

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

### СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛИТКИ ДЛЯ ПОЛОВ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ И ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

**Арипова Мастура Хикматовна**

*д-р техн. наук, профессор, заведующая кафедрой «Технология силикатных материалов, редких и благородных металлов» Ташкентского химико-технологического института, Республика Узбекистан, г. Ташкент  
E-mail: [aripova1957@yandex.ru](mailto:aripova1957@yandex.ru)*

**Бабаханова Зебо Абдуллаевна**

*д-р техн. наук, доцент кафедры «Технология силикатных материалов, редких и благородных металлов» Ташкентского химико-технологического института, Республика Узбекистан, г. Ташкент  
E-mail: [babax2013@yahoo.com](mailto:babax2013@yahoo.com)*

**Жуманиёзов Хурматбек Палванназирович**

*старший преподаватель, Ургенчский государственный университет, Республика Узбекистан, г. Ургенч  
E-mail: [hurmatbek83@mail.ru](mailto:hurmatbek83@mail.ru)*

### GLASS CERAMIC TILES FOR FLOORS BASED ON LOCAL RAW MATERIALS AND INDUSTRY WASTE

**Mastura Aripova**

*doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the «Technology of silicate materials, rare and noble metals» department, Tashkent Chemical Technological Institute, Republic of Uzbekistan, Tashkent*

**Zebo Babakhanova**

*doctor of Technical Sciences, Assistant Professor of «Technology of silicate materials, rare and noble metals» department, Tashkent Chemical Technological Institute, Republic of Uzbekistan, Tashkent*

**Hurmatbek Jumaniyozov**

*senior teacher, Urgench state university, Republic of Uzbekistan, Urgench*

#### АННОТАЦИЯ

В статье представлены результаты исследований по получению стеклокристаллической плитки для пола на основе местного сырья. Изучены физико-химические свойства и структурные образования стекол при кристаллизации методом анализа рентгенографии. В них основной кристаллической фазой по рентгенографическим данным являются анортитоподобные твердые растворы. Синтезированные стеклокристаллические материалы рекомендуются для использования в качестве напольной плитки в строительстве.

#### ABSTRACT

The article presents the results of studies on the production of glass ceramic floor tiles based on local raw materials. The physicochemical properties and structural formation of glasses during crystallization were studied by X-ray analysis. According to the X-ray data, the main crystalline phase in them is anorthite-like solid solutions. Synthesized glass ceramic materials are recommended for use as floor tiles in construction.

**Ключевые слова:** горные породы, диабаз, каолин, глинозём, стекло, кристаллизация, анортит, стеклокристаллический материал.

**Keywords:** rocks, diabase, kaolin, alumina, glass, crystallization, anorthite, glass ceramic material.

В строительстве и других отраслях промышленности широко применяются стеклокристаллические материалы, которые называются пирокерамом, петроситалями, стеклокристаллитом и др. Стеклокристаллические материалы, полученные по особой технологии, обладающие высокой механической прочностью, твердостью, небольшим коэффициентом теплового расширения, высокой сопротивляемостью к ударам, называются *ситаллами*.

Со времени своего открытия в начале 1950-х годов стеклокристаллические материалы стали широко применяться в: повседневной жизни (например, на кухонных плитах) [1], промышленном применении (например, стойкая к истиранию плитка в промышленных трубах), в окружающей среде (например, повторное использование отходы) [2], биомедицинские применения (например, протезы для хирургических имплантатов) [3], архитектурные применения [4,5] и в более продвинутых технологических применениях (например, зеркала телескопа, боеголовки и композитные материалы) [6]. Стеклокристаллические материалы производятся из исходного стекла последовательным термическим процессом, который включает контролируемую кристаллизацию, которая состоит из роста одной или нескольких кристаллических фаз в стекловидной массе. Кристаллизация происходит в два этапа: зародышеобразование и рост кристаллов, которые можно определить как термический и кинетический процесс, при котором структурно аморфная фаза (стекло) превращается в устойчивую твердую фазу с правильной упорядоченной геометрией. Этот процесс упорядочения является следствием снижения энергии, которое происходит, когда расплавленное стекло охлаждается ниже его температуры. Это явление известно научному сообществу под названием «кристаллизация», поскольку оно представляет собой явление, противоположное типичной стеклянной природе. Тем не менее, то, что первоначально считалось нежелательным процессом при изготовлении стекла, как происхождение дефектов, стало существенным механизмом получения стеклокристаллических материалов с полезными технологическими свойствами.

Использование горных пород и промышленных отходов при производстве стеклокристаллических материалов, наличие Ti, Mn, Fe и других оксидов металлов в их составе снижает необходимость их дополнительного добавления. Это, в свою очередь, приводит к снижению себестоимости продукции. Поэтому данное исследование посвящено созданию технологии получения стеклокристаллического

материала на основе менее изученных пород - диабаза.

В данной работе подбирался шихтовый состав стекол для получения стеклокристаллический половых плит. В Узбекистане подобные породы имеют достаточно широко распространение. Одним из перспективных объектов является Арватенское месторождение диабазов, расположенное в Джизакском районе, в 9 км к северо-западу от Джизакского известкового завода, в 1,5 км от кишлака Куябаш. Запасы 95 млн т. Анализ состава диабазов Арватенского месторождения свидетельствует о многофазности исследуемой горной породы. По микроскопическим, рентгенографическим и электронно-микроскопическим данным в них присутствуют 4 – 5 основных фаз в олигоклаза с формулой  $(Ca,Na)Al_2Si_2O_8$ , ортоклаза  $K(AlSi_3O_8)$ , железосодержащего пироксенового твердого раствора типа авгита  $(Mg, Fe^{2+})[Si_2O_6 \cdot CaFe(AlSiO_6)]$ , кальцита  $CaCO_3$ , хлорита (клинахлор) с формулой  $Mg_{4.5}Al_{2.5}[OH]_8(Si_3AlO_{10})$ , очень мало кварца  $SiO_2$ . Присутствуют также рудные минералы в незначительном количестве. Кристаллизация диабазового расплава или переохлажденной жидкости также не приводит к получению мономинеральных продуктов [7]. Полученные результаты свидетельствуют о многофазности закристаллизованных стекол из пород Арватенского месторождения после их термообработки. В связи с этим для получения мономинерального продукта необходима их подшихтовка.

Шихтовый состав стекол в данной работе подбирался с целью получения мономинеральных кристаллических материалов анортитового состава. В качестве источника требуемых оксидов были выбраны диабазовые породы, ангрениские каолины и глинозёмсодержащий отход химической промышленности. Химический состав экспериментальных образцов приведен в табл.1. Приготовленные шихты варили в электрической печи с силитовыми нагревателями в корундизовых тиглях объемом 100-500г, со скоростью подъема температуры 250-300 град/ч. Температура варки стекол составляла 1450°C с выдержкой 1 час. Сваренные стекла сливали в специальные стальные формы в виде штабиков и дисков. Отжиг стекол не проводили во избежание наведения кристаллизации. Полученные стекла были однородными, прозрачными и имели различные оттенки черной окраски в зависимости от содержания красящих оксидов FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO и TiO<sub>2</sub>.

Таблица 1.

## Расчётный химический состав составленных шихт без п.п.

Содержание оксидов, вес. %	Индексы составленных шихт							
	1Д	2Д	3Д	4Д	5Д	6Д	7Д	8Д
SiO <sub>2</sub>	47,98	41,05	38,63	41,07	38,65	36,24	38,67	36,25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,85	4,55	4,5	4,31	4,26	4,21	4,02	3,97
FeO	7,70	5,87	5,87	5,49	5,49	5,49	5,1	5,1
TiO <sub>2</sub>	1,79	1,36	1,36	1,28	1,28	1,28	1,19	1,19
MnO	0,10	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,48	26,68	29,37	27,8	30,5	33,2	31,6	34,33
CaO	8,46	6,47	6,46	6,05	6,04	6,04	5,69	5,62
MgO	5,81	4,46	4,44	4,18	4,17	4,15	3,89	3,88
K <sub>2</sub> O	2,86	2,23	2,21	2,12	2,09	2,06	1,98	1,95
Na <sub>2</sub> O	1,28	1,02	1,00	0,98	0,96	0,93	0,92	0,89
SO <sub>3</sub>	0,25	0,20	0,20	0,18	0,18	0,18	0,16	0,16
П.П.П.	4,69	6,03	5,88	6,46	6,31	6,15	6,71	6,59

Получение ситалловых изделий в промышленных условиях в настоящее время базируется на двух, отличающихся по способу формования, базовых схемах производства: по т.н. стекольной технологии и по т.н. керамической технологии [8].

Известные схемы производства стеклокристаллических половых плит по т.н. стекольной технологии включают следующие производственные этапы: приготовление шихты → варка и выработка листового стекла (1450°C) → раскрой стекла по заданным размерам → 1-я ступень кристаллизации (800°C) → 2-я ступень кристаллизации (1100°C) → отжиг и охлаждение → контроль и упаковка → склад готовой продукции.

Промышленные схемы производства ситалловых плит по т.н. керамической технологии включают следующие производственные этапы: приготовление шихты → варка стекла (1450°C) → гранулирование → помол стекла в тонкий порошок → приготовление технологической смеси → формование изделий → 1-я ступень кристаллизации (800°C) → 2-я ступень кристаллизации (1100°C) → отжиг → Контроль и упаковка → Склад готовой продукции

Все виды технологических схем включают стадию приготовления шихты. Для обеспечения оптимальных условий варки стекла необходимо получить шихту требуемой дисперсности. В зависимости от исходного состояния сырьевого компонента используется схема измельчения для доведения до требуемой степени дисперсности. Кусковой диабаз подвергается грубому измельчению в щековой дробилке, после чего поступает на тонкое измельчение в молотковую дробилку. Отбираемая фракция должна иметь размеры частиц не более 1 мм. Обогащенный каолин АКФ-78 и гранулированный глиноземсодержащий отход также подвергаются тонкому измельчению в молотковой дробилке. Отбираемая фракция должна иметь размер частиц не более 0,25 мм. Измельченные диабаз и глиноземсодержащий отход совместно с

предварительно подсушенным каолином поступают в смеситель для получения однородной технологической смеси. Полученная однородная смесь подвергается увлажнению в пределах 2% и затем подвергается гранулированию. Гранулированная шихта направляется в ванную печь.

Следующей общей стадией является варка стекла. Температура варки стекла разработанных составов находится в пределах 1450°C. По завершении процессов гомогенизации и осветления стекломасса поступает на выработку путем формования либо грануляцию.

Для изделий, получаемых по стекольной технологии на стадии формования осуществляются: выработка стекла, раскрой стекла, обработка торцов. Выработка стекла осуществляется при температуре 1250°C. Толщина и размеры изделия подбираются в зависимости от предъявляемых требований. После обработки торцевых частей полуфабрикаты направляются на термообработку.

Для изделий, получаемых по керамической технологии, после завершения варки осуществляются: грануляция стекла, помол гранулята, ввод связующих, формование. Для грануляции осветленная стекломасса сливается в воду, где она рассыпается на мелкие кусочки разных размеров. Затем производится их тонкий помол, вводятся связующие и пластифицирующие компоненты, осуществляется смешивание шихты и производится формование полуфабриката.

Термическая обработка полуфабриката, осуществляемая с целью кристаллизации стекла с образованием заданной фазы, ведется по разработанному режиму. Режим обработки включает 2 стадии. На 1-ой стадии температура доводится до 800°C со скоростью 200°C/час и дается выдержка 0,5 час. Конечная температура 1-ой стадии составляет 1100°C и достигается со скоростью 100°C/час с выдержкой при конечной температуре 2 часа.

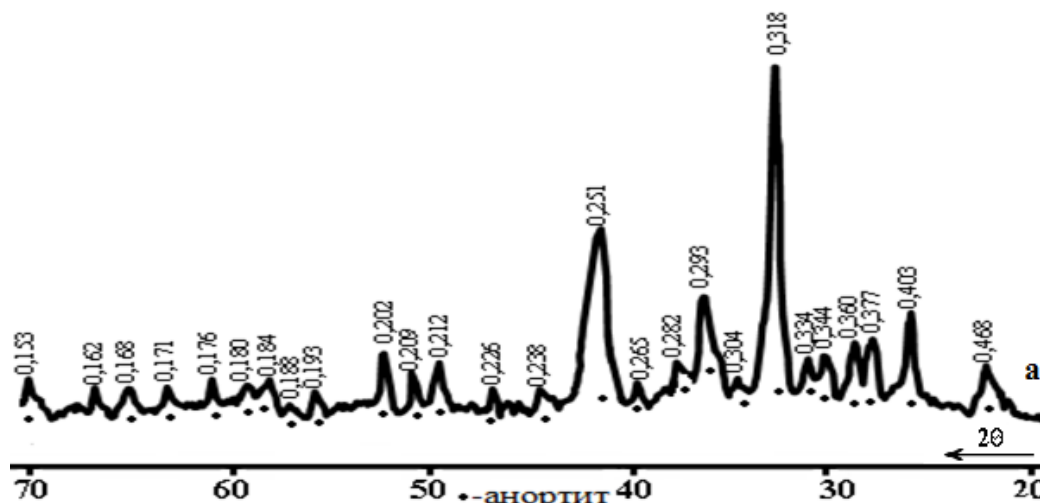


Рисунок 1. Рентгенограммы образцов стекол составов Д5 закристаллизованных по двухступенчатому режиму: 800°С-0,5 ч. и 1100°С-1 ч.

Физико-технические свойства ситалла определяются фазовым составом, зависят от размера кристаллов и содержания кристаллической фазы, а также от его однородности и фазового состава. Наибольшей однородностью и выраженной тонкодисперсной кристаллизацией, по визуальной оценке сколов закристаллизованных образцов, отличались образцы с мономинеральной кристаллизацией анортита – Д5. Фазовые составы данных образцов на основе иссле-

дованных диабазов, закристаллизованных по двухступенчатому режиму, определяли рентгенографическим методом (рис.1). Анализ полученных дифрактограмм выявил наличие в образцах закристаллизованных стекол только одной кристаллической фазы - анортита (0,468, 0,403, 0,377, 0,344, 0,334, 0,318, 0,304, 0,293, 0,282, 0,266, 0,251, 0,238, 0,226, 0,212, 0,209, 0,202, 0,193, 0,188, 0,184, 0,180, 0,176, 0,171, 0,168, 0,162 и 0,153 нм).

Таблица 2.

Физико-химические свойства полученных стеклокристаллических материалов

№	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	ТКЛР·10 <sup>-7</sup> град <sup>-1</sup>	Микротвердость, МПа	Истираемость, г/см <sup>2</sup>	Прочность на изгиб, МПа	Предел прочности при сжатии, МПа	Химическая устойчивость, %		
							к конц. HCl	к 35 %-ной NaOH	к конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Д1	2800	55,50	8150	0,07	105	500	96,50	93,20	98,00
Д2	2850	54,25	8280	0,06	110	690	96,89	94,50	98,35
Д3	2900	52,08	8440	0,05	114	730	97,67	95,98	98,00
Д4	3000	51,76	8580	0,05	118	750	98,20	99,00	98,50
Д5	3100	48,04	8850	0,03	120	800	98,98	99,83	99,92
Д7	3090	50,24	8670	0,04	115	770	98,30	99,68	98,50

Из данных таблицы 2 видно, что закристаллизованные по двухступенчатому режиму образцы обладают высокими показателями физико-химических и механических свойств, значительно превышающими показатели их исходных стекол, что является результатом образования тонкодисперсной кристаллической структуры.

Результаты эксперимента показывают, что полученные стеклокристаллы имеют высокие физико-

технические показатели. На основании оптимального состава Д5 можно изготовить стеклокристаллические плитки для пола. Полученные стеклокристаллические материалы применяются в строительстве, используются также для половых стеклокристаллических плит, наружной и внутренней облицовки стен и для других целей.

**Список литературы:**

1. Willhauk E, Harikantha R (2005) Glass ceramics for household appliances. In: Bach H, Krause D (eds) Low thermal expansion glass-ceramics, 2nd edn. Springer Verlag, Heidelberg, pp 51-58. doi: 10.1007/3-540-28245-9\_3
2. Мананков А.В., Владимиров В.М., Страхов Б.С. Высокопрочные петроситалловые конструкции для работы в особых условиях арктики // Вестник Томского государственного университета. 2014. № 385. С. 223–232.
3. Арипова М.Х., Мкртчян Р.В., Салиев М.М. Синтез и апробация биоситаллов, полученных в системе  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{-Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{-SiO}_2$  // Химия и химическая технология. –Ташкент. 2017, №3. - С. 3-6.
4. Ким А.Ю., Харитонов С.П., Амоян М. Создание технологической линии по производству ситалловых изделий в условиях малого предприятия при ВУЗе Инновации в науке. 2015. № 41. С. 44-51.
5. Сидикова Т.Д. Исследование кристаллизационных свойств и структуры стекол строительного назначения на основе отходов производства // Международный научно-исследовательский журнал. 2020. №2, С.153-156.
6. Пузанова Е.Г., Мартюхова Д.А., Сигаев В.Н., Строганова Е.Е., Савинков В.И.
7. Ионнообменное упрочнение оптических ситаллов литийалюмосиликатной системы // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 7 (176). С. 93-95.
8. Жуманиёзов Х.П. Исследование диабазовых горных пород Арватенского и Узунбулакского месторождения для получения стекол и ситаллов // ж. Химическая промышленность. Санкт Петербург 2013. Т.88, №5. С. 223-233.
9. Павлушкин Н.М., Саркисов П.Д., Орлова Л.А. Шлакоситаллы. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1977. – 72 с.