испарение влаги, разложение и выгорание органических добавок и примесей, перекристаллизация и появляется жидкая фаза. В результате таких процессов изделия приобретают необходимые механические и физико-химические свойства и тепловую стойкость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Задание

1. Изучить теоретические основы данной лабораторной работы [10, 14 – 16], ознакомиться с оборудованием для получения пористой керамики полусухим прессовым методом и с методикой проведения эксперимента.

2. Получить у преподавателя задание на проведение лабораторной работы.

3. Найти в справочнике формулы и свойства ингредиентов.

4. Рассчитать массу компонентов, приготовить шихту. Отпрессовать изделие и провести обжиг.

5. Провести анализ полученной пористой керамики. Определить открытую пористость, плотность, водопоглощение, максимальный диаметр пор.

6. Рассчитать расходный коэффициент сырья для получения 1 кг керамического материала.

7. Составить отчет о работе.

Приборы, оборудование, материалы

Ступка для приготовления шихты, весы технические и аналитические, пресс-форма, пресс лабораторный, штангенциркуль, часы, пинцет, установка для определения размеров пор, стакан вместимостью 100 мл, подставка, проволочка, вакуумная установка, ингредиенты для получения керамики (глина, порообразователь, отощитель), вода дистиллированная.

Методика проведения эксперимента

Методика приготовления керамической шихты и получения изделия из нее.

1. Ингредиенты композиции взвесить на технических весах в необходимых пропорциях из расчета навески 30 г. Шихту поместить в ступку и растереть пестиком до однородного состояния в течение 20 мин.

2. Из полученной шихты отобрать 3 г и поместить в пресс-форму. **Предварительно внутренние поверхности пресс-формы смазать минеральным маслом!** Пресс-форму поместить в лабораторный пресс и при давлении 200 атм отпрессовать изделие. С помощью выталкивателей извлечь изделие из пресс-формы. Всего сделать два таких образца.

3. Провести обжиг керамического материала при температуре 1000 °С.

Методики изучения свойств пористой керамики.

1. Определение максимального диаметра пор пористой керамики. Об этом см. лаб. работу № 1.

2. Определение водопоглощения, открытой пористости и кажущейся плотности керамического материала.

Образец взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,001 г. Это масса образца $m_{\text{сух}}$. Затем образец помещают в стакан с водой, где при помощи вакуумной установки в течение 10 мин поры материала насыщаются водой. Образец вынимают из стакана и предварительно отжатой тряпочкой удаляют с его поверхности избыток жидкости. Затем образец взвешивают ($m_{\text{вл}}$). Также необходимо взвесить образец погруженным в воду. Для этого над чашкой аналитических весов устанавливают подставку, на которую помещают стакан с водой. Образец подвешивают на проволочную петлю и помещают в стакан с водой. Верхний конец проволоки прикрепляют к крючку крепления чашки весов. Замеряют m_1 – массу образца в воде и массу проволоки в воде. Чтобы получить истинную массу образца в воде, необходимо отдельно взвесить проволоку в воде. Для этого освобождают образец от проволоки и взвешивают проволоку в воде ($m_{\text{пров}}$). Тогда истинная масса образца, взвешенного в воде, $m_{\text{в воде}} = m_1 - m_{\text{пров}}$. Данные замеров сводят в таблицу.

Водопоглощение B , открытую пористость Π_0 и кажущуюся плотность ρ вычисляют по следующим формулам:

$$B = \frac{m_{\text{вл}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}} 100 \%, \quad \Pi_0 = \frac{m_{\text{вл}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{вл}} - m_{\text{в воде}}} 100 \%, \quad \rho = \frac{m_{\text{сух}} \gamma_{\text{ж}}}{m_{\text{вл}} - m_{\text{в воде}}},$$

где $\gamma_{\text{ж}}$ – плотность использованной жидкости, г/см³.

Результаты определения кажущейся плотности, открытой пористости и водопоглощения

$m_{\text{сух}}$, Г	$m_{\text{вл}}$, Г	m_1 , Г	$m_{\text{пров}}$, Г	$m_{\text{в воде}}$, Г	B , %	Π_0 , %	ρ , г/см ³

Определение расходного коэффициента. При расчете расходного коэффициента сырья для получения 1 кг пористого керамического материала необходимо учитывать, что при повышенной температуре происходит ряд превращений:

а) порообразователь выгорает полностью;

б) разлагается доломит:



Экспериментальные данные

Все полученные характеристики пористой керамики сводят в таблицу.

Свойства пористой керамики

Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Максимальный диаметр пор, 10 ⁻⁶ м

Контрольные вопросы

1. Что такое керамика и где ее используют?
2. Какие специфические свойства имеет пористая керамика?
3. Какие ингредиенты входят в композицию для получения пористой керамики и какую роль они играют?
4. Какие существуют способы получения пористой керамики?
5. Опишите методику приготовления композиции и получения из нее материала.
6. Какие свойства определяют у пористой керамики? Опишите методику их определения.
7. Напишите реакции, которые происходят при обжиге пористой керамики.
8. Каким образом рассчитывают расходный коэффициент при производстве керамики?

Глава 4

ТЕХНОЛОГИЯ СТЕКЛА

4.1. Понятие стекла. Классификация. Виды изделий. Применение

Неорганическое стекло (особого вида затвердевший аморфный раствор) – сложный расплав высокой вязкости кислотных и основных оксидов. В его состав входят стеклообразующие оксиды (стекломассы) Si, B, P, Ge, As, формирующие структурную сетку, и модифицированные оксиды Na, K, Li, Ca, Mg, Ba, изменяющие физико-химические свойства стекломассы. Для придания стеклу нужных технических характеристик в его состав вводят оксиды Al, Fe, Pb, Ti, Be и др.

Механические свойства стекол характеризуются высоким сопротивлением сжатию (500 – 2000 МПа), но низким сопротивлением растяжению (30 – 90 МПа) и изгибу. Твердость стекла составляет 5 – 7 единиц (10 единиц у алмаза).

Важнейшие специфические свойства стекол – оптические: прозрачность, отражение, рассеяние, поглощение и преломление света. Обычное неокрашенное стекло пропускает до 90 % света, отражает около 8 % и поглощает примерно 1 % видимого и часть инфракрасного света; ультрафиолет поглощает почти полностью. Кварцевое стекло прозрачно для ультрафиолета. Стекло с PbO поглощает рентгеновское излучение.

Силикатный триплекс – это два листа закаленного стекла (толщиной 2 – 3 мм), склеенные прозрачной эластичной полимерной пленкой. При его разрушении образуются неострые осколки, которые удерживаются на полимерной пленке.

Широкая употребительность стекла (рис. 4.1) обусловлена неповторимым и своеобразным сочетанием физических и химических свойств, не проявляющимся ни у какого другого материала. Например, без стекла, вероятно, не существовало бы обычного электрического освещения в том виде, в каком мы его знаем. Не было бы найдено никакого другого материала для колбы электрической лампы, который объединял бы в себе такие важные качества, как прозрачность, теплостойкость, механическую прочность, хорошую сва-

риваемость с металлами и дешевизну. Аналогично прецизионные оптические элементы микроскопов, телескопов, фотоаппаратов, кино- и видеокамер и дальномеров при отсутствии стекла, вероятно, не из чего было бы изготовить. Все указанные выше свойства в конечном счете связаны с тем фактом, что стекла являются аморфными, а не кристаллическими материалами.

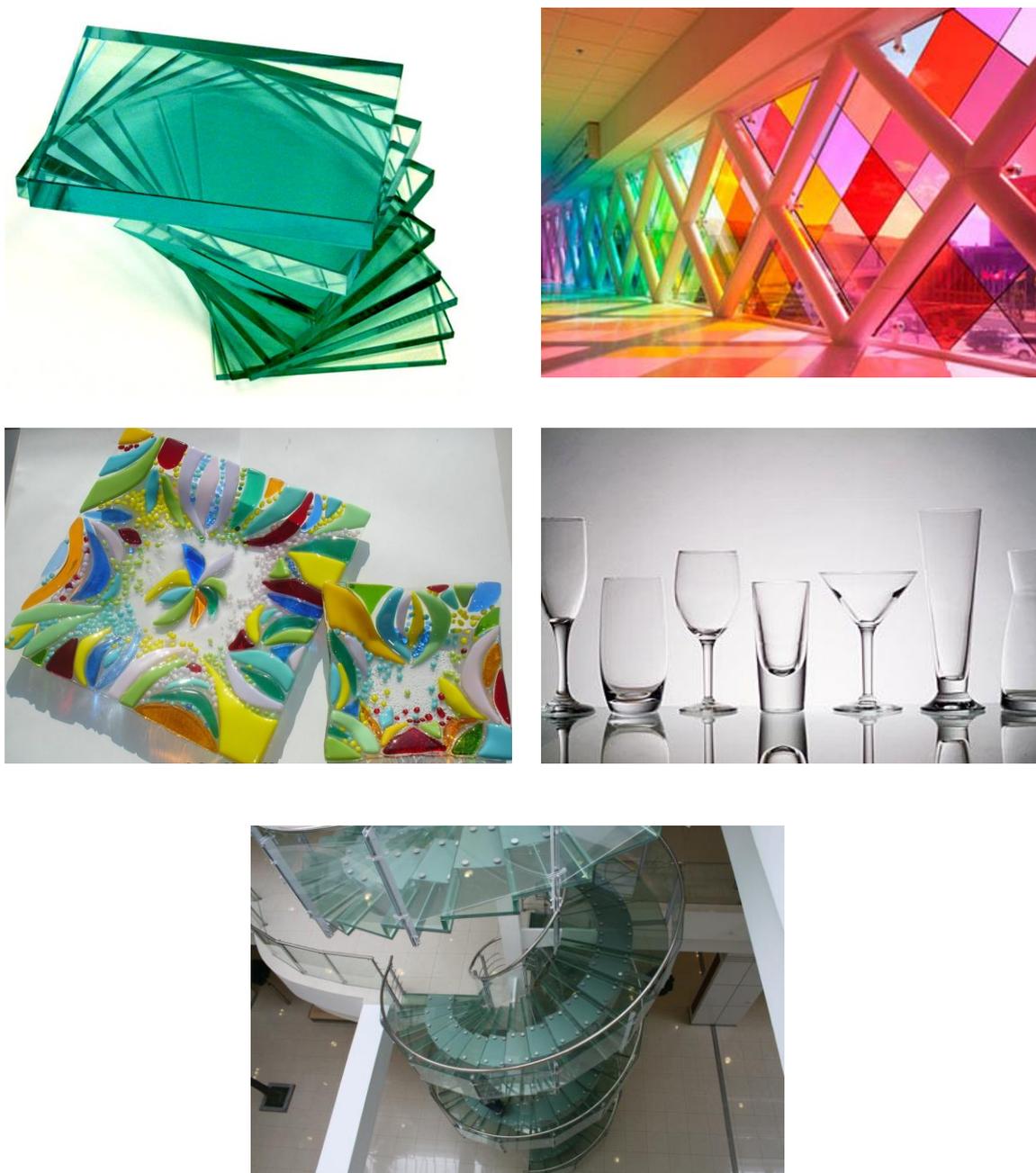


Рис. 4.1. Виды стеклянных изделий

При комнатной температуре стекло представляет собой твердый хрупкий материал и обычно остается таковым при повышении температуры вплоть до 400 °С. Однако при дальнейшем нагреве стекло постепенно размягчается, вначале почти незаметно, пока наконец не становится вязкой жидкостью. Процесс перехода стекла из твердого состояния в жидкое не характеризуется сколько-нибудь определенной температурой плавления. При правильном охлаждении жидкого стекла этот процесс происходит в обратном направлении также без кристаллизации (деаморфизации).

Неорганические стекла подразделяют на несколько типов: элементарные, оксидные, галогенидные, халькогенидные и смешанные.

Элементарными называют стекла, состоящие из атомов одного элемента. В стеклоподобном состоянии можно получить золото, серу, селен, мышьяк, фосфор. Имеются сведения о возможности остекловывания теллура и кислорода.

Охлаждение расплава золота со скоростью более 2000 °С/с позволяет получать светло-зеленые стекла. При быстром охлаждении до комнатной температуры расплавленная сера дает каучукоподобный прозрачный продукт, растворимый в сероуглероде. Продукт отвердевает только при температуре –11 °С. Расплавленный селен в условиях быстрого охлаждения образует темноокрашенное стекло.

Для получения мышьяка и фосфора в виде стекла требуются более сложные приемы. Ниже температуры 100 °С пары мышьяка конденсируются в чистом водороде, образуя аморфный порошок. В интервале температур 130 и 250 °С получают остеклованную пленку, имеющую металлический блеск. Рентгеноструктурный анализ кристаллической решетки не обнаруживает. И только при температуре 280 °С мышьяк переходит в кристаллическую форму. Стеклообразный фосфор получают путем нагревания белого фосфора до 250 °С.

Путем длительного пиролиза органических смол может быть получен стеклообразный углерод. Однако его причисляют к элементарным стеклам лишь условно, так как в нем всегда содержится кислород, который играет существенную роль в процессе стеклообразования.

Все разнообразные составы *оксидных* стекол разделяют на классы и группы. При определении класса учитывают природу стеклообразующего оксида, входящего в состав стекла в качестве главного компонента. Типичные стеклообразователи – B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 . Многие другие оксиды переходят в состояние стекла лишь в условиях скоростного охлаждения в малых пробах (As_2O_3 , Sb_2O_3 , TeO_2 , V_2O_5) либо сами по себе практически не стеклуются (Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 , MoO_3 , WO_3), но в комбинациях с определенными компонентами в двойных или более сложных системах их скрытые стеклообразующие свойства резко усиливаются и они могут служить основой для синтеза самостоятельных классов стекол.

Таким образом, различают классы силикатных, боратных, фосфатных, германатных, теллуридных, алюминатных и других стекол. Каждый из классов разделяют на группы в зависимости от природы *сопутствующих* оксидов типа MeO_2 , Me_2O_3 , Me_2O_5 , MeO_3 , входящих в состав стекла (Me – не только металлы, но и неметаллы, играющие роль электроположительных элементов). Большое распространение имеют стекла, содержащие одновременно два или три стеклообразователя.

Наименование групп стекол строится следующим образом. Название группы стекол совпадает с названием класса в том случае, если в рассматриваемых стеклах не содержится оксидов MeO_2 , Me_2O_3 , Me_2O_5 , MeO_3 . Содержание этих оксидов в количествах, не превышающих 3 %, также не учитывается терминологией. Во всех других случаях к обозначениям «силикатные», «боратные», «фосфатные» и другие стекла прибавляют обозначения «алюмо-», «боро-», «титано-» и тому подобные соответственно природе учитываемого компонента. Если дополнительно учитываемых компонентов несколько, то их перечисляют в порядке возрастания их молярной концентрации в стекле. Правило следующее: в конец термина всегда выносят название главного стеклообразующего оксида. Например, термин «бороалюмо-силикатное стекло» показывает, что главным стеклообразующим компонентом является SiO_2 , второе место среди учитываемых оксидов принадлежит компоненту Al_2O_3 , а третье – B_2O_3 . Термин «алюмо-силикато-боратное стекло» определяет главенствующую роль

B_2O_3 , а второе и третье место при этом занимают SiO_2 и Al_2O_3 . Оксиды Me_2O и MeO при классификации стекол по группам во внимание не принимаются. Отсюда видно, что вариантов названий стекол великое множество.

В целях сокращения терминов можно пользоваться символами, предложенными Комиссией технической терминологии АН СССР в 1938 г. Например: Na, K, Ca, Ba, Al-B-Si-стекло, т. е. «натрий, калий, кальций, барий, алюмо-боро-силикатное стекло».

К типу оксидных стекол принадлежат силикатные, боратные, фосфатные, германатные, теллуридные, селенитные, алюмосиликатные, галлатные, арсенитные, антимонитные, висмутитные, титанатные, ванадатные, молибдатные, вольфраматные стекла.

Главнейшее значение в практике имеет класс силикатных стекол. С ними не могут сравниться по распространенности никакие другие классы стекол. Они дешевы, доступны, химически устойчивы, тверды, и их сравнительно просто получить. Кварцевый песок почти со всеми оксидами может образовывать стеклообразные состояния. Остальные компоненты возможно вводить от 50 до 100 частей при содержании кварцевого песка 100 частей.

Боратное стекло: свободный B_2O_3 не находит применения в технике, так как гигроскопичен. Борный ангидрид разрушается во влажном воздухе и полностью растворяется в воде. Лишь в сочетании с оксидами лития, магния, кальция, цинка, кадмия, свинца, алюминия и кремния получены сравнительно устойчивые боратные стекла. Они имеют ряд уникальных свойств: способность эффективно поглощать медленные нейтроны, высокие электроизоляционные свойства и рентгенопрозрачность. Применяют их для стеклоприпоев и стеклоцементов при спаивании деталей из стекла, керамики, металлов и друг с другом (боратные стекла легкоплавки), а также как оптические стекла.

Фосфатные стекла: в основных двухкомпонентных системах фосфатные стекла имеют стеклообразное состояние, кроме систем $P_2O_5 - SiO_2$ и $P_2O_5 - B_2O_3$. Так как оксид фосфора – очень летучий компонент, то на практике применяют трех-, четырех- и пятикомпонентные сложные фосфатные стекла. Особенно полезным компонентом фосфатных стекол считается оксид алюминия, резко улуч-

шающий их физико-химические свойства. Из оксидов двухвалентных элементов предпочтение следует отдать оксиду цинка. Недостатки этого класса стекла: большая склонность к кристаллизации, малая химическая устойчивость к химическим реагентам, сильная летучесть, резкий переход от жидкого состояния к твердому, высокая стоимость. Но все же они имеют преимущества перед силикатными: они устойчивы к воздействию паров плавиковой кислоты, они сильнее поглощают инфракрасные лучи и лучше пропускают видимые лучи, поэтому их используют в теплозащитных стеклах. Цветные фосфатные стекла характеризуются большей чистотой окраски, чем силикатные. Из них изготавливают светофильтры, оптические стекла. Фосфатные стекла могут быть как легкоплавкими, так и тугоплавкими.

Теллуридные стекла: оксид теллура практически не является стеклообразователем, его получают в стеклообразном состоянии только в условиях сверхскоростной закалки расплава. Сравнительно устойчивые стекла образуются в тройных, двойных и более сложных системах с применением очень большого количества оксидов. Для варки теллуридных стекол наиболее пригодны золотые тигли, так как только тогда получаются прозрачные стекла. Применяют их для оптики.

Алюминатные и галлатные стекла: алюминатные стекла прозрачны в ближней инфракрасной области. Одно из лучших алюминатных стекол имеет следующий состав: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 39,2$; $\text{CaO} = 44,4$; $\text{Na}_2\text{O} = 5,1$; $\text{K}_2\text{O} = 1,7$; $\text{MgO} = 2,7$; $\text{BaO} = 2,7$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,4$; $\text{TiO}_2 = 1,4$; $\text{ZrO}_2 = 1,4$. Главные недостатки данных стекол – слабая влагуостойчивость, высокая склонность к кристаллизации. Достоинства – высокая жаростойкость ($800\text{ }^\circ\text{C}$ и выше), высокая твердость, умеренный по величине коэффициент расширения. Силикато-алюминатные стекла, содержащие повышенное количество кремнезема и другие оксиды, рекомендованы для производства огнеупорного стекловолокна.

Оксид галлия Ga_2O_3 обладает свойствами, подобными свойствам оксида алюминия. Стекла быстро разрушаются в воде.

Молибдатные и вольфраматные стекла: используя технику мгновенной закалки, когда скорость охлаждения исчисляется микросекундами, ученые Сержант и Рой получили в полустеклооб-

разном виде MoO_3 и WO_3 . Однако даже в таких условиях эти оксиды частично закристаллизованы. С данными оксидами хорошо совмещается оксид фосфора. Фосфатно-молибдатные стекла характеризуются полупроводниковыми свойствами.

Система $\text{PbO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3$ образует стекла с высокой плотностью (свыше 6 г/см^3), которые отличаются способностью поглощать рентгеновские лучи.

Галогенидные стекла – стекла на основе галогенов. К ним относят фторобериллатные стекла, основой которых служит фтористый бериллий BeF_2 . Чистый фтористый бериллий наименее склонен к кристаллизации, добавление к нему других фторидов ослабляет устойчивость стеклообразного состояния. Однако фтористый бериллий весьма гигроскопичен. Из других фторидов в состав стекла обычно вводят фториды алюминия, магния, кальция, стронция и бария.

Наиболее ценные качества фторобериллатных стекол – высокая устойчивость к действию жестких излучений и анионная проводимость. Проводником служит анион фтора. У них также высокий температурный коэффициент электропроводности.

Хлоридные стекла также относят к галогенидным стеклам. Среди хлоридов в стеклообразное состояние можно перевести лишь отдельные соединения. Лучше всего исследованы свойства хлорида цинка.

Халькогенидными называют стекла, образованные из сульфидов, селенидов и теллуридов. Стеклообразователями в таких случаях следует считать серу, селен и теллур. В сочетании с ними применяют фосфор, кремний, германий, сурьму, висмут, олово, ртуть, медь, золото и др. Таким образом, халькогенидные стекла весьма разнообразны по составу. Все они непрозрачны для видимого света, но отличаются прозрачностью в широкой инфракрасной области спектра.

Смешанные стекла синтезируют из смесей стеклообразующих соединений различных рассмотренных ранее типов – оксидов и галогенидов, оксидов и халькогенидов, халькогенидов и галогенидов.

Для получения особых свойств стекол применяют различные функциональные материалы, которые представлены в табл. 3.

Функциональные материалы для производства стекла

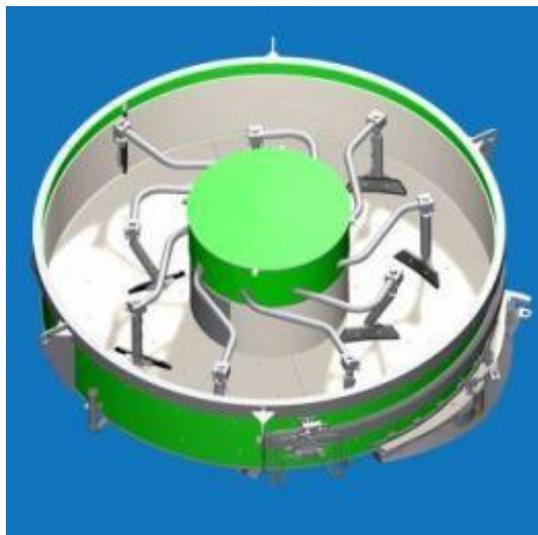
Компонент	Функция	Пример
Краситель	Окраска	MnO ₂ – фиолетовый CoO – синий Au – красный
Глушитель	Приобретение способности рассеивать свет	CaF ₂ , Na ₂ SiF ₆ и другие соединения фтора
Осветлитель	Освобождение стекломассы от газовых включений, снижение вязкости расплава	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ Cl, CaF ₂ , NaCl и др.
Обесцвечиватель	Освобождение стекломассы от желто-зеленой окраски	CoO, NiO, NH ₄ NO ₃ и др.
Ускоритель	Ускорение стекловарения	Фтористые соединения аммония, оксид бора

Вопросы для самопроверки

1. Дайте понятие стекла. Назовите типы стекла. Что такое элементарные стекла?
2. Приведите классификацию стекла по классам и группам.
3. Каков порядок наименования групп стекол?
4. Какие классы оксидных стекол существуют? Дайте понятие силикатных стекол, приведите их брутто-формулы, укажите свойства и области применения.
5. Расскажите о боратных и фосфатных стеклах. Назовите их свойства, области применения.
6. Дайте понятие германатных, теллуридных, селенитных, алюминатных и галлатных стекол. Укажите их состав, области применения.
7. Расскажите об арсенитных, висмутитных, титанатных, ванадатных, молибдатных и вольфраматных стеклах. Укажите их состав, области применения.
8. Дайте определение галогенидным (фторобериллатным, хлоридным), халькогенидным и смешанным стеклам. Укажите их состав, области применения.
9. Какие существуют функциональные материалы для стекла?

4.2. Технология производства стекольных изделий

Сырьевые материалы делят на две группы: основные и вспомогательные. Вспомогательные материалы рассмотрены в п. 4.1. В стеклоделении применяют основные сырьевые природные материалы: кварцевый песок, известняки, доломиты, нефелины, полевые шпаты. Остальные материалы, как правило, синтетические: кальцинированная сода (карбонат натрия), поташ (карбонат калия), свинцовый сурик и глет (оксид свинца), красители и т. д. Также в большом количестве (до 80 %) в состав шихты включают стеклобой привозной или собственного производства.



Подготовка сырьевых материалов предусматривает измельчение, растаривание, разрыхление, сушку, просев и обогащение. На современные заводы сырье приходит уже подготовленное после обогащительных фабрик. Основное требование к шихте – высокая степень однородности. Для отвеживания применяют автоматические весы. Взвешенные материалы отправляют в смеситель шихты, в основном тарельчатого типа.

Готовую шихту контролируют на соответствие заданному химическому составу, заданным параметрам влажности и однородности. Приготовленную шихту и стекольный бой подают к стекловаренным печам в контейнерах, кубелях, бункерных вагонетках. При больших объемах подача шихты к стекловаренным печам осуществляется ленточным конвейером. Возможна подача шихты пневмотранспортом.

Стекловарение – сложный физико-химический процесс, который протекает при высоких температурах в движущейся среде (стекломассе) переменного и сложного состава и зависит от состава стекла, условий теплообмена, вида топлива, характера движения стекломассы и газов.

При стекловарении протекают *физические процессы* (нагрев шихты, испарение влаги, плавление компонентов шихты, растворение компонентов в расплаве, улетучивание компонентов) и *химические процессы* (диссоциация карбонатов, гидратов, нитратов, сульфатов, удаление химически связанной воды, взаимодействие компонентов и образование силикатов).

Выделяют следующие *стадии стеклообразования*:

1) силикатообразование – к концу этой стадии в шихте нет отдельных компонентов, большинство газообразных веществ из шихты улетучилось, составляющие части претерпели ряд физических и химических изменений и основные химические реакции между компонентами шихты закончены, шихта превращается в спекшуюся массу, состоящую из силикатов и кремнезема. Большинство процессов силикатообразования эндотермические, поэтому необходимо повышение температуры;

2) стеклообразование – к концу этой стадии стекломасса становится прозрачной, в ней отсутствуют непроваренные частицы шихты, однако она еще пронизана большим количеством пузырей, содержит нерастворенные зерна SiO_2 и продолжает оставаться химически неоднородной;

3) осветление – стекломасса, становясь менее вязкой, освобождается от видимых газообразных включений;

4) гомогенизация – стекломассу выдерживают при высоких температурах и при необходимости перемешивают. К концу этого процесса стекломасса становится однородной;

5) охлаждение стекломассы – температуру стекломассы снижают на 200 – 300 °С, чтобы получить необходимую вязкость при выработке изделий.

Варка стекла проводится в печах различных конструкций с газовым или электрическим обогревом. По режиму работы различают периодические (горшковые) и непрерывные (ваннные) печи.

Работа печей характеризуется производительностью, КПД и расходом тепла на варку стекла. Коэффициент полезного действия горшковых печей 6 – 8 %, периодических ваннных 10 – 15 %, непрерывных ваннных 20 – 60 %, электрических 50 – 80 %.

Классификация ваннных печей:

- по принципу действия – непрерывные и периодические;
- способу отопления – пламенные (с поперечным, подковообразным, продольно-поперечным направлением пламени, с постоянно действующими боковыми горелками), электрические (печи сопротивления, индукционного и косвенного нагрева) и комбинированные;
- направлению процесса стекловарения – горизонтальные (пламенные и пламенно-электрические) и вертикальные (электрические);

- разделению бассейна – с неглубокими преградами (с развитой конвекцией) и протоком;
- способу использования тепла отходящих газов – регенеративные, рекуперативные и прямого нагрева;
- организации выработки – с выработочными каналами и с выработочной частью;
- разделению газового пространства выработочной и варочной частей – с решетчатым экраном, со снижением свода, с полным разделением.

Общая схема пламенной регенеративной стекловаренной печи на примере теплового агрегата для тянутого листового стекла представлена на рис. 4.2.

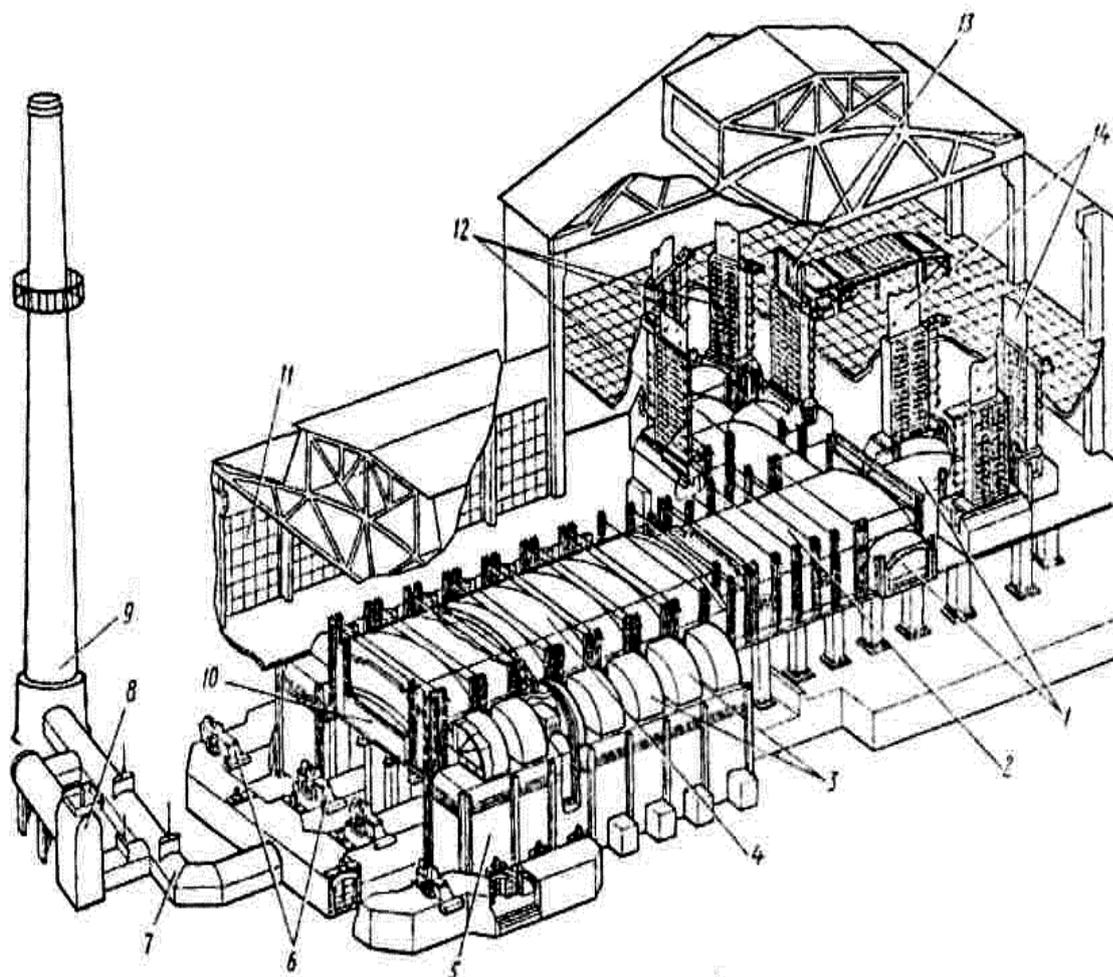


Рис. 4.2. Ванная стекловаренная печь: 1 – выработочные каналы; 2 – студочная часть; 3 – горелки; 4 – варочная часть; 5 – регенераторы; 6 – воздушные шиберы; 7 – канал для отвода дымовых газов; 8 – котел-утилизатор; 9 – дымовая труба; 10 – загрузочный карман; 11 – здание; 12 – машины вертикального вытягивания стекла; 13 – отломщик листа стекла; 14 – лист стекла

Печь располагается в специальном здании 11. Рабочая камера имеет загрузочный карман 10, варочную 4 и студочную 2 части, состоящие из бассейна и пламенного пространства. От студочной части отходят выработочные каналы 1 с подмашинными камерами. Варочная часть отапливается с помощью горелок 3. Регенераторы 5 служат для подогрева воздуха, подаваемого на горение. Канал 7 необходим для отвода газов через дымовую трубу 9.

В конструкции печей могут быть также предусмотрены средства повышения эффективности стекловарения: бурление, разделительный порог, зоны глубинного или тонкослойного осветления, узлы гомогенизации, теплоизоляция ограждений рабочей камеры и теплоиспользующих устройств, усовершенствованные системы сжигания топлива, например с применением кислорода.

Регенераторы и рекуператоры используют для подогрева дымовых газов и воздуха, который подается для сгорания топлива.

Стекловарение завершается охлаждением (студкой) стекломассы до температуры, при которой она приобретает вязкость, требуемую для выработки стеклоизделий принятым методом (вытягиванием, прокатом, прессованием, литьем, выдуванием и др.). Виды печей показаны на рис. 4.3.

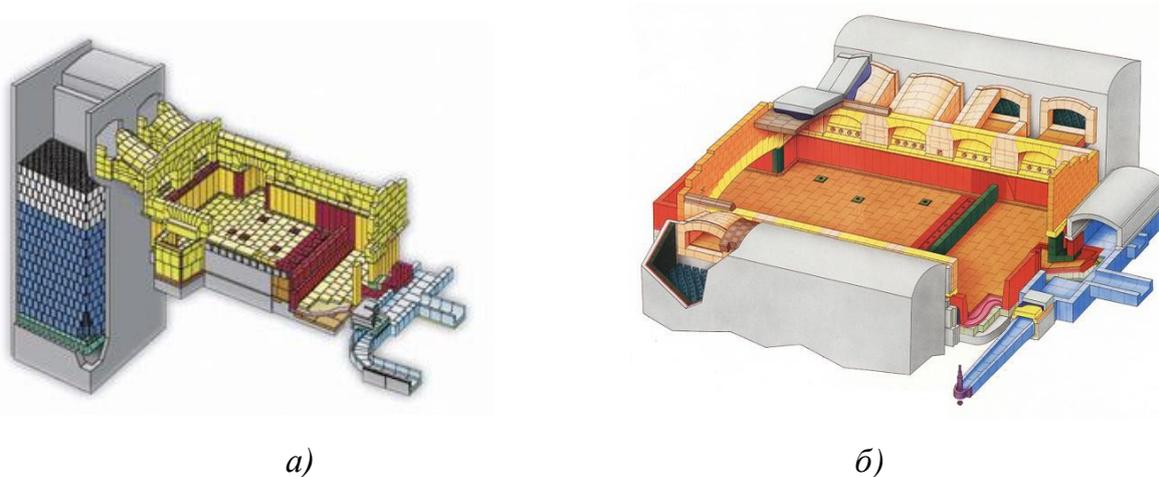


Рис. 4.3. Виды печей для стекловарения: *а* – печь с подковообразным направлением пламени; *б* – печь с поперечным направлением пламени

Формование изделий из стекломассы. Производство наиболее распространенного в строительстве листового стекла осуществляют путем вертикального или горизонтального вытягивания ленты из вязкой расплавленной стекломассы или путем проката, а также способом плавающей ленты (флоат-способ) (рис. 4.4).

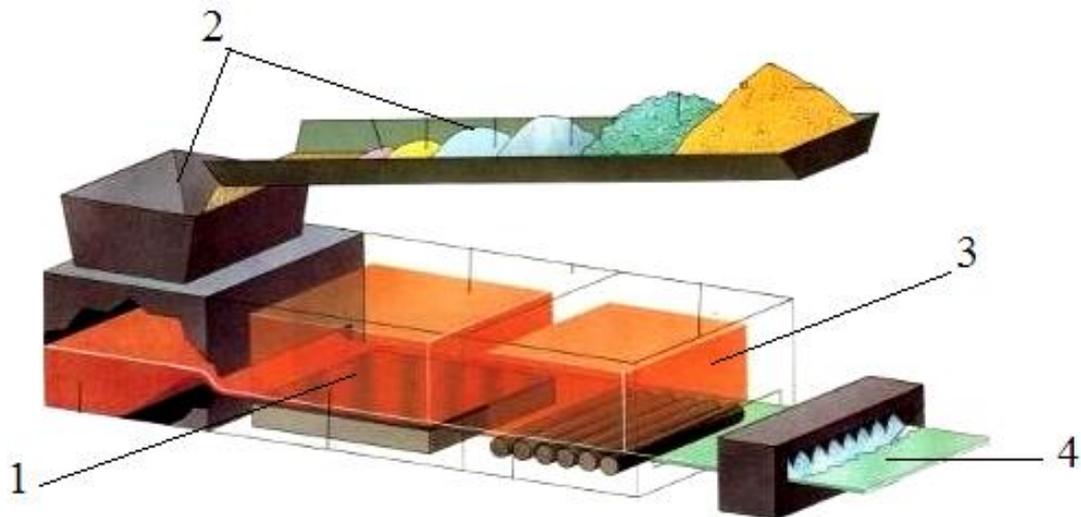


Рис. 4.4. Технологическая цепочка получения стекла флоат-способом:
 1 – варка стекломассы в печи; 2 – загрузка компонентов шихты в печь;
 3 – зона флоат-ванны; 4 – зона вытягивания листа стекла

Для варки стекла флоат-способом предусматривается регенеративная печь с поперечным пламенем, обогреваемая природным газом. Стекловарительная ванная печь состоит из следующих составных частей:

- загрузочной части;
- варочной части;
- зоны отстоя с дополнительной гомогенизацией;
- зоны гомогенизации;
- зоны охлаждения;
- канала перелива.

В комплектацию печи входят также:

- регенераторы в качестве секционных камер;
- канал отходящих газов с дымоходной трубой.

Оборудование для производства флоат-стекла состоит из следующих основных объектов:

- склада сырьевых материалов;
- склада стеклобоя и участка переработки стеклобоя;
- шихтосмесительной установки с высотными силосами;
- ванной печи;
- участка флоат-расплава;
- линии резки, складирования и отгрузки стекла;
- системы возврата стеклобоя.

Процесс формования ленты стекла *флоат-способом* протекает на поверхности расплавленного металла. Лента стекла, соприкасающаяся с поверхностью металла, получается ровной и гладкой и не требует дальнейшей полировки.

Метод вытягивания применяют для получения стекла толщиной 2 – 6 мм, для чего используют машины вертикального или горизонтального вытягивания. Лента стекла вытягивается из стекломассы вращающимися валками машины через лодочку (огнеупорный брус с прорезью) или со свободной поверхности стекломассы (безлодочный способ), охлаждается и отжигается в камере этой же машины. При производстве стекла *методом непрерывного проката* стекломасса сливается на гладкую поверхность и ее прокатывают валками с гладкой или узорчатой поверхностью.

Существуют другие методы формования стекла:

- вытягивание труб (горизонтальное, вертикальное);
- вытягивание волокон;
- прокат;
- прессование;
- выдувание;
- прессовыдувание;
- центробежное формование.

Закрепление формы изделия осуществляют быстрым охлаждением. При этом вследствие низкой теплопроводности стекла возникают большие перепады температур, вызывающие внутренние напряжения в стеклоизделии, поэтому обязательная операция после формования – отжиг, т. е. охлаждение изделий по специальному ступенчатому режиму: быстрое – до начала затвердевания стекломассы, очень медленное – в момент перехода стекла от пластического состояния к хрупкому (собственно отжиг) и вновь быстрое – до нормальной температуры. Отжиг можно проводить сразу при формовании изделий или после повторного нагрева до температуры начала размягчения [16, 18]. На рис. 4.5 приведены методы формования стеклоизделий.

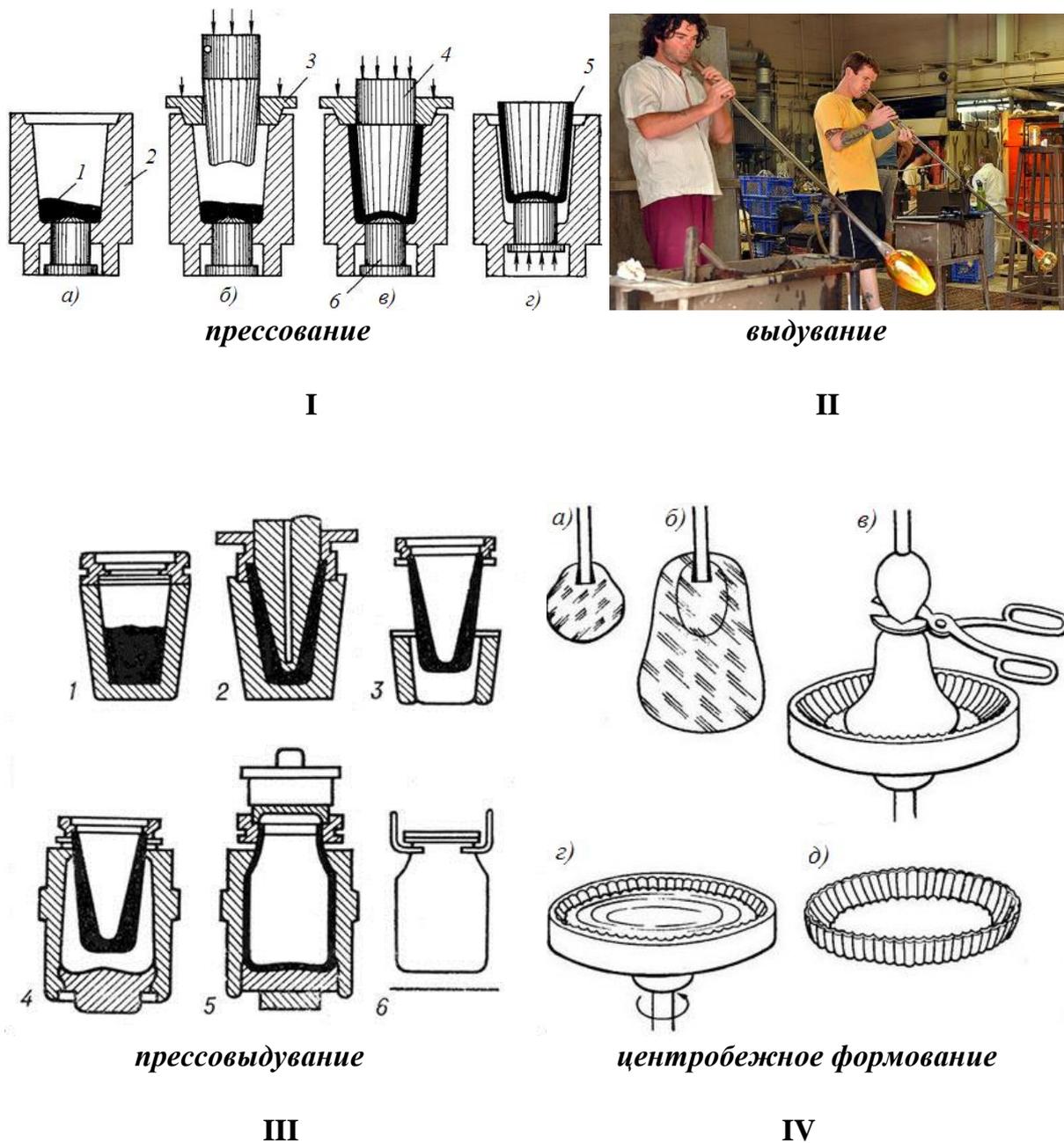


Рис. 4.5. Методы формования стеклоизделий: I – прессование: *a* – загрузка стекломассы; *б* – опускание пуансона прессы в форму; *в* – формование изделия; *г* – выталкивание изделия; II – выдувание; III – прессовыдувание: *1* – загрузка стекломассы; *2* – формование заготовки в черновой форме; *3* – перенос заготовки в чистовую форму; *4* – помещение заготовки в чистовую форму; *5* – выдувание горловины и формование изделий; *б* – раскрытие формы и извлечение изделия; IV – центробежное формование: *a* – набор капли стекломассы на трубку-самодувку; *б* – предварительное выдувание заготовки для образования внутренней полости; *в* – помещение заготовки в центробежную форму и обрезка лишней стекломассы; *г* – формование изделия во вращающейся форме; *д* – готовое изделие

Вопросы для самопроверки

1. Назовите основные и вспомогательные сырьевые материалы для стекла.
2. Как ведут подготовку сырья к переработке?
3. Назовите физические и химические процессы, протекающие при стекловарении.
4. Укажите стадии стеклообразования.
5. Приведите классификацию ваннных печей.
6. Как формуют изделия из стекломассы?

4.3. Виды стеклоизделий

Облицовочное стекло применяют для облицовки стен жилых и общественных зданий. Это стекло устойчиво против атмосферных влияний и гигиенично. Облицовочное стекло выпускают с гладкой полированной поверхностью с одной стороны и с оформлением с другой стороны.

За рубежом выпускают новые виды строительного стекла, уменьшающего нагрев помещений солнечными лучами. Производят серое и бледно-голубое теплопоглощающее стекло, а также звукопоглощающее стекло с промежуточным слоем, поглощающим звук до 66 %. Широкое распространение получило стекло, покрытое тонкими оксидно-металлическими пленками, отражающими до 30 % и более солнечных лучей.



Профильное строительное стекло представляет собой элементы швеллерного и коробчатого сечения, формируемые на горизонтальных прокатных установках в виде бесконечной ленты, разрезаемой затем на отрезки длиной до 6000 мм. Профильное стекло может быть бесцветным или окрашенным.



Стеклодетали коробчатого сечения производят шириной 110 – 260 мм, высотой 50 – 55 мм и толщиной 5 – 6 мм; профильное стекло швел-

лерного сечения изготавливают шириной 250 – 500 мм, высотой полки 35 – 40 мм и толщиной 5 – 6 мм.

Физико-механические свойства профильного стекла характеризуются следующими показателями: плотность $2,5 \text{ г/см}^3$, линейный коэффициент термического расширения $50 \cdot 10^{-6} \text{ 1/град}$, термическая стойкость $100 \text{ }^\circ\text{C}$, предел прочности при изгибе 90 МПа , модуль упругости 800 МПа .

При изготовлении конструкций из стеклодеталей между ними необходимо прокладывать различные герметики – мастики или специально изготовленные профилированные детали из губчатой резины или синтетических материалов.

Конструкции из профильного стекла в виде остекленных поверхностей дают мягкий рассеивающий свет, светопропускание конструкций находится в пределах от 40 до 70 %. Стена из коробчатых (в один ряд) или швеллерных (в два ряда) стеклодеталей по своим акустическим свойствам не уступает глухим межкомнатным оштукатуренным перегородкам из кирпича и других материалов. Звукоизоляция таких конструкций 23 – 31 дБ, а коэффициент теплопередачи $2,4 - 3,25 \text{ Вт/(м}^2 \cdot ^\circ\text{C)}$, в то время как для окон с двойным остеклением он составляет $3,25 - 5,23 \text{ Вт/(м}^2 \cdot ^\circ\text{C)}$. Предел прочности при изгибе конструкции из профильного стекла швеллерного сечения $17,5 \text{ МПа}$, а коробчатого сечения – 9 МПа ; огнестойкость конструкции 15 – 30 мин.

Профильное стекло используют для светопрозрачных ограждений и самонесущих стен в промышленном, гражданском и сельскохозяйственном строительстве, для устройства внутренних перегородок и прозрачных плоских кровель в различных типах зданий. Профильное стекло можно применять в виде крупноразмерных панелей. Оно устойчиво против воздействия концентрированных кислот, щелочей и влаги. Его можно использовать в сочетании с металлическими, бетонными, кирпичными или деревянными элементами зданий.

Стекланные блоки представляют собой полые, пропускающие свет изделия с разнообразной фактурой внутренней или наружной по-

верхности. В зависимости от профиля и размера стенок блока изменяются интенсивность и направленность световых лучей, а также создается равномерное освещение отдельных участков и больших площадей в зданиях. Стеклянные блоки получают свариванием в нагретом состоянии двух полублоков. Оставшийся внутри блока воздух (при некотором его разрежении) значительно уменьшает коэффициент теплопроводности стеклянных блоков, который равен в среднем $0,46 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{°С})$. Стеклянные блоки обладают также высокими звукоизоляционными свойствами. Они долговечны и гигиеничны.

Стеклянные блоки используют в фасадах промышленных зданий, для освещения лестничных клеток гражданских зданий и разного рода складских помещений, требующих верхнего света, а также в архитектурно-декоративных целях. Стеклянные блоки с успехом применяют в цехах с агрессивной средой, требующих хорошего освещения, а также в цехах, где по характеру производства необходимо создание постоянных климатических условий.



Стеклопакеты представляют собой два или несколько листов стекла, герметично соединенных между собой по периметру. Между стеклами имеется полость, заполненная сухим воздухом.

Стеклопакеты изготовляют из оконного, витринного, армированного, узорчатого и других стекол толщиной 2 – 8 мм, площадью до $5,0 \text{ м}^2$, расстояние между стеклами может быть 15 – 20 мм. Стеклопакеты выдерживают бóльшую ветровую нагрузку, чем отдельные стекла той же толщины. При остеклении стеклопакетами упрощается конструкция оконных проемов, увеличивается световая площадь и снижаются теплотери. Коэффициент теплопередачи стеклопакетов составляет



2,8 – 3,25 Вт/(м² · °С). Светопропускание в зависимости от применяемого класса стекол меняется в больших пределах: от 30 до 80 %. Стеклопакеты обладают достаточной звукоизолирующей способностью (21 – 31 дБ). Применяют их для остекления промышленных, гражданских и общественных зданий.

Стемалит представляет собой листовое стекло различной фактуры, покрытое с одной стороны глухими керамическими красками



различных цветов (желтого, синего, красного, серого, черного и др.).

Стемалит изготавливают из неполированного витринного или прокатного стекла толщиной 6 – 12 мм, площадью до 3,0 м². Удельный вес стемалита 2,45 – 2,5 г/см², предел прочности при сжатии 80 кг/мм², а при изгибе – 25 кг/мм². Линейный коэффициент термического расширения составляет $90 \cdot 10^{-6}$ 1/град. Этот материал отличается высокой устойчивостью против атмосферных воздействий, постоянством цвета, прочностью, термической стойкостью.

Стемалит предназначен для наружной и внутренней облицовки зданий, а также для изготовления многослойных навесных панелей.

Стевит представляет собой изделие, состоящее из двух герметически соединенных по периметру стекол, между которыми находится прокладка из стекловолоконного нетканого холста.



Стевит применяют для заполнения оконных проемов, остекления фонарей верхнего света, а также для устройства светопропускающих перегородок в промышленных и общественных зданиях, на предприятиях торговли, общественного питания, в лечебных и учебных заведениях, библиотеках, музеях и других сооружениях, где требуется светорассеивающее остекление, исключающее сквозную видимость и уменьшающее солнечную радиацию.

Максимальные размеры стевита 1200×2000 мм. Общая толщина в зависимости от толщины стеклохолста $7 - 10$ мм. Коэффициент светопропускания в зависимости от толщины стекловолоконной прокладки $20 - 70$ %; коэффициент светорассеивания $0,15 - 0,8$; коэффициент теплопередачи $2,7 - 4,9$ Вт/(м² · °С).

Стевит поставляют в полной заводской готовности. Механической обработки и резки он не требует. Дверные полотна изготавливают из листового, подвергнутого специальной термической обработке (закалке) стекла. Стекловолоконные полотна для дверей представляют собой листы утолщенного, полированного и неполированного, прокатного узорчатого стекла с обработанными кромками, отверстиями и вырезами для крепления дверных приборов.

Стекловолоконные полотна выпускают бесцветные, прозрачные, с полированной и неполированной поверхностью, а также цветные и бесцветные светорассеивающие с узорчатой или ковеной поверхностью. Цветные полотна могут быть желтыми, голубыми и зелеными.

Стекловолоконные бесцветные полотна применяют для наружных и внутренних дверей в жилых, общественных и промышленных зданиях. Цветные полотна используют только для внутренних дверей.

Двери из стекла зрительно расширяют объем помещений и связывают их с внешней средой.



Цветные и бесцветные полотна из прокатного и узорчатого стекла применяют в помещениях, где необходимо исключить сквозную видимость. Максимальные размеры полотен 1000×2400 мм, толщина стекла $10 - 15$ мм. Масса 1 м² полотна составляет $25 - 38$ кг (в зависимости от толщины). Термическая устойчивость (резкий перепад температур) $60 - 80$ °С, светопропускание на 10 мм толщины полированного и неполированного стекла составляет не менее 84 %, а прокатного узорчатого стекла – $80 - 90$ %.

Дверные полотна обладают повышенной прочностью и выдерживают, не разрушаясь, удар свободно падающего стального шара массой 800 г с высоты 1500 мм.

Витринное стекло изготавливают из полированных и неполированных листов толщиной 6 – 12 мм, площадь полотен 4 – 12 м². Витринное стекло характеризуется высоким пределом прочности при сжатии – до 120 кг/мм². Оно может быть плоским и гнутым.

Применяют витринное стекло для остекления внутренних и наружных витрин и проемов в магазинах, ресторанах, аэропортах и т. д.

Стекланную коврово-узорчатую плитку изготавливают в форме



квадратов из непрозрачного прессованного или прокатного стекла различного цвета с глянцевой или матовой поверхностью.

Размеры плитки 18 × 18 × 4; 22 × 22 × 4; 23 × 23 × 4 мм. Плитка характеризуется высокой долговечностью и постоянством цвета.

Стекланную коврово-узорчатую плитку применяют для наружной облицовки стеновых панелей и внутренней отделки помещений, а также для индустриальной отделки железобетонных панелей.

Стекланные трубы получили широкое распространение в пищевой, фармацевтической, химической и других отраслях промышленности для удаления или транспортирования агрессивных жидкостей.



Трубопроводы из стекла прозрачны, гигиеничны и имеют гладкую поверхность, что уменьшает сопротивление перемещаемым в них жидкостям.

Стекланные трубы изготавливают способом вертикального или горизонтального вытягивания и центробежным способом. Соединяют их с помощью муфт, резиновых манжет с затяжкой металлическими поясами. Коррозионно-устойчивые трубы выпускают диаметром 15 – 200 мм и длиной 100 – 3000 мм для жидкости с температурой до 120 °С и давлением 3 атм [16, 18].

Вопросы для самопроверки

1. В каких областях народного хозяйства применяют облицовочное стекло?
2. Каковы области применения профильного строительного стекла и стеклоблоков?
3. В каких областях народного хозяйства применяют стемалит и стевит?
4. Определите назначение стеклянных полотен, витринного стекла, коврово-узорчатой плитки и их виды.
5. Как изготавливают и где применяют стеклянные трубы?

4.4. Лабораторный практикум по теме «Получение стекла»

Лабораторная работа № 4

Получение стекла

Цель работы: знакомство с технологией стекловарения и получение стекла заданного состава.

Теоретическая часть раскрыта в пп. 4.1 – 4.3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Задание

1. Изучить теоретические основы данной лабораторной работы [17, 18], ознакомиться с методикой проведения эксперимента.
2. Получить у преподавателя допуск к работе и задание на проведение лабораторной работы.
3. Рассчитать состав шихты.
4. В соответствии с заданием провести эксперимент по получению стекла.
5. Рассчитать расходный коэффициент шихты для получения 1 кг стекла.
6. Составить отчет о работе.

Приборы, оборудование, материалы

Муфельная печь, фарфоровая ступка с пестиком, фарфоровый тигель, ингредиенты для приготовления шихты, щипцы, весы технические.

Методика проведения эксперимента

По заданию преподавателя рассчитывают состав шихты, исходя из общей навески, заданной преподавателем. Взвешивают ингредиенты и переносят их в ступку для тщательного смешения. Заполняют тигель шихтой и с помощью щипцов переносят в муфельную печь (**надеть перчатки!!!**). По достижении температуры варки замечают время и варят стекло в течение 20 – 30 мин. Тигель с расплавом стекла щипцами извлекают из печи и выливают расплав в форму.

Контрольные вопросы

1. Какие вещества относят к стеклообразующим?
2. В каких сферах применяют стекло?
3. Назовите исходные вещества, применяемые для варки стекла.
4. Раскройте классификацию стекол.
5. Какие физические и химические свойства отличают изделия из стекла?
6. Опишите методику приготовления шихты и получения стекла.

Глава 5

ПРОИЗВОДСТВО ВЯЖУЩИХ И ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

5.1. Получение портландцемента

Портландцемент – важнейшее вяжущее вещество, твердеющее в воде и на воздухе. По производству и применению он занимает первое место среди всех других вяжущих веществ. Широко используется для сборного и монолитного бетона, железобетона в гражданском, промышленном, гидротехническом, дорожном строительстве.



Его получают тонким измельчением обожженной до спекания сырьевой смеси известняка и глины, обеспечивающей преобладание в клинкере силикатов кальция. Спекшаяся сырьевая смесь в виде зерен размером до 40 мм называется клинкером; от его качества зависят важнейшие свойства цемента: прочность и скорость ее нарастания, долговечность, стойкость в различных эксплуатационных условиях.

Для регулирования сроков схватывания цемента при помоле к клинкеру добавляют гипс в количестве не менее 1,5 и не более 3,5 % от массы цемента в пересчете на ангидрид серной кислоты SO_3 . Портландцемент выпускают без добавок или с активными минеральными добавками в количестве до 15 % от массы цемента.

Качество клинкера зависит от его химического и минералогического составов. Для производства портландцементного клинкера применяют известняк и глину.

Известняк в основном состоит из двух оксидов – CaO и CO_2 (условная запись карбоната кальция CaCO_3), а глина – из различных минералов, содержащих преимущественно три оксида – SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 . В процессе обжига сырьевой смеси удаляется CO_2 , а оставшиеся четыре оксида CaO , SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 образуют клинкерные минералы (клинкер). Содержание оксидов в цементе примерно следующее:

- оксида кальция CaO 62 – 68 %;
- кремнезема SiO_2 21 – 24 %;
- глинозема Al_2O_3 4 – 8 %;
- оксида железа Fe_2O_3 2 – 5 %.

Кроме указанных основных оксидов в портландцементном клинкере могут присутствовать и другие оксиды: оксид магния MgO , щелочные оксиды K_2O и Na_2O , снижающие качество цемента. Оксид магния, обожженный при температуре около $1500\text{ }^\circ\text{C}$, при взаимодействии с водой очень медленно гасится и вызывает появление трещин в уже затвердевшем растворе или бетоне, поэтому его содержание в портландцементе не должно быть более 5 %. Наличие в цементе щелочных оксидов в количестве более 1 % может вызвать разрушение отвердевшего бетона.

Указанные основные оксиды не находятся в клинкере в свободном виде, а образуют при обжиге четыре основных минерала, относительное содержание которых в портландцементе следующее:

- трехкальциевый силикат $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (алит) 45 – 65 %;
- двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (белит) 15 – 35 %;
- трехкальциевый алюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (целит) 4 – 14 %;
- четырехкальциевый алюмоферрит $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 10 – 18 %.

Сокращенное обозначение этих минералов соответственно следующее: C_3S , C_2S , C_3A и C_4AF .

При правильно рассчитанной, тщательно подготовленной и обожженной сырьевой смеси клинкер не должен содержать свободного оксида кальция CaO , так как пережженная при температуре около $1500\text{ }^\circ\text{C}$ известь, так же как и магнезия MgO , очень медленно гасится, увеличиваясь в объеме, что может привести к растрескиванию уже затвердевшего бетона.

Портландцемент, получаемый на заводах из различных видов природного сырья и по неодинаковой технологии производства, различается как по химико-минералогическому составу, так и по свойствам. Требования ГОСТ не отражают полностью некоторых важных свойств цемента: стойкости цементного камня в агрессивных средах, морозостойкости, интенсивности тепловыделения, деформативной способности и т. д. Здесь значительную помощь оказывает знание минералогического состава клинкера, который имеет прямую связь с основными физико-механическими свойствами цемента. Это позволя-

ет predetermined свойства портландцемента и применять его для изготовления бетона конкретных эксплуатационных условий.

Портландцемент по минералогическому составу клинкера условно делят на несколько видов:

- высокоалитовый, содержащий C_3S в количестве более 60 %;
- алитовый, содержащий C_3S в количестве 50 – 60 %;
- белитовый, содержащий C_2S в количестве 35 %;
- алюминатный, содержащий C_3A в количестве 12 %;
- алюмоферритный, содержащий C_3A в количестве менее 2 % и C_4AF в количестве более 18 %.

Кроме указанных видов могут быть и промежуточные, например алито-алюминатный.

Сырье для производства портландцемента должно содержать 75 – 78 % $CaCO_3$ и 22 – 25 % глинистого вещества. Горные породы, удовлетворяющие указанным требованиям, в природе встречаются редко, поэтому для производства портландцемента наряду с известняком и глиной следует применять корректирующие добавки, содержащие значительное количество одного из оксидов, недостающих в сырьевой смеси. Так, недостаточное количество SiO_2 компенсируется введением высококремнеземистых веществ (опоки, диатомита, трепела). Увеличить содержание оксидов железа можно путем введения колчеданных огарков или руды. Повышение содержания глинозема Al_2O_3 достигается добавлением высокоглиноземистых глин.

Технологический процесс производства портландцемента состоит из следующих основных операций: подготовка сырьевых материалов и приготовление смеси; обжиг смеси; измельчение клинкера в тонкий порошок совместно с добавками.

В зависимости от способа приготовления сырьевой смеси различают два основных способа производства портландцемента: мокрый и сухой. При мокром способе измельчают и смешивают сырьевые материалы в присутствии воды, смесь обжигают в виде жидкого шлама. При сухом способе материалы измельчают, смешивают и обжигают в сухом виде. Наряду с основными способами все шире начинают применять комбинированный, совмещающий в себе достоинства сухого и мокрого способов. В настоящее время преимущественно применяется мокрый способ (рис. 5.1). Сырьевые материалы, доставляемые из карьера на завод в виде кусков, подвергают предвари-

тельному измельчению (до крупности не более 5 мм). Твердые породы дробят в дробилках, а более мягкие (глина, мел) измельчают перемешиванием с водой в глиноболтушках. Болтушка представляет собой круглый железобетонный резервуар диаметром 5 – 10 м и высотой 2,5 – 3,5 м, футерованный чугунными плитами.

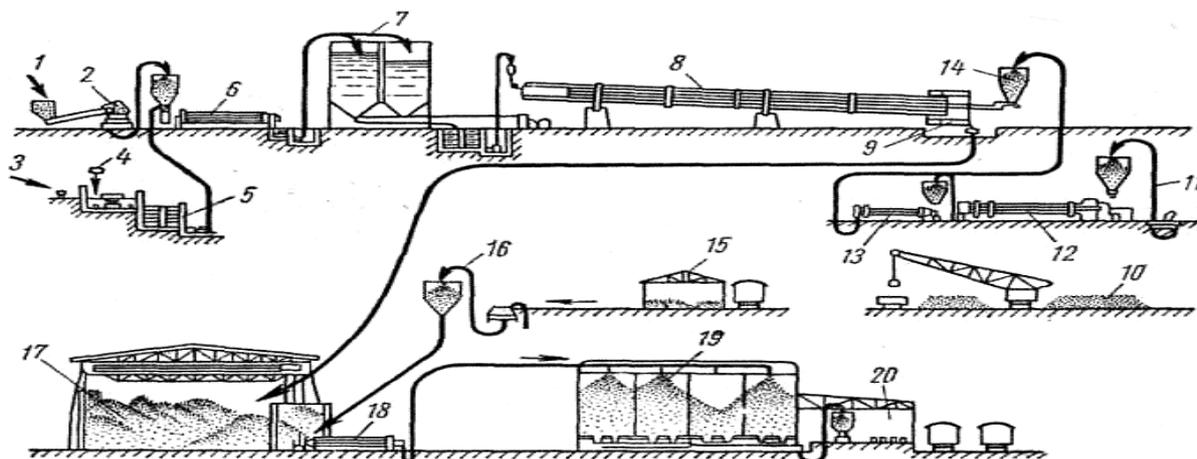


Рис. 5.1. Технологическая схема производства портландцемента мокрым способом: 1 – подача известняка из карьера; 2 – дробилка для известняка; 3 – подача глины из карьера; 4 – подача воды; 5 – бассейн для размешивания глины; 6 – сырьевая мельница; 7 – шламбассейны; 8 – вращающаяся печь; 9 – холодильник; 10 – склад угля; 11 – элеватор для подачи угля из дробилки в бункер; 12 – сушильный барабан для угля; 13 – мельница для угля; 14 – подача угольной пыли в печь; 15 – склад гипса; 16 – элеватор для подачи гипса из дробилки в бункер; 17 – склад клинкера; 18 – шаровая мельница; 19 – силосы для цемента; 20 – упаковка цемента

Вокруг вертикальной оси в болтушке вращается крестовина с подвешенными к ней на цепях стальными граблями для измельчения кусков глины. Полученный в глиноболтушке шлам влажностью около 50 % выпускается через отверстие с сеткой и перекачивается в трубную мельницу, куда непрерывно подается дробленый известняк.

Шаровая мельница (рис. 5.2) представляет собой стальной цилиндр длиной до 15 м, диаметром до 3,2 м, вращающийся на полых цапфах, через которые мельницу с одной стороны загружают, а с другой – разгружают.

Внутри мельница разделена перегородками с отверстиями на три камеры. В первой и второй камерах помещены стальные или чугунные шары, а в третьей – небольшие цилиндрики. Через полуцапфу шлам поступает в первую камеру шаровой мельницы. При

вращении мельницы шары под действием центробежной силы и силы трения прижимаются к стенкам, поднимаются на некоторую высоту и падают, разбивая и растирая зерна материала.

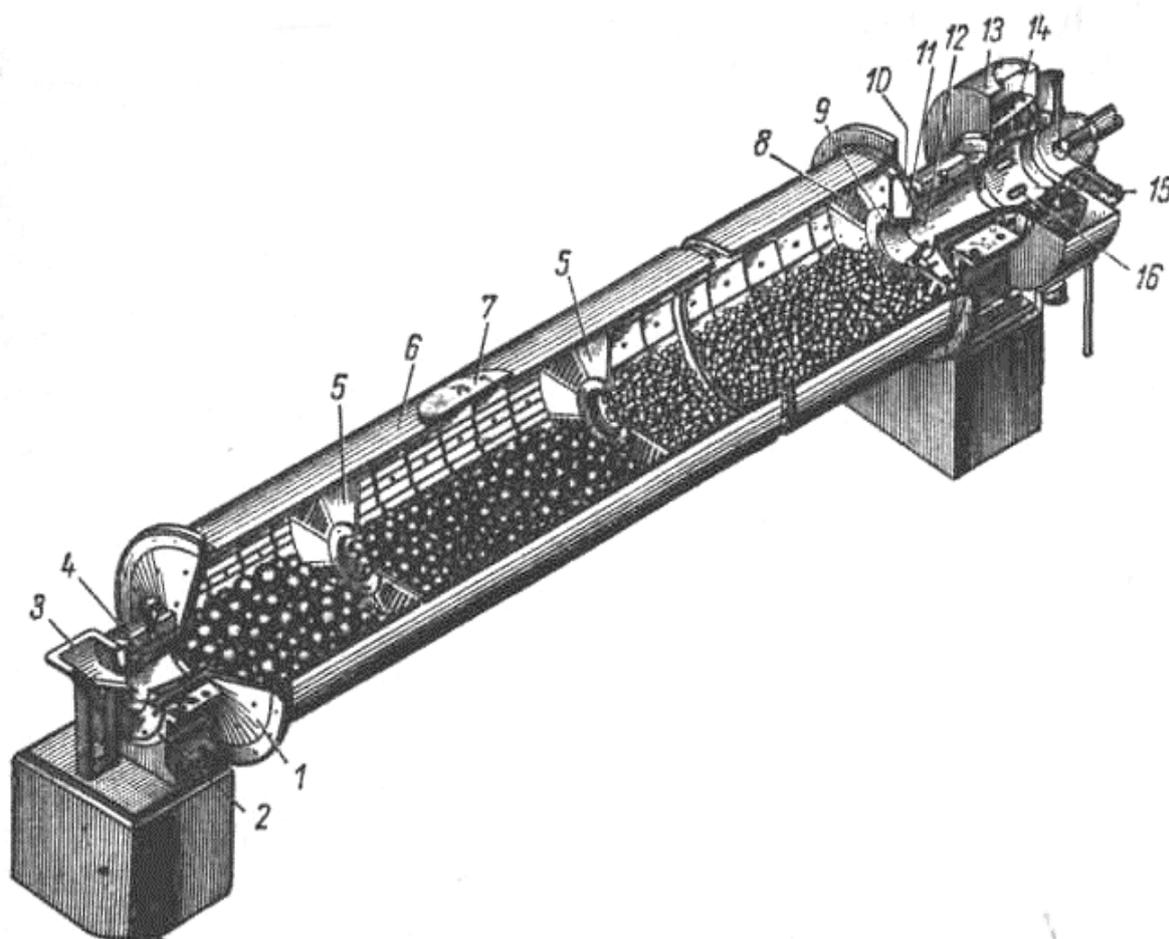


Рис. 5.2. Шаровая многокамерная мельница: 1 – торцевое днище; 2 – подшипник; 3 – загрузочная воронка; 4 – пустотелая цапфа; 5 – междукамерные перегородки; 6 – корпус; 7 – крышка; 8 – диафрагменная перегородка; 9 – конус; 10 – торцевое днище; 11 – лопасти; 12 – разгрузочный конус; 13 – кожух; 14 – сито; 15 – разгрузочный патрубок; 16 – разгрузочные отверстия

Шаровые мельницы – это непрерывно действующее оборудование. Тонкоизмельченный материал в виде сметанообразной массы – шлама – подается насосом в шламбассейны, представляющие собой железобетонные или стальные резервуары цилиндрической формы. В них окончательно корректируется химический состав шлама и создается некоторый запас для бесперебойной работы печей. Из бассейнов шлам поступает в баки, а затем равномерно подается во вращающуюся печь для обжига.

Вращающаяся печь (рис. 5.3) представляет собой длинный цилиндр из листовой стали, облицованный внутри огнеупорным материалом. Длина печей 150, 185, 230 м, диаметр 4, 5, 7 м. Барабан печи установлен с наклоном $3,5 - 4^\circ$ и вращается вокруг своей оси со скоростью $0,5 - 1,4$ об/мин. Шлам загружается с верхней стороны печи и передвигается к нижнему концу. Топливо в виде газа или пыли каменного угля вдувается вместе с воздухом с противоположного конца печи и сгорает, создавая температуру около 1500°C . Дымовые газы удаляются со стороны поднятого конца печи.

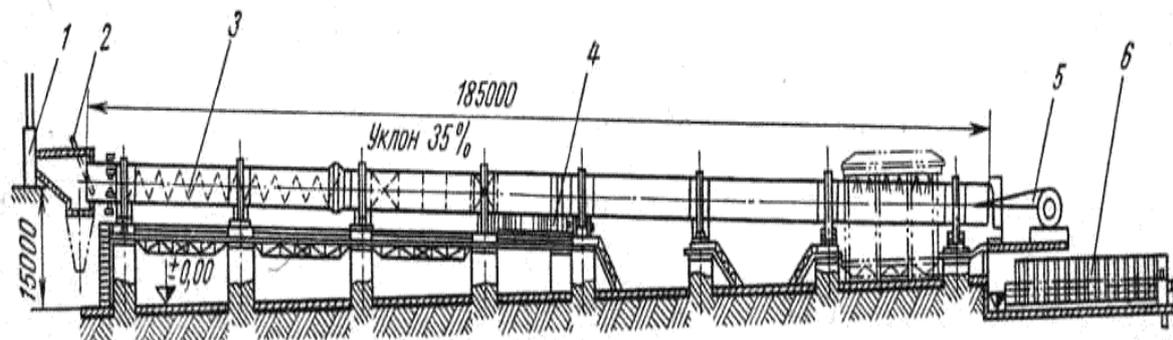


Рис. 5.3. Вращающаяся печь размером 5×185 м: 1 – дымосос; 2 – питатель для подачи шлама; 3 – барабан; 4 – привод; 5 – вентилятор с форсункой для вдувания топлива; 6 – холодильник

Шлам, перемещаясь вдоль барабана, соприкасается с горячими газами, идущими ему навстречу, и постепенно нагревается. В результате этого сначала испаряется механически связанная вода, масса высыхает и образуются комья. Затем выгорают органические вещества и начинается дегидратация – удаление химически связанной гидратной воды. При температуре $800 - 900^\circ\text{C}$ начинается разложение карбоната кальция:



Образовавшийся углекислый газ удаляется вместе с продуктами горения, а CaO при температуре около 1000°C вступает в химическую реакцию с оксидами глины, образуя двухкальциевый силикат, трехкальциевый алюминат и четырехкальциевый алюмоферрит. При температуре 1300°C трехкальциевый алюминат и четырехкальциевый алюмоферрит расплавляются и образуют жидкость, в которой частично растворяются CaO и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ до насыщения раствора; в растворенном состоянии они реагируют между собой, образуя трехкальциевый силикат $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – важнейший минерал портландцемента.

Образовавшийся таким образом раскаленный клинкер поступает в холодильник, где резко охлаждается движущимся навстречу ему холодным воздухом. Клинкер, выходящий из холодильников вращающихся печей с температурой около 100 °С и более, поступает на склад для окончательного охлаждения и вылеживания, где он находится 15 – 20 дней. Если известь содержится в клинкере в свободном виде, то в течение вылеживания она гасится влагой воздуха. На высокомеханизированных заводах с четко организованным технологическим процессом качество клинкера оказывается настолько высоким, что отпадает необходимость его вылеживания.

Помол клинкера совместно с добавками проводят в трубных многокамерных мельницах.

Готовый портландцемент (с температурой 100 °С и более) пневматическим транспортом направляют в силосы для охлаждения. После этого его расфасовывают по 50 кг в многослойные бумажные мешки или загружают в специально оборудованный автомобильный, железнодорожный или водный транспорт.

Сухой способ производства портландцемента применяется в том случае, когда сырьем являются мергели или смеси твердых известняков и глин небольшой влажности. Тонкоизмельченная сухая сырьевая смесь перед обжигом гранулируется в зерна размером 20 – 40 мм и обжигается во вращающихся или шахтных печах. При обжиге сырьевой смеси в шахтных печах в гранулы запрессовывается тонкоизмельченный уголь, специально приготовленный в помольных установках.

Вопросы для самопроверки

1. Дайте понятие и определите назначение портландцемента.
2. Назовите сырьевые материалы для получения цемента.
3. Назовите клинкерные минералы и напишите их химические и аббревиатурные формулы.
4. Назовите виды портландцемента.
5. Опишите технологию получения цемента мокрым способом.
6. Объясните работу основного оборудования в технологической линии производства цемента.
7. Где применяется цемент?

5.2. Технология огнеупоров

Назначение и классификация огнеупоров. Огнеупорными (огнеупорами) называют изделия и неформованные материалы, применяемые для футеровки печей и других тепловых агрегатов. Они должны обладать комплексом свойств, характеризующих их пригодность для службы при высоких температурах: огнеупорностью (не



ниже 1580 °С), высокой температурой начала деформации при нагружении, постоянством объема, термической и химической стойкостью, теплоизоляционной способностью и др.

На практике, как правило, имеет место одновременное воздействие многих факторов, что ставит огнеупоры в крайне сложные условия службы, поэтому к их качеству предъявляют очень высокие требования.

Не существует огнеупоров, сочетающих в равной мере все рабочие свойства, необходимые для устойчивой службы в любых условиях, поэтому для правильного выбора и эффективного использования огнеупоров в различных областях необходимо иметь четкое представление, с одной стороны, об их важнейших свойствах, а с другой – об условиях службы огнеупоров.

Многочисленные разновидности имеющихся огнеупоров подразделяют по химико-минералогическому составу. Эта классификация основная, другие классификационные признаки являются дополнительными и характеризуют отдельные свойства.

Огнеупоры подразделяют на формованные изделия, имеющие определенную геометрическую форму и размеры, и неформованные материалы без определенной формы в виде порошков или масс, готовых к применению. Исходя из формальных позиций, неформованные материалы к керамическим изделиям не относят.

Огнеупоры классифицируют также по следующим показателям:

- огнеупорности: изделия средней (от 1580 до 1770 °С), высокой (от 1770 до 2000 °С) и высшей (более 2000 °С) огнеупорности;
- форме и размерам: нормальный кирпич – «прямой» и «клиновое»; фасонные изделия – простые, сложные, особо сложные и крупноблочные, сюда же включают монолитные огнеупорные бетоны;

- способу изготовления: изделия, полученные путем пластического формования, полусухого прессования или трамбования, литья из шликера, горячего литья из парафинированных масс, гидростатического прессования, литья из расплава, выпиливания из горных пород или плавленых блоков.

Классификация огнеупорных изделий следующая.

I. По химико-минералогическому составу выделяют:

- 1) кремнеземистые – кварцевые динасовые, динасовые с добавками, кварцевые (бетонные и безобжиговые);
- 2) алюмосиликатные – полукислые, шамотные, муллитокремнеземистые, муллитовые, муллитокорундовые, из глиноземнокремнеземистого стекла (волокнистые);
- 3) глиноземистые – корундовые;
- 4) глиноземисто-известковые – алюминаткальциевые;
- 5) магнезиальные – периклазовые;
- 6) магнезиально-известковые – периклазоизвестковые, периклазоизвестковые стабилизированные, известково-периклазовые (доломитовые);
- 7) известковые – известковые;
- 8) магнезиально-силикатные – периклазофорстеритовые, форстеритовые, форстеритохромитовые;
- 9) магнезиально-шпинелидные – периклазохромитовые, хромитопериклазовые, хромитовые, периклазошпинелидные, периклазошпинельные, шпинельные;
- 10) хромистые – хромоксидные;
- 11) цирконистые – бадделеитовые, бадделеито-корундовые, цирконовые;
- 12) оксидные – специальные, из огнеупорных оксидов BeO, MgO, Al₂O₃, Cr₂O₃, ZrO₂, ThO₂, Y₂O₃, Sc₂O₃ и др.;
- 13) углеродистые – графитированные, угольные, углеродосодержащие;
- 14) карбидокремниевые – карбидокремниевые, карбидокремнийсодержащие;
- 15) бескислородные – из нитридов, карбидов, боридов, силицидов и других бескислородных соединений, кроме углеродистых.

II. По характеру термической обработки выделяют: безобжиговые, обожженные, горячепрессованные и отлитые из расплава.

III. По величине пористости выделяют: особо плотные спекшиеся (с пористостью менее 3 %); высокоплотные (3 – 10 %); плотные (10 – 20 %); среднеплотные (20 – 30 %); низкоплотные (30 – 40 %); высокопористые (45 – 75 %); ультрапористые (более 75 %).

Особенности технологии производства огнеупоров. Огнеупоры, как правило, изготавливают из природного сырья, значительно реже – из специально синтезированных материалов.

Формованные изделия, в отличие от других видов керамики, имеют зернистое строение, придаваемое им для обеспечения малой усадки, что позволяет сохранить форму и размеры, а также значительно повысить термическую стойкость изделий. Практически все огнеупоры состоят из крупнозернистого (до 3 – 4 мм) инертного заполнителя и высокодисперсной связки, как правило, того же материала, обеспечивающей упрочнение изделий в обжиге.

Для получения *заполнителя* методом пластического или полусухого прессования изготавливают брикеты или используют раздробленные до определенного размера куски природного материала. Температура обжига заполнителя зависит от природы исходного материала, дисперсности используемого для изготовления брикета порошка, плотности брикета или природного кускового материала, содержания примесей.

Назначение предварительного обжига – получение достаточно плотного материала, не имеющего при обжиге изделий, в которые вводят этот заполнитель, значительной усадки, и определенного фазового состава заполнителя. Дисперсную связку изготавливают путем дробления и последующего измельчения исходного природного материала, например глины, возможен его предварительный обжиг, например при производстве магнезиальных и других видов огнеупоров. Связку вводят в количестве 15 – 50 %, совместно с заполнителем она обеспечивает при формовании определенную структуру и прочность.

Большинство видов огнеупоров формуют полусухим прессованием. При подготовке массы необходимо равномерно распределить заполнитель, дисперсную составляющую и клеящую добавку, обеспечить заданную влажность. Важный фактор – предварительное уплотнение массы, улучшающее прессование изделий при сохранении зернового состава заполнителя. Для подготовки массы – перемешивания

наполнителя и связки, увлажнения, введения клеящей добавки, уплотнения массы – обычно применяют смесительные бегуны.

Прессование изделий осуществляют на мощных механических или гидравлических прессах при достаточно высоких удельных давлениях, особенно если в массы вводят небольшое количество дисперсной составляющей, что обеспечивает максимальную плотность изделий. Применяют также такие методы формования, как вибропрессование и гидростатическое прессование.

Обжиг изделий проводят в туннельных печах непрерывного действия, реже, если требуется специальный режим, – в печах периодического действия. Назначение обжига – придание изделиям определенной структуры, фазового состава и свойств.

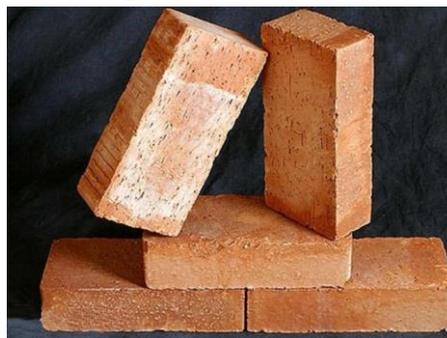
Кремнеземистые огнеупоры. *Динасом* называют огнеупор, содержащий не менее 93 % SiO_2 , изготавливаемый из кварцевых пород с известково-железистым или иным минерализатором, обеспечивающим полиморфное превращение кварца в тридимит и кристобалит.

Параметры технологического процесса динаса и свойства изделий определяются полиморфными превращениями исходного кремнезема.

Наиболее распространенная в природе форма SiO_2 – β -кварц (в виде кварцевого песка, кварцитов, различных видов горного хрусталя) как составная часть изверженных пород, песчаников и как примесь в глинах и каолинах.

Стабильный при обычной температуре β -кварц при $573\text{ }^\circ\text{C}$ превращается в α -кварц. Температурная область его стабильности находится в пределах $573 - 870\text{ }^\circ\text{C}$. В присутствии минерализаторов, применяемых в производстве динаса, α -кварц переходит в α -тридимит в основном через промежуточную фазу при $1200 - 1470\text{ }^\circ\text{C}$. Интенсивно этот процесс протекает при температуре выше $1300\text{ }^\circ\text{C}$. При отсутствии плавня-минерализатора α -кварц при нагревании до $1300 - 1450\text{ }^\circ\text{C}$ через фазу метакристобалита медленно переходит в α -кристобалит.

При достаточно быстром нагревании до температуры выше $1600\text{ }^\circ\text{C}$ кварц плавится, минуя при этом переход в другие модификации. При плавлении получается жидкость высокой вязкости. В природе α -тридимит не встречается, так как температурная область его



стабильности 870 – 1450 °С. При охлаждении он через промежуточную форму – β-тридимит – переходит в γ-тридимит. При температуре выше 1470 °С начинается медленный переход в α-кristобалит. При быстром нагревании до температуры выше 1670 °С α-тридимит может превратиться в вязкий расплав (кварцевое стекло). β-тридимит – лишь промежуточная модификация, быстро переходящая (при 72 °С) в γ-тридимит. Область возможного существования γ-тридимита небольшая – от 72 до 150 °С. Переходы γ- → β- → α-тридимита связаны с относительно небольшим его расширением; γ-тридимит метастабилен, но при комнатной температуре существует в течение любого времени.

Кроме обычного тридимитового динаса, в котором содержится примерно 90 % кристаллической фазы (при соотношении тридимита и кристобалита 80 : 20) и 10 % стеклофазы, выпускают также высококремнеземистый высокоплотный динас, который может быть более стойким из-за большего содержания SiO₂ и меньшей пористости.

Для его производства используют кристаллический кварцит, содержащий 98 – 98,8 % SiO₂. Максимальный размер частиц кварцита не превышает 2 мм. Прессование осуществляют при давлениях не ниже 150 МПа до плотности не менее 2,4 г/см³. Количество минерализатора, вводимое в такой динас, меньше примерно в два раза, что обуславливает кристаллизацию при обжиге в основном фазы кристобалита (70 – 80 %), тридимита содержится 12 – 18 %, кварца – 9 – 12 %; стекловидной фазы – несколько процентов. Истинная плотность динаса 2,35 г/см³, средняя открытая пористость около 12 %.

Высокоплотный динас предназначен для печей черной и цветной металлургии, в которых он служит в 1,5 – 2 раза дольше обычного динаса, а также для стекловаренных и коксовых печей.

В целях придания некоторых специальных свойств огнеупорам производят также такие разновидности динаса, как динасокарборунд, динасохромит, динасовый легковес.

Важная проблема в производстве динаса – обеспечение минимальной запыленности помещений. Эффективное средство обеспыливания – увлажнение зернистых порошков до 3 %, а тонкомолотых – до 6 %. Разработана схема производства динаса без выделения пыли. В отличие от установившейся технологии в новых схемах известковое

молоко заменяют карбонатом кальция – мелом, который диспергируется совместно с частью кварцита в трубной мельнице мокрого помола, после чего суспензию подвергают распылительной сушке. Виброгрохоты заменены пневматическими классификаторами. Шихту приготавливают в смесительных бегунах, куда подают зернистую часть и высушенную до влажности 5 – 6 % тонкодисперсную составляющую. Масса влажностью 4 – 6 % поступает к прессам. Вся система работает под разрежением, что гарантирует отсутствие пыли в производственных помещениях.

Алюмосиликатные огнеупоры. Алюмосиликатные огнеупоры – полуокислые, шамотные и высокоглиноземистые – характеризуются последовательным изменением соотношения оксидов Al_2O_3 и SiO_2 . Все остальные оксиды, количество и состав которых зависят от чистоты исходного сырья, являются примесями. Содержание Al_2O_3 в алюмосиликатных изделиях изменяется от 18 до 28 %, в полуокислых изделиях – от 99 до 100 %. Изменению химического состава алюмосиликатных изделий соответствует изменение их фазового состава и всех свойств изделий.



Диаграмма состояния равновесия двухкомпонентной системы $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ дает представление об этом изменении фазового состава огнеупорных изделий (см. справочную литературу). В данной системе образуется одно химическое соединение – муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (71,8 % Al_2O_3 и 28,2 % SiO_2), который является единственной устойчивой при достаточно высоких температурах фазой для составов, содержащих от 5,5 до 72 % Al_2O_3 .

Количество кристаллической фазы в алюмосиликатных огнеупорах зависит от содержания Al_2O_3 . В стекловидную фазу входят избыточный кремнезем, образующийся после превращения каолинита в муллит, и примесные оксиды. Домуллитового состава SiO_2 по отношению к муллиту при температурах выше 1585 °С становится плавнем, образующим жидкость и тем самым снижающим огнеупорные свойства изделия. Дополнительное количество плавней в виде примесей снижает температуру возникновения расплава и его вяз-

кость. Последняя является важным фактором, так как огнеупорные свойства изделий зависят не только от температуры образования расплава и его количества, но также от его вязкости при данной температуре.

Полукислые изделия в зависимости от вида используемого сырья бывают кварцево-глинистыми или кварцево-каолиновыми. Они имеют огнеупорность соответственно не ниже 1610 и 1710 °С. Их изготавливают из природных глин и каолинов, содержащих свободный кварц в количестве до 50 %. Природное, отощенное кварцем глинистое сырье – готовый дешевый исходный материал для изготовления изделий.

Кварц в глинах и каолинах присутствует в виде мелкозернистой (размер зерен менее 0,2 мм) или относительно крупнозернистой (размер зерен 0,2 – 0,5 мм) составляющей, что отражается на характере спекания изделий, их фазовом составе и свойствах.

Мелкозернистый кварц при температурах обжига до 1260 °С приводит к разбуханию изделий и повышению их пористости, что обусловлено расширением кварца и начальными стадиями кристаллизации кристобалита. При более высоких температурах (1300 – 1350 °С) спекание и уплотнение изделий усиливается за счет образования эвтектической жидкости, что приводит к формированию плотной структуры и потере термической стойкости. Температура начала деформации под нагрузкой полукислых изделий с мелкозернистым кварцем невысока (около 1300 °С).

Огнеупорность снижается в присутствии мелкозернистого кварца тем больше, чем выше содержание плавней в используемом сырье и меньше величина зерен кварца, т. е. больше поверхность взаимодействия кварца и глины. Для снижения количества стекловидной фазы и повышения огнеупорности изделий в исходные материалы, содержащие мелкозернистый кварц, вводят шамот с размером зерен менее 0,5 мм в количестве 10 – 20 %.

Иначе ведет себя материал с крупнозернистым кварцем. Он взаимодействует с глинистой связкой лишь на ограниченной поверхности крупных зерен, флюсующего действия кварцевой мелочи в этом случае не наблюдается. Однако при высоких температурах обжига на поверхности взаимодействия кварцевых зерен и глины может образовываться жидкость в количестве, достаточном для получения плот-

ных изделий. Вместе с тем при достаточно большом содержании кварца (не менее 75 % SiO_2) температура начала деформации таких изделий может достигать 1350 – 1400 °С; температура же полной деформации остается низкой (1450 – 1500 °С), т. е. для полукислых изделий характерен достаточно узкий интервал деформации под нагрузкой.

Отличительное свойство полукислых, особенно крупнозернистых, изделий – постоянство их объема в обжиге, обусловленное расширением кварца, которое компенсирует усадку спекающейся глины. Постоянство объема сохраняется и в процессе службы изделий, что в некоторых случаях позволяет отдать им предпочтение по сравнению с шамотными огнеупорами низших марок.

Полукислые огнеупоры используют для кладки участков коксовых печей, работающих при пониженных температурах, для футеровки сталеразливочных ковшей. Равномерное растворение в стекломассе плотного и богатого содержанием SiO_2 полукислого огнеупора уменьшает свилеватость стекла. Это позволяет использовать полукислый огнеупор в стекловаренных печах при температурах ниже температуры его размягчения.

Шамотные огнеупоры. Шамотными называют изделия, изготавливаемые из огнеупорных глин и каолинов с отощением их шамотом или непластичной, не размокающей в воде глинистой породой. Шамот – обожженная глина.

Сырьем для производства шамотных изделий служат глинистые материалы, содержащие не менее 28 % Al_2O_3 и имеющие огнеупорность не ниже 1580 °С. Максимальное содержание Al_2O_3 в шамотных изделиях может достигать 45 % при использовании чистых каолинов.

В технологическом процессе производства шамотных изделий огнеупорную глину применяют в качестве дисперсной связки и для получения отощающего материала – шамота.

Карьерную глину влажностью примерно 20 % перед измельчением высушивают до влажности 8 – 11 %. Для более эффективной работы сушильного аппарата глину предварительно дробят на мелкие куски при помощи глинорезательной машины (стругача).

Глину сушат в сушильных барабанах, работающих по принципу прямоочного движения глины и горячих газов, что позволяет использовать газы с температурой до 600 – 800 °С без опасения перегрева глины до ее частичной дегидратации. Продолжительность пре-

бывания глины в барабане зависит от длины барабана, его наклона и скорости вращения. Температура отходящих из барабана газов должна быть не ниже 110 – 120 °С. При более низких температурах возможна конденсация паров воды на выходящей из барабана глине.

При уменьшении остаточной влажности в глине до 3 – 5 % увеличивается количество уносимой дымовыми газами глинистой пыли. Повышение влажности сверх указанной нормы увеличивает крупность помола и вызывает налипание глины на пальцы корзин дезинтегратора.

Нормальная работа дезинтегратора требует равномерной подачи глины кусками размером 15 – 35 мм, что достигается установкой питателя. Для предотвращения попадания в дезинтегратор металлических предметов перед дезинтегратором устанавливают магнитный сепаратор.

Помол глины в дезинтеграторе при нормальной ее влажности позволяет получить до 80 % частиц менее 0,5 мм. Более крупные зерна отделяют на ситах.

После магнитной сепарации измельченная отсеянная глина поступает в бункер.

Глину для получения шамота иногда обжигают в шахтных печах с газовым отоплением. Для равномерного питания печей однородной кусковой глиной с предельным размером кусков около 200 мм ее необходимо брикетировать. Для этого ее дробят, увлажняют и перерабатывают на ленточном прессе. Выходящий из пресса брус разрезают на брикеты, которые без допрессовки поступают на сушку и обжиг. Значительное улучшение качества брикета и увеличение его прочности достигаются с помощью пресс-валяцов.

Наиболее эффективный агрегат для обжига глины на шамот – вращающаяся печь, в которой можно обжигать глину в виде шлама, например после мокрого обогащения. Подача и выгрузка сырья просты и полностью механизированы, достигаются высокая температура обжига и большая степень спекания шамота, устраняется неравномерность обжига, присущая шахтным печам. Небольшой размер кусков выходящего из печи шамота исключает необходимость его дробления. Однако при использовании шлама имеет место значительный пылеунос, достигающий 10 – 15 %, поэтому для обжига применяют глину в виде кусков, полученных после стругача, или в виде брикетов

небольшого размера, полученных с помощью пресс-валцов. Обожженный шамот подвергают дроблению до зерен заданного размера.

Критерий качества – водопоглощение шамота: оно должно быть менее 5 %, у особо качественного – менее 2 %. Качество шамота зависит от свойств глины и способа ее подготовки, плотности брикета, температуры обжига.

Вращающиеся печи используют прежде всего на крупных заводах, а также при производстве различных высокоогнеупорных материалов, требующих весьма высоких температур обжига. Преимущество обжига глины на шамот во вращающихся печах – устранение ряда подготовительных операций.

Шамот дробят и затем измельчают до предельного размера зерна 3 – 4 мм, допускается содержание мелкой фракции (менее 0,5 мм) около 40 – 45 %. Для этого шамот дробят в щековых, реже в конусных, дробилках до кусков размером 20 – 30 мм, а затем измельчают в шаровых мельницах непрерывного действия с периферийной разгрузкой либо в трубных мельницах.

При многошамотной технологии изделий используют плотноспекшийся шамот с водопоглощением менее 3 – 5 % и определенным соотношением крупных (1 – 3 мм) и мелких (менее 0,1 – 0,2 мм) фракций; измельченный шамот рассеивают на фракции и затем смешивают их для приготовления шихты.

Цирконистые огнеупоры. К этой группе материалов относят бадделеитовые (ZrO_2 более 90 %), бадделеито-корундовые ($20\% < ZrO_2 < 90\%$) и цирконовые ($ZrO_2 > 50\%$, $SiO_2 > 25\%$) огнеупоры.

Для изготовления огнеупоров применяют стабилизированный диоксид циркония, содержащий (молярные проценты) 12 CaO, либо 10 Y_2O_3 , либо 15 MgO, а также комбинацию этих оксидов. Для стабилизации диоксида циркония исходный порошок ZrO_2 смешивают со стабилизирующей добавкой, прессуют брикеты, обжигают их при 1750 °С, затем дробят, рассеивают на фракции и применяют в качестве заполнителя для изготовления изделий. Обычно используют две фракции заполнителя для получения плотной упаковки частиц. В ка-



честве дисперсной связки применяют тонкомолотый стабилизированный диоксид циркония, который вводят в шихту в количестве 15 – 25 %. Изделия прессуют при давлении 100 МПа и обжигают при температуре 1750 °С.

Для изготовления огнеупоров из ZrO_2 широко применяют электроплавленный стабилизированный диоксид циркония, который получают плавкой смеси ZrO_2 и стабилизирующей добавки в дуговых электрических печах или индукционной плавкой в холодных тиглях.

Пористость изделий из электроплавленного диоксида циркония составляет 20 – 30 %, прочность при сжатии 50 – 100 МПа. Изделия из полностью стабилизированного диоксида циркония характеризуются сравнительно низкой термостойкостью. Для повышения термостойкости в шихту добавляют 25 – 30 % моноклинной модификации электроплавленного ZrO_2 , что придает изделиям микротрещиноватое строение.

Изделия из диоксида циркония зернистого строения применяют в сталеплавильном производстве для разливочных и стопорных систем в качестве вставок-дозаторов и скользящих затворов, для футеровки стекловаренных и других печей, в виде тиглей для плавки металлов и в качестве огнеприпаса для обжига некоторых изделий технической керамики.

Длительный нагрев стабилизированного диоксида циркония при температуре 2000 °С и выше приводит к интенсивной рекристаллизации, что существенно снижает прочность и приводит к разрушению изделий. Для уменьшения роста кристаллов, стабилизации структуры и свойств изделий из ZrO_2 при температурах до 2200 °С заранее при спекании таких изделий формируют двухфазную структуру, состоящую из кубического и тетрагонального твердых растворов. При этом тетрагональный твердый раствор должен выделяться по границам кристаллов кубического твердого раствора, препятствуя их росту. Такая структура может быть создана различными приемами, например путем обжига изделий при температуре 2100 – 2200 °С с пониженным, но определенным количеством стабилизатора и последующего медленного охлаждения изделий или их длительной выдержки при температуре 1000 – 1200 °С.

Цирконовые изделия изготавливают из циркона ($ZrO_2 \cdot SiO_2$). В нем не происходит при нагревании полиморфных превращений, но в

твердой фазе при температуре 1676 °С он разлагается на диоксид циркония и кристобалит и характеризуется высокой химической стойкостью к кислым средам и расплавам сталей.

Для промышленных целей циркон извлекают из цирконовых песков путем обогащения при помощи отсадочных машин, флотации, а также обработки кислотами для удаления примесей, содержащих оксиды железа. В цирконовом концентрате содержание $ZrO_2 + HfO_2$ должно быть не менее 60 %, а оксидов железа – не более 0,15 %.

Для изготовления огнеупоров циркон измельчают до зерен размером 1 – 2 мм. Зерновой состав шихт выбирают с учетом максимальной упаковки частиц, в качестве связки вводят тонкомолотый циркон или 5 – 10 % огнеупорной глины. Давление прессования изделий составляет 80 – 120 МПа, температура обжига 1550 – 1600 °С. Обожженные изделия характеризуются пористостью 12 – 16 %, прочностью на сжатие 100 МПа, температурой начала деформации 1520 – 1570 °С, термостойкостью более 20 воздушных теплосмен.

Цирконовые огнеупоры применяют в условиях воздействия расплавленных хлоридов, кислых шлаков и расплавов золы углей. Из циркона изготавливают вставки-дозаторы, стаканы и втулки для установок непрерывной разливки стали. Циркон применяют также в шихте бадделеито-корундовых плавнелитых огнеупоров «Бакор» [15, 16, 19 – 23].

Вопросы для самопроверки

1. Дайте понятие огнеупоров и определите их назначение.
2. Расскажите о требованиях к качеству огнеупоров.
3. Приведите классификацию огнеупорных материалов.
4. Каковы стадии получения огнеупоров?
5. Какие виды кремнеземистых огнеупоров существуют? Каковы их свойства?
6. Какие виды полукислых огнеупорных материалов существуют?
7. Назовите виды шамотных огнеупоров.
8. Какие виды цирконистых материалов вы знаете?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В пособии приведен краткий обзор развития химии и химической технологии. Более обширно представлена информация по технологии получения пластических масс и их переработке, описаны свойства и применение таких наиболее распространенных и масштабно производимых полимеров, как полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, полиэтилентерефталат, поликарбонат. По технологии неорганических материалов (керамики, стекла, вяжущих и огнеупорных материалов) приведены данные о сырье, методах получения и о применении.

Представлено несколько лабораторных работ по некоторым типовым отраслям химического производства во Владимирской области, в ходе которых студент закрепляет знания, приобретенные во время изучения теоретического материала.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Бесков, В. С.* Общая химическая технология : учеб. для вузов / В. С. Бесков. – М. : Академкнига, 2005. – 452 с. – ISBN 5-94628-150-X.
2. *Минько, Н. И.* История развития и основы технологии стекла : учеб. пособие / Н. И. Минько, В. М. Нарцев, Р. Г. Мелконян ; Белгород. гос. технол. ун-т им. В. Г. Шухова. – Белгород : Изд-во БГТУ, 2008. – 396 с.
3. Становление химии как науки / под ред. Г. Быкова, Ю. Соловьёва. – М. : Наука, 1983. – 464 с. – (Всеобщая история химии).
4. *Соловьёв, Ю. И.* История химии в России : Научные центры и основные направления исследований / Ю. И. Соловьёв. – М. : Наука, 1985. – 416 с.
5. *Левченков, С. И.* Краткий очерк истории химии : учеб. пособие / С. И. Левченков. – Ростов н/Д. : Изд-во Рост. гос. ун-та, 2000. – 148 с.
6. *Миттова, И. Я.* История химии с древнейших времен до конца XX века : учеб. пособие. В 2 т. Т. 1 / И. Я. Миттова, А. М. Самойлов. – Долгопрудный : Интеллект, 2009. – 416 с. – ISBN 978-5-91559-077-8.
7. *Соколов, Р. С.* Химическая технология : учеб. пособие. В 2 т. Т. 2 / Р. С. Соколов. – М. : ВЛАДОС, 2003. – 448 с. – ISBN 5-691-00355-0.
8. *Николаев, А. Ф.* Технология пластических масс / А. Ф. Николаев. – Л. : Химия, 1977. – 368 с.
9. Пористые пленки : метод. указания к лаб. работам / сост.: А. И. Христофоров [и др.] ; Владим. гос. техн. ун-т. – Владимир, 1997. – 24 с.
10. Анализ характеристик мембран : метод. указания к лаб. работам по технологии перераб. пластмасс / сост. А. И. Христофоров ; Владим. политехн. ин-т. – Владимир, 1989. – 20 с.
11. *Джайлз, Д.* Производство упаковки из ПЭТ / Д. Джайлз, Д. Брукс, О. Ю. Сабсай. – М. : Профессия, 2006. – 368 с. – ISBN 5-93913-110-7.

12. Поликарбонаты // Википедия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Поликарбонаты> (дата обращения: 14.10.2016).

13. Химическая технология керамики : учеб. пособие для вузов / под ред. проф. И. Я. Гузмана. – М. : Стройматериалы, 2012. – 493 с. – ISBN 978-5-94026-019-6.

14. Методические указания к лабораторным работам по дисциплине «Основы технологии тугоплавких материалов» / Владим. гос. ун-т ; сост. Э. П. Сысоев. – Владимир, 1998. – 75 с.

15. *Гузман, И. Я.* Технология пористых керамических материалов и изделий : учеб. пособие / И. Я. Гузман, Э. П. Сысоев. – Тула : Приок. кн. изд-во, 1975. – 196 с.

16. *Мельниченко, Л. Г.* Технология силикатов : учеб. пособие / Л. Г. Мельниченко, Б. П. Сахаров, Н. А. Сидоров ; под ред. проф. М. А. Матвеева. – М. : Высш. шк., 1969. – 360 с.

17. *Тихвинская, М. Ю.* Практикум по химической технологии / М. Ю. Тихвинская, В. Е. Волынский. – М. : Просвещение, 1984. – 160 с.

18. *Гулюян, Ю. А.* Технология стекла и стеклоизделий / Ю. А. Гулюян. – Владимир : Транзит-Икс, 2003. – 480 с. – ISBN 5-8311-0136-3.

19. *Гузман, И. Я.* Высокоогнеупорная пористая керамика / И. Я. Гузман. – М. : Metallurgia, 1971. – 208 с.

20. Ресурсосберегающие технологии керамики, силикатов и бетонов. Структурообразование и тепловая обработка / А. В. Нехорошев [и др.]. – М. : Стройиздат, 1991. – 482 с. – ISBN 5-274-00935-2.

21. *Беркман, А. С.* Пористая проницаемая керамика / А. С. Беркман, И. Г. Мельникова. – Л. : Госстройиздат, 1969. – 141 с.

22. *Бурлаков, Г. С.* Основы технологии керамики и искусственных пористых заполнителей / Г. С. Бурлаков. – М. : Высш. шк., 1972. – 421 с.

23. *Смирнова, К. А.* Пористая керамика для фильтрации и аэрации / К. А. Смирнова. – М. : Стройиздат, 1968. – 196 с.

24. *Христофорова, И. А.* Общая химическая технология. Химико-технологические расчеты в процессах электролиза, синтеза материалов и химических реакторах : учеб. пособие / И. А. Христофорова. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2012. – 49 с. – ISBN 978-5-9984-0261-6.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. КРАТКИЙ ОБЗОР РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ	4
<i>Вопросы для самопроверки</i>	7
Глава 2. ВВЕДЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИЮ ПОЛУЧЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС	8
2.1. Свойства и применение полимерных материалов	8
<i>Вопросы для самопроверки</i>	11
2.2. Основы технологии получения и переработки полиэтилена	12
<i>Вопросы для самопроверки</i>	16
2.3. Полистирол: сырье, характеристики, методы получения.....	16
<i>Вопросы для самопроверки</i>	22
2.4. Поливинилхлорид.....	22
<i>Вопросы для самопроверки</i>	27
2.5. Полиэтилентерефталат: технология получения, применение	27
<i>Вопросы для самопроверки</i>	31
2.6. Получение и переработка поликарбоната	31
<i>Вопросы для самопроверки</i>	34
2.7. Лабораторный практикум по теме «Переработка полимеров»	34
<i>Лабораторная работа № 1. Получение пористых пленок из ПВХ и изучение их свойств</i>	34
<i>Лабораторная работа № 2. Получение высоконаполненных изделий из ПВХ</i>	41
Глава 3. ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ	47
3.1. Сырьевая база для производства керамики	47
<i>Вопросы для самопроверки</i>	51

3.2. Техногенная сырьевая база для производства керамических изделий	51
<i>Вопросы для самопроверки</i>	55
3.3. Технология получения керамики	55
<i>Вопросы для самопроверки</i>	61
3.4. Виды и технология получения строительной керамики.....	61
<i>Вопросы для самопроверки</i>	70
3.5. Лабораторный практикум по теме «Керамика»	70
<i>Лабораторная работа № 3. Получение пористого керамического материала</i>	70
Глава 4. ТЕХНОЛОГИЯ СТЕКЛА	76
4.1. Понятие стекла. Классификация. Виды изделий. Применение.....	76
<i>Вопросы для самопроверки</i>	83
4.2. Технология производства стекольных изделий.....	84
<i>Вопросы для самопроверки</i>	91
4.3. Виды стеклоизделий	91
<i>Вопросы для самопроверки</i>	97
4.4. Лабораторный практикум по теме «Получение стекла»	97
<i>Лабораторная работа № 4. Получение стекла</i>	97
Глава 5. ПРОИЗВОДСТВО ВЯЖУЩИХ И ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	99
5.1. Получение портландцемента	99
<i>Вопросы для самопроверки</i>	105
5.2. Технология огнеупоров	106
<i>Вопросы для самопроверки</i>	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	118
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	119

Учебное издание

ХРИСТОФОРОВ Александр Иванович
ХРИСТОФОРОВА Ирина Александровна

ВВЕДЕНИЕ В СПЕЦИАЛЬНОСТЬ «ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ»

Учебно-практическое пособие

Редактор Т. В. Евстюничева
Технический редактор С. Ш. Абдуллаева
Корректор Е. П. Викулова
Компьютерная верстка Л. В. Макаровой

Подписано в печать 26.12.16.
Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 7,21. Тираж 50 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.
600000, Владимир, ул. Горького, 87.