МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

7707УДК 666.295

ГУЛЯМОВ УМИД ШУКРУЛЛАЕВИЧ

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛОВЫХ ПЛИТОК НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ НА ПРОИЗВОДСТВЕ СП “ART GLOSS GALLERY”

Специальность: 5А 320404 –Химическая технология строительных материалов

ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Научный руководитель: **доц. Юсупова М.**

Диссертация рассмотрена на заседание кафедры "Технология силикатных материалов и благородных редких металлов" и рекомендовано к защите

"___"_____2013г.
Заведующий кафедрой **д.т.н., проф. Арипова М. Х.**

Допущен к защите:

"___"_____2013г.

Заведующий отделом магистратуры **к.т.н., доц. Мухамедов К.Г.**

ТАШКЕНТ-2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

ВВЕДЕНИЕ ……

Глава I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР…….

1.1. Получение, свойства и структура половых плиток

Глава II. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ…….

2.1. Методы исследования и аппаратура……

2.2. Физико-химические процессы при спекании керамических масс…..

Глава III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ……..

3.1. Исследование свойств и структуры отхода Бекабадского металлургического комбината……..…….

3.2 Разработка керамических масс ……..

3.3 Изучение физико-химических свойств половых плиток и выбор оптимальных составов …….

3.4 Изучение микроструктуры опытных образцов……

Выводы по главе …….

Глава IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛОВЫХ ПЛИТОК …….

4.1 Разработка технологических параметров для половых плиток ……

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА ……..……

ВВЕДЕНИЕ

Президентом нашей Республики И.А. Каримовым отмечены несколько задач антикризисной программы, одна из которых - реализация мер по модернизации электроэнергетики, сокращению энергоемкости и внедрению эффективной системы энергосбережения. Дальнейшее повышение конкурент оспособности нашей экономики, рост благосостояния населения во многом зависят от того, насколько бережно, экономно мы научимся использовать имеющиеся ресурсы и в первую очередь электро - и энергоресурсы [1]. Сегодня в мире когда цены на энергоресурсы быстро растут и высоки остро стоит вопрос сбережение и экономии данных ресурсов не только у нас в Республике, но также во всем мире. В связи с этим Узбекистан поставил перед собой главную задачу перед промыщленностью локализацию местного сырья и утилизацию отходов промышленности.

Актуальность темы - разработка эффективных составов половой плитки для скоростного обжига на основе местных сырьевых материалов и промишленных отходов позволит удовлетворить потребности народного хозяйства в дефицитной продукции, значительно снизить материальные и энергетические затраты при производстве изделий. Технологические возможности более широкого использования нового природного и техногенного сырья в производстве новых керамических материалов далеко не исчерпаны, однако их освоения не происходит, что в значительной степени обусловлено недостаточной изученностью твердофазных процессов, протекающих при их термической обработке.

Согласно Постановлению Кабинета Министров Республики Узбекистан № 18 от 14.01.2004 г. производство керамической плитки внесено в «Перечень проектов локализации производства новых видов готовой продукции, частей и комплектующих к ним». К одному из путей

регулирования структуры и физико-химических, а также технических свойств керамических материалов относится изменение состава массы за счет использования новых недефицитных сырьевых материалов. В связи с этим разработка половых плиток на основе местного сырья является актуальной проблемой в силикатной промышленности.

Цель работы: Разработка половой керамических плиток на основе местных сырьевых материалов

- выбор оптимальных составов и технологии получения половой плиток на основе местных сырьевых материалов.

Научная новизна - Впервые на основе местных сырьевых материалов синтезированы керамические массы для получения светло-кремовой половой керамических плиток.

- синтезированы массы для производства половых керамических плиток на основе местных сырьевых материалов при температуре 1050^{o}C для скоростного режима обжига

- установлены закономерности выбора оптимальных составов и условий синтеза керамических материалов с требуемыми физико-техническими характеристиками

- исследован механизм формирования структуры и особенности фазового состава половых плиток.

Практическая ценность - В результате исследований разработаны составы для производства половой керамических плиток на основе местных сырьевых материалов при температуре 1150^{o}C для скоростного режима обжига;

- Разработаны половые керамические плитки на основе местных сырьевых материалов при температуре 1150^{o}C для скоростного режима обжига;

- Использование разработанных половых керамических плиток на основе местных сырьевых материалов даст возможность перейти на

производство скоростного обжига, что является важной народнохозяйственной проблемой.

Апробация результатов – результаты работы докладивались на научно-практической конференции «Теория композиционных строительных материалов и инновационные технологии» (Ташкент, 2012).

Структура и объем магистерской диссертации. Диссертационная работа изложена на _____ стр. компьютерного текста, содержит ____ рис.унков, ___ таблиц. Включает введение, ___ глав, выводов и списка использованной литературы из ____ наименований.

Глава I. Литературный обзор

1.1. Получение, свойства и структура половых плиток

Керамические строительные материалы благодаря своей прочности, долговечности, водопроницаемости, стойкости к воздействию химических реагентов и хорошим санитарно-гигиеническим качествам получили широкое распространение. К их числу относятся половые керамические плитки для пола.

Плитки для полов изготавляют из тугоплавких и огнеупорных глин, содержащих от 18 до 35% глин и имеющих интервал спекания не менее 80-1000 С. Кроме того, в состав массы вводят пегматит, кварцевый песок,отходы промышленности.

В. Г. Савельевым разработана технологии нескольких полированных каменно-керамических плиток для полов. На поверхности этих плиток лазеров наносятся микротонкие невидимые глазом углубления. Вода мокрого пола вытесняется в эти углубления при ходьбе и создает всасывающее действие на подошву обуви, предотвращая скольжение [2].

Керамическая плитка для полов получена из твердых отходов (графитовая и каменноугольная пустая порода, каменноугольная зола) традиционными методами керамического производства.

Авторами Г.М. Глинков и др. изучено влияние графитовой пустой породы, каменноугольной золы и органических волокон на физико-технические свойства плиток [3].

ЕЕ. Папшева и другие предлагают состав дли керамических напольных и стеновых плиток с повышенными износостойкостью и прочностью, в котором кроме SiO_2 (60 70%) , Al_2O_3 - (10-33%) и плавной содержится ZnO (1-7,5%), который в ходе термич. обработки формованного изделия способствует образованию кроме муллита 3 Al_2O_3 · 2 SiO_2 (10-30%), также и кристаллич фазы $Al_2O_3 \cdot ZnO$ (3-5%), что и

обеспечивает высокие прочностные характеристики изделии при быстром отжиге при сравнительно низкой температуре обжига (~880°С) [4] .

Керамическая масса относится к промышленности строительной керамики, преимущественно к составам для получения плиток для полов. Техническим результатом изобретения является уменьшение водопоглощения и повышение прочности изделий. Керамическая масса для изготовления плиток для полов включает легкоплавкую глину и цеолитсодержащий песчаник, характеризующийся объемной массой 1680 кг/м3, плотностью 2700 кг/м3, огнеупорностью 1160°С, минералогическим составом, включающим клиноптилолит, ортоклаз, кварц, гидрослюду и железистые соединения, химическим составом, включающим, мас.%: SiO_2 - 57,94; Al_2O_3- 12,07; Fe_2O_3 - 6,05; CaO - 4,13; MgO - 2,04; K_2O - 2,18; N_2O - 3,72; SO_3 - 0,23; п.п.п. - 11,64; при следующем соотношении компонентов массы, мас.%: легкоплавкая глина - 50-70;цеолитсодержащий песчаник 30-50.

Изобретение относится к промышленности строительных материалов, преимущественно к составам масс для получения плиток для полов. Известна керамическая масса для изготовления керамических изделий, включающая глинистую мергель (в мас.%) - 75-85, цеолитсодержащую глину - 5-15 и стеклобой - 3-10 Недостатком данной массы является то, что изделия на ее основе имеют высокое водопоглощение и обладают незначительной прочностью на изгиб. Несмотря на присутствие плавня (стеклобоя) до 10%, изделия отличаются повышенным водопоглощением и высокой температурой обжига (1070°С) [5] .

Для разработки керамических плиток на основе пирофиллита исследовали влияние связующего K_2HPO_4. на характеристики спекания пирофиллита. С целью оптимизации технологических параметров для получения плиток, отвечающих требованиям Индийского стандарта, исследовали влияние на свойства плиток различных па раметров, таких как содержание связующего, размер частиц по

рошка пирофиллита, давления прессования и температуры спека ния. Процесс образования различных фаз при спекании оптимизированного состава исследовали рентгенографией. Термический анализ осуществляли для понимания различных термич. изменений и фазовых превращений, имеющих место при температурах до 1200°С. Сканирующую электронную микроскопию использовали для изучения морфологии алюмофосфата и процессов дегидроксилирования [6].

Исследовали возможность использования золы целлюлигнина, каталитич. биотоплива, в шихте глина/полевой шпат Целлюлигнин получали предварительным кислотным гидролизом и затем сжигали его в бойлере, получая золу в виде твердого остатка. Характеристики золы исследовали рентгеновской дифрактометрией, ртутной порометрией, химич. анализом и высокоразре шающей сканирующей электронной микроскопией. Композиции зола/глина/полевой шпат обжигали при 1200°С с последующим определением линейной усадки, водопоглощения и прочности при изгибе. Оценку безопасности золы для окружающей среды прово дили путем ее растворения и травления. Зола в основном состояла из кварца с частично нанометровым размером частип обладала высокой поверхностью и большим содержанием щелочей и щелочноземельных оксидов, что свидетельствует о том, что золу можно использовать в качестве флюса Частичное замещение полевого шпата золой ускоряет процесс остекловывания.

Снижая открытуют пористость и повышая механич прочность. После обжига тяжелые металлы. присутствующие в золе, становятся инертными [7].

Авторами [8] запатентована керамическая масса включает следующие компоненты, мас.%. глина 30-36, перлит 15-18, стеклобой 9-12, вагранночный шлак 22-30, кальцинированная сода 2-3,кварцевый песок 8-15.

Техническим результатом изобретения является снижение истираемости и повышение прочности.

Исследования показали, что при введении щелочных оксидов в каолинитовые и каолинито-монтмориллонитовые глины процесс кристаллизации кристобалита тормозится или прекращается вообще, температура образования муллита снижается вследствие снижения температуры появления расплава и образования в нем связей Si - O – Al. Эти связи тормозят построение кристаллической решетки различных модификаций кремнезема в кристобалит. Наоборот, щелочноземельные оксиды переводят Al_2O_3 в AlO, связи Si – O – Al в расплаве имеются в небольшом количестве, что способствует превращению кремнезема в кристобалит [9].

В большинстве случаев при переработке шламов удается получить металл довольно низкого качества [10], т.к. обычно это многокомпонентные системы. Извлечение целого ряда металлов из сложных по составу смешанных шламов приводит к резкому удорожанию процесса и становится экономически нецелесообразным. При переработке гальванических шламов в утилизируемые продукты практически всегда присутствуют операции обезвоживания, поскольку исходные отходы содержат до 99 % воды .

Изобретение относится к области технологии силикатов и касается составов керамических масс, которые могут быть использованы для изготовления напольной плитки. Керамическая масса для изготовления напольной плитки включает, мас.%: глина огнеупорная 54,0-61,0; бентонит 2,0-3,0; размолотый пегматит 18,0-22,0; размолотый тальк 18,0-22,0. Технический результат - повышение стойкости к истиранию [11].

Изобретение относится к составам керамических масс для производства плитки для полов. Техническим результатом изобретения является повышение износостойкости изделий. Керамическая масса содержит глину огнеупорную, перлит, бентонит и тальк, при следующем

соотношении компонентов, мас.%: глина огнеупорная 55,0-57,0; перлит 3,0-5,0; бентонит 25,0-30,0; тальк 10,0-15,0 [12].

Изобретение относится к области технологии силикатов и касается составов керамических масс, которые могут быть использованы для изготовления плитки для покрытия полов. Керамическая масса для изготовления напольной плитки включает следующие компоненты, мас.%: глина огнеупорная 61,0-63,0; вспученный перлит 5,0-7,0; бентонит 23,0-25,0; кварцевый песок 7,0-9,0. Технический результат изобретения - повышение стойкости плитки к истиранию [13].

Изобретение относится к составам керамических масс для производства плитки, которая может быть использована дня покрытия полов производственных и торговых помещений, станций метрополитена, вокзалов. Технический результат изобретения - повышение износостойкости плитки [14].

Изобретение относится к составам керамических масс для производства плитки для полов. Технический результат - повышение износостойкости. Керамическая масса для изготовления плитки для полов содержит, мас.%: глина огнеупорная 55,0-63,0; перлит вспученный 9,0-11,0; бентонит 10,0-20,0; глинозем 7,0-9,0; волластонит 9,0-11,0 [15].

Керамическая масса содержит %; глина 49-55, перлит 5-7, бентонит 15-20, магнезит 17-20, глинозем 5-7, в результате повышается износостойкост плитки [16].

Керамическая масса содержит глину огнеупорную, перлит, металлургический шлак, бентонит и наждак при следующем соотношении компонентов, %; глина огнеупорная 55-60, перлит 12-20, металлургический шлак 8-10, бентонит 12-16, наждак 3-4. Техническим результатом изобретения является повышение износостойкости изделий [17].

Разработаны и исследованы составы керамической плитки однократного обжига с использованием необогащенного щелочного каолина и полевого шпата. Выполнено математическое планирование экс-

перимента, в результате чего получена диаграмма свойств, позволяющая прогнозировать показатели в зависимости от содержания глины, полевого шпата и щелочного каолина [18].

Авторами [19] запатентована керамическая масса, глина огнеупорная 5-10, металлургический шлак 40-45, бентонит 45-55. Техническим результат- повышение износостойкости плитки используемой для покрытие пола пороизводственных помешений и.т.п .

Исследованы характеристики исходного сырья, конечных про дуктов, поведение материала в процессе компактирования с це лью определения возможности подготовки материалов по порош ковой технологии. Оценены свойства спеченных образцов, такие как плотность, усадка, потери объема, прочность при 3-х точеч ном изгибе, водопоглощение, водопроницаемость и износостой кость [20].

Керамическая масса содержит глину, отход обогащения асбестовой руды, стеклокоролек, соду кальцинированную, отход обогащения апатитовой руды, отход обогащения кальцито-волла-стонитовой руды, при следующем соотношении компонентов, %. глина 65-70, отход обогащения асбестовой руды 10-15, стекло королек — отход производства стекловолокна 3-4, сода кальцинированная 1-2, отход обогащения апатитовой руды 5-10, отход обогащения кальцито-волластонитовой руды 5-10. Техническим результатом изобретения является повышение прочности изделий [21].

Использование твердых отходов гальванических производств в качестве добавок при производстве строительных материалов имеет ряд положительных факторов [22-25]:

-сокращается количество основного сырья на выпуск единицы продукции;

-увеличивается количество выпускаемых изделий;

-улучшаются технологические качества;

-освобождаются площади, необходимые для складирования и захоронения отходов;

-решаются вопросы охраны окружающей среды.

По химическому составу гидрооксидные осадки гальванических производств довольно близки к составу красножгущихся глин, применяемых при производстве красного кирпича. Согласно разработанной технологии, образующиеся в гальваническом производстве шламы, содержащие ионы тяжелых металлов, после дегидратирования до 60-80 %-ной влажности, добавляют в количестве до 5% в глину, предназначенную для изготовления кирпича, на стадии гомогенизации сырьевой массы. Добавка не оказывает токсичного действия и не уменьшает прочность кирпича [26].

Как указывают авторы [27-28] одним из перспективных методов утилизации гальванических шламов является использование их в качестве добавок при изготовлении облицовочных плиток. При этом следует отметить, что известен ряд составов глазурей, в которых использовано различное сырье с большим содержанием оксидов железа с целью получения окрашенного покрытия.

В работах [29] были изучены влияние гальванического шлама и отходов активного ила на оплавление, глянец и величину диффузного отражения декоративных глазурей керамических облицовочных плиток с целью замены дефицитных пигментов, уменьшения расхода фриттованной глазури. Для экспериментальных исследований было выбрано глазурное покрытие на основе фритты В-2а (химический состав: SiO_2 - 40,8 %; Al_2O_3 - 6,1 %; RO - 8,6 %; N_2O - 6,2 %; ZnO - 5,5 %; Na_3AlF_6 - 6,1 %; B_2O_3 - 17,3 %; Fe_2O_3 - 0,3 %) .

Рассмотрены [30] преимущества использования горной породы габбро. богатой оксидами кальция и магния в производстве керамич. облицовочных плиток вместо сырьевых материалов, содержащих карбонаты кальция и магния Показано, что при дополнит, введении боя

облицовочных плиток и повышении вязкости шликера можно улучшить качество изделий и осуществить переход на одностадийный обжиг глазурованных плиток.

Патентуемая масса включает глинистое сырье и шлак электротермофосфорного производства, при следующем соотношении компонентов, %. глинистое сырье-7-13, шлак электротермофосфорного производства 87-93, и дополнительно включает стеклобой в колич. 4-6%. Техн. Результат изобретения – утилизация пром отходов [31].

Другими авторами [19] запатентована керамическая масса для изготовления половой плитки содержит, %: глинистое сырье, размолотое до прохождения через сетку 014, 70-80, тальк 13-25, молотые отходы обработки мрамора с уд. поверхностью 2500-4000 см2/г 5-7. Технический результат —уменьшение потерь прочности изделий, изготовленных ич керамической массы, при глазуровании [32].

Керамическая масса для изготовления плитки включает глину легкоплавкую, глину тугоплавкую и глинистые отходы обогащения циркон-ильменитовой руды при следующем соотношении компонентов, мас.%: глина легкоплавкая 10,0-15,0; глина тугоплавкая 15,0-20,0; глинистые отходы обогащения циркон-ильменитовой руды 65,0-75,0. Техническим результатом изобретения является повышение водостойкости изделий [33].

Э. П. Сысоевым исследована возможность использования отходов для получения керамич. плиток сухим прессованием. Используя порошок золы-уноса и соответствующие флюсующие отходы (пыль роговой обманки) и обжиг смеси материалов при 1100-1200°С, оказалось возможным получить керамич. материал со свойствами, соответствующими свойствам керамич. плиток, полученных сухим прессованием из чистых природных сырьевых материалов (в основном, алюмосиликатов). Приведены и обсуждены свойства обожженных материалов, полученных на основе золы-уноса, та

кие как водопоглощение, прочность при изгибе, плотность, влажностное расширение и микроструктура [34].

Современное внедрение в производство плиток системы, осно ванной на технологии двойного прессования, вызвало большой интерес, особенно в производстве плиток, имитирующих природ ные материалы (мрамор, гранит и т. п.) и при получении керамич. материала с соответствующей декоративной поверхностью. Расширен ряд достигаемых при давлении эффектов без отри цательного влияния на производительность автоматизированной линии. Приведены самые последние достижения в этой техноло гии, включая получение предварительно уплотненного керамич. изделия при непрерывном процессе [35].

Патентуемая, керамическая масса включает глину легкоплавкую, отходы обогащения медно-никелевых руд и нефелиновый концентрат при следующем соотношении компонентов, мас. %: глина легкоплавкая 30-40. отходы обогащения медно-никелевых руд 50-55. нефелиновый концентрат 7-15. Отходы обогащения медно-никелевых руд имеют следующий состав, мас.%: хлорит, гидрохлорит 55,8-58,32, серпентиновые минералы 11,3-14,65, тальк 11,15-13,8, титаномагнетит, магнетит, хромит 7,18-8,0, гипс 1,95-2,10. альбит 2,0-2,3, кварц 1,98-2,21, пироксены 1,0-1,56, амфиболы 4,0-5.05. Используемый нефелиновый концентрат содержит 81-85 мас.% нефелина и 5-10 мас.% полевых шпатов. Использование предлагаемой массы позволяет получать плитки, имеющие водопоглощение 8,3-12,8%, прочность при изгибе до 25,9 МПа при температуре обжига 1050-1100°С и линейной огневой усадке 0,1-1,4% [36].

Показано, что из полиминеральных глин Республики Татарстан с использованием способов, улучшающих качество глинистого сырья, — затворение массы активированной водой, переработка сырья в электромасс-классификаторе, введение в сырье технологических добавок (механоактивированных кварц-глауконитовых песков или фосфоритов,

тугоплавкой глины) — возможно получение методом полусухого прессования со шликернои подготовкой пресс-порошка керамических облицовочных плиток для внутренних и наружных работ, удовлетворяющих требованиям нормативных документов [37].

Сообщается об автоматической системе Flawmaster для контроля качества керамической плитки с телевизионным экраном на жидких кристаллах. Система снабжена воздушным холодильным устройством, позволяющим эксплуатировать ее в тропическом климате или в экстремально горячей окружающей среде[38].

После полного технического перевооружения завод превратился в одно из лучших европейских предприятий керамической промышленности, которое способно ежедневно выпускать 7 тыс. м2 плитки, 1,5 тыс. штук бордюрных элементов и декоративных вставок. Сегодня "ЭКЗ" располагает ассортиментом продукции, включающим более 200 наименований изделий. На всех автоматизированных этапах производственного цикла осуществляется контроль точности соблюдения технологических режимов; процессов приготовления массы (шликера), рецептуры глазури и фритты. Технология производства предусматривает двукратный обжиг плитки, более трудоемкий, но, несомненно, имеющий ряд преимуществ по сравнению с однократным обжигом. Использование такого метода позволяет получить продукцию, отличающуюся повышенной износостойкостью, сопротивлением механическим и климатическим воздействиям, в том числе к действию ультрафиолетовых лучей [39].

Сырьевая смесь содержит следующие компоненты, мас.%: микрокремнезем 52,7-56,3, зола-унос 42,5-46,5, пыль электрофильтров основного производства алюминия 0,8-1,2. Способ изготовления стеновых керамических изделий из вышеназванной сырьевой смеси включает приготовление шихты, формование, сушку, обжиг при 800°С и дополнительное пропаривание изделий после обжига. Технический результат — вовлечение техногенного сырья в производство строительных

материалов, снижение температуры обжига, повышение прочности, коэффициента конструктивного качества и морозостойкости изделий [40].

Изучены отходы углеобогащения Кузнецкой и Абашевской обогатительных угольных фабрик и хвосты железных руд и возможность изготовления из них методом полусухого прессования фасадной керамич. плитки. Отмечено, что плитка из предлагаемой шихты имеет небольшие усадочные деформации [41].

Установлены особенности образования коагуляционно-конденсационнои и кристаллизационной структур керамической плитки на основе математической и статистической обработки экспериментальных данных. Определены основные технологические параметры образования коагуляционно-конденсационнои и кристаллизационной структор керамической фасадной плитки и кинетика выгорания органических веществ в процессе ее обжига до 1000°С. В результате проведенных комплексных исследований получена керамической фасадной плитка с заданными физико-механическими свойствами на основе вскрышных пород угледобычи с добовкой отходов минераловотного производства. Полученную керамическая плитку можно использовать для облицовки зданий и объектов различного назначения, в том числе гаражей, подземных переходов и т.д [42].

Рассмотрена технология производства керамич. плитки и гранитокерамики. Установлен оптимальный состав смеси для получения гранитокерамики, мас.%: гранитный порошок 40, стеклобой 40 глина 20 с температурой омоноличивания 1050°С. Сделаны вывод, что отходы обработки природного камня в значительном количестве (>50% (мае.)) являются структурообразующим элементом черепка, определяющим его термические и физико-механические свойства; отходы стекольных производств и стеклобоя в значительных количествах (до 40%) изменяют фазовый состав, уменьшая кристаллическую и газовую составляющую, а также химическую и термодинамическую устойчивость системы;

омоноличивание системы происходит за счет спекания глины и размягчения стекла, а также диффузии стекла на границе кристалл—стекло, обеспечивающей получение стеклокристалли-ческой структуры, удовлетворяющей требованиям керамических материалов [43].

Патентуемая керамическая масса для изготовления плитки и панелей содержит глину, дунит, шамот, циркон,фосфорный кислоты при следующем соотношении компонентов, %: глина 30-35, думит 10-15, шамот 33-38, циркон 10-15, хромгнезит 3-4, шлам нейтрализации сточных вод производства фосфорный кислоты. Техническим результатом изобретения является повышение прочности изделий [44].

Патентуемая керамическая масса %: глина 60-63, мел 1-2, плиточный бой 3-5, нефелин 15-20, перлит 5-10, воллостанит 3-5, жидкое стекло 3-5. Техническим результатом изобретения является снижение водопаглощения изделий [45].

Патентуемая масса, включающая глину, плиточный бой, нефелиновый концентрат, трепел, отличается тем, что дополнительно содержит вспученный вермикулит и бокситы при следующем соотношении компонентов, %: глину45-50, плиточный бой 10-15, нефелиновый концентрат 10-15, трепел 5-10, вспученный вермикулит 10-15, бокситы 5-10. Техническим результатом изобретения является повышение водостойкости изделий [46].

Керамическая масса включает, %: 2-30 фосфата или гидрофосфата аммония, натрия или калия или их сочетания, 40-98 отощающих материалов, включающих полевые шпаты, 0—30 пластичных материалов, при условии, что фосфат натрия не является триполифосфатом натрия Техническим результатом изобретения является получение керамических плиток С высокой механической прочностью и улучшенной степенью белизны. Указанная рецептура позволяет осуществлять спекание при более низких температурах и меньшей продолжительности обжига [47].

Патентуемая сырьевая смесь содержит глинистый компонент. нефелиновый шлам и кремнеземистый компонент в виде горелой формовочной земли, при следующем соотношении компонентов. %: глинистый компонент - 45-70: нефелиновый шлам 25-50: горелая формовочная земля - 5. При этом нефелиновый шлам непользуют фракции 400-315 мкм и 80-60 мкм, при соотношении фракций 1:3. Техн. результатом изобретения является повышение прочности и морозостойкости изделий [48].

Рассмотрено влияние на окружающую среду в процессе изготовления керамической плитки на всех стадиях, начиная от добычи глины и кончая изготовлением глазури и глазурованной плитки. Сделан ряд предложений для повышения энергетической эффективности процесса обжига, минимизации выбросов в атмосферу и снижения уровня шума в процессе прессования [49].

Исследовали спекание смесей зола-унос — тальк (0-100%) в присутствии 10% гексаметафосфата натрия. В смесях с высо- ким содержанием золы-уноса присутствие фаз игольчатого мул- лита и ромбоэдрич. фосфата алюминия обусловливают ударную прочность спеченной плитки. Постепенное добавление талька, уменьшение концентрации силлиманита и увеличение концентра- ции кристаллов фосфатов Na—Mg обусловливают наблюдаемое улучшение ударной прочности плиток. С увеличением содержания талька вначале водопоглощение уменьшается, достигает мини- мума при содержании талька 60%, после чего начинает увеличи- ваться. Кажущаяся плотность плиток возрастает с увеличением содержания талька вследствие уплотнения и более высокой плот- ности талька по сравнению с золой-уносом [50]

Сообщается, что наблюдательный совет компании Villeroy & Boch на своем заседании 12 сентября 2005 г. принял решение о выделении сектора по производству керамической облицовочной

плитки в отдельное 100%-ное дочернее предприятие по изгото влению этого вида продукции, что позволит получить существен ные экономические выгоды [51].

"Стройиндустрия" разрабатывается новая технология керамических стеновых материалов, исключающая производственные площади в привычном понимании этого слова. В новой технологии процессы формования, сушки, обжига совмещены в одном агрегате — установке горячего прессования — и по продолжительности занимают от нескольких секунд до нескольких минут (зависит от природных свойств глины и заданных свойств готовых изделий). Это достигается за счет прессования при высоких температурах. Установка горячего прессования совмещает процессы формования, сушки, обжига, что сокращает площади главного производственного корпуса на 75%. Физико-химические особенности предлагаемой технологии состоят в том, что при измельчении сырьевых компонентов природных материалов возрастает удельная поверхность частиц и, следовательно, их химическая активность. Во время нагрева глинистые частицы, теряя физическую и химическую воду, адсорбируют на своей поверхности ионы растворимых солей, что способствует образованию эвтектик. При сближении и прессовании частиц с активной поверхностью происходит их "склеивание", т. е. образуется конгломерат, состоящий из силикатного аморфного вещества и кристаллических включений — кварца полевого шпата, новообразований (муллита, гематита, анортита и т. п.) [52].

Проблема морозостойкости актуальна для всех облицовочных материалов, особенно для керамических глазурованных плиток. Анализируя разрушения керамических плиток, следует обратить внимание на начальные признаки разрушения. В работе представлена новая оценка эксплуатационной морозостойкости по остаточной площади и остаточной массе после моделированных эксплуатационных циклов. Используя новую оценку, можно прогнозировать морозостойкость плиток даже в самых

агрессивных условиях эксплуатации. Как и для других керамических изделий, в аспекте морозостойкости важным показателем является показатель резервности порового пространства. Для оперативного определения морозостойкости следует использовать несколько показателей, многомерно коррелирующих с показателем эксплуатационной морозостойкости [53].

Керамическая масса для изготовления облицовочной плитки изделий хозяйственно-бытового назначения содержит. %: глина 46-54, гранитные отсевы камнедробления 23-27, вспучённый перлит 23-27. Техническим результат изобретения - повышение прочности изделий, полученных из керамической массы [54].

Изобретение относится к составам, используемым в производстве облицовочной плитки, изразцов и других изделий. Техническим результатом изобретения является повышение термостойкости изделий. Масса включает следующие компоненты в мас.%: глина огнеупорная 10-12; бетонит 8-10, каолин 6-8, кварцевый песок 3—5, фарфоровый бой 40-50, глиноземистый цемент 7-11, динас 12-18 [55].

ГЛАВА II. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ, АППАРАТУРА И ОБОРУДОВАНИЕ

2.1. Методы исследования и аппаратура

Научные исследования по диссертационной работе проведены по общей методике физико-химических исследований, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, электронно-зондовый микроанализ, дифференциально-термический анализ, определение воздушной усадки, определение общей и огневой усадки, Определение гранулометрического состава сырьевых материалов. определение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), определение предела прочности при сжатии, определение предела прочности при изгибе, определение водопоглощения.

Рентгенофазовый анализ. Диагностику наличия и состава кристаллов производили с помощью дифрактометра ДРОН-3. Использовали медное (Cu, K_α) излучение. Анализировались порошки стекол (для проверки того, являются ли наблюдаемые неоднородности каплями или кристаллическими включениями) и закристаллизованных стекол. При идентификации фаз использовали таблицы, составленные Михеевым , американскую картотеку и базу данных для минералов [56].

Электронная микроскопия. Электронно-микроскопической съемке обычно подвергают объекты, содержащие кристаллические или ликвационные включения размером менее 1 мкм [57]. Электронные снимки получены на электронном микроскопе ЭМБ-100БР методом одноступенчатых угольно-серебрянных реплик.

Электронно-зондовый микроанализ осуществлен на электронно-зондовом микроанализаторе JXA 8800R “Superprobe” (JEOL, Япония). полированных шлифах. JEOL JXA 8800R “Superprobe” - прибор нового поколения, сочетающий в себе возможности двух приборов:

рентгеновского микроанализатора с электронным зондом и сканирующего электронного микроскопа. С помощью рентгеновских спектрометров осуществляется количественный и качественный анализ элементного состава минералов, а также картирование распределения элементов на площади образца с высоким пространственным разрешением (до 0,02 мкм). Позволяет определять содержание более 70 элементов (от бора до урана) в диапазоне концентраций от 0,005 до 100 масс. % в микроучастках размером до 1 микрона. Одновременно позволяет получать высококачественные изображения поверхности во вторичных, отраженных и поглощенных электронах в диапазоне увеличений от 40 до 25000^{x} для изучения тонких особенностей морфологии и структуры минералов. Разрешение прибора 3-5 нм.

Условия съемки: V = 20 kV, I = 10 mA.

Механическая прочность определялась в соответствии с ГОСТ 473.6-81 и ГОСТ 473.8-81.

Определение химической устойчивости по отношению к 1N HCl, 1N NaOH и к воде осуществлялось в соответствии с требованиями ГОСТ 10134.1–82 – 10134.3–82; ГОСТ 473.1–81 – 473.3–81.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) и дифференциально-термогравиметрические (ДТГ) исследования проводились на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Я. Эрдей в интервале температур 25 - 900°С со скоростью нагрева 10 град/мин. В качестве эталона использовался прокаленный глинозем марки ч.д.а. В результате экспериментов получали записи температурной кривой, кривой изменения массы и соответствующих дифференциальных кривых ДТА и ДТГ.

При обработке результатов эксперимента горизонтальную ось градуировали по температуре, пользуясь записанной линейной зависимостью Т (Т). Затем по положению пика эндотермического процесса находили температурный интервал, в котором происходило плавление кристаллической фазы. Экзотермический процесс связывали с окислением.

Определение точной величины теплового эффекта процесса по кривой ДТА было затруднено из-за влияния различных побочных факторов на ход кривой. Поэтому метод оказывался удобным для сравнения различных образцов керамики на качественном уровне.

Определение воздушной усадки. В процессе сушки керамических материалов их объем сокращается, т.е. происходит усадка. Величина воздушной усадки прямо пропорциональна пластичности, и по ее значениям косвенно можно судить о сушильных свойствах керамической массы. Чем больше величина усадки, тем чувствительнее масса к сушке. Определение воздушной усадки также необходимо для расчетов размеров форм в заводской технологии.

Воздушную (линейную) усадку определяли по изменениям линейных размеров образцов после сушки. Определение усадки производили на плиточках размером 50х50х5 мм. Для производства замера на отформованных образцах по двум диагоналям наносились метки через 50 мм.

Вычисление линейной усадки $l_в$ производилось по формуле

$$l_B = \frac{d_1 - d_2}{d_1} * 100\% \qquad (2.1)$$

где:

d_1 – расстояние между метками на отформованных образцах, мм;

d_2 – расстояние между метками на образцах после сушки, мм

Обожженные образцы подвергались следующим испытаниям: определению огневой и общей усадки, водопоглощения, интервала спекания, термического коэффициента линейного расширения и т. д.

Определение общей и огневой усадки. Общую и огневую усадки определяли по изменениям линейных размеров образцов после обжига на тех же, что и для воздушной усадки плиточках размером 50х50х5 мм с усадочными метками по диагоналям образца. Общую и огневую усадки рассчитывали по формулам:

$$l_{общ} = \frac{d_1 - d_3}{d_1} * 100\% \qquad (2.2)$$

$$l_{оги} = \frac{d_2 - d_3}{d_2} * 100\% \qquad (2.3)$$

где:

d_1 – расстояние между метками на отформованных образцах, мм;

d_2 – расстояние между метками на образцах после сушки, мм;

d_3 – расстояние между метками на образцах после обжига, мм.

Определение гранулометрического состава сырьевых материалов. Глинистые породы, а также измельченные другие керамические сырьевые материалы и массы состоят из отдельных составных частей различной величины, формы и состава.

Подавляющее большинство минеральных сырьевых материалов обычно являются полидисперсными. Характеристику, выражающую зависимость количества частиц от их размера, называют гранулометрическим или зерновым составом материала. Основная задача анализа – определение количественного содержания частиц разных размеров в процентах от веса исследуемой пробы, что характеризует гранулометрический (зерновой) состав глинистой или другой используемой породы.

Например, от гранулометрического состава зависят такие важные характеристики свойств глинистого сырья, как пластичность, сопротивление сдвигу, усадка, набухание и т.д. Методы анализа гранулометрического состава основаны на различных принципах: определения размеров зерен под микроскопом, разделения на ситах, набухания, оседания, в спокойной и движущейся воде под действием силы тяжести или центробежной силы.

Наиболее простым и широко используемым методом определения гранулометрического состава является ситовый анализ, где используется

набор сит с разными диаметрами отверстий. Принцип этого метода состоит в нахождении количества материала, задерживаемого ситами с отверстиями известного различного размера. Международной системы сит не существует, поэтому в разных странах имеются свои наборы сит.

Образцы керамических материалов, обожженые при различных температурах обжига как правило, подвергаются ряду испытаний. Нами все испытания проводились в лабораторных условиях согласно ГОСТ 27180-86 (СТ СЭВ 4870-84).

2.2. Физико-химические процессы при спекании керамических масс

Определение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР). В процессе обжига в результате физико-химических процессов глины претерпевают различные объемные и линейные изменения (усадку, расширение). Определение предназначено для подбора масс и глазурей при изменении технологических параметров. Образец высушивали в течение 1 ч при температуре 105-110 ^{o}C, после чего помещали в эксикатор для остывания до температуры помещения. После этого штангенциркулем измеряли длину образца. Изучение теплового изменения образцов из глин производили на кварцевом дилатометре. В основу работы положена большая разница расширения керамического черепка и плавленого кварца (коэффициент расширения кварца в 10 раз меньше коэффициента расширения керамического черепка). Образец помещали в кварцевый дилатометр и нагревали со скоростью подъема температуры 5 ^{o}C в минуту до 600 ^{o}C. Изменения длины образца записывали с погрешностью не более 0,001 мм.

Температурный коэффициент линейного расширения α вычисляли по формуле:

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \times \frac{\Delta l}{\Delta t} + \alpha' \qquad (2.4)$$

где: ι_o – исходная длина образца, мм;

$\Delta\iota$ – изменение длины образца, мм;

Δt – интервал температур, С

α ' – поправка на расширение кварцевого стекла трубки дилатометра в интервале от комнатной температуры до 600 ^oC .

Результат расчета для образцов округляли до $0{,}1 \cdot 10^{-6}\ ^oC$.

Температурный коэффициент линейного расширения вычисляли как среднее арифметическое результатов двух испытаний.

Способность материалов сопротивляться разрушающему действию напряжений, возникающих под влиянием внешних сил, определяет их прочность. Пределы прочности при сжатии и изгибе являются одними из основных технических характеристик обожженных керамических материалов.

Определение предела прочности при сжатии. Предел прочности при сжатии образцов определяли на гидравлических прессах мощностью 5-10 т. Величину предела прочности при сжатии определяли по формуле:

$$\sigma_{сж} = \frac{P}{F_{обр}} = \frac{F_{пор}}{F_{обр}}, \quad МПа \qquad (2.5)$$

где : P - разрушающая сила, МПа;

$F_{пор}$ - площадь поршня пресса, $см^2$;

$F_{обр-}$ - первоначальная площадь образца, воспринимающая нагрузку, $см^2$;

Предел прочности образцов принимают как среднее арифметическое значение результатов испытаний трех кубиков на каждую температуру обжига.

Определение предела прочности при изгибе. Предел прочности образцов при изгибе измеряли на приборе Михаэлиса. Высушенный (обожженный) образец устанавливали на две опоры лицевой поверхностью вверх и в середине образца прикладывали нагрузку.

Нагружение испытуемого образца производили равномерно, без толчков до разрушения.

Нагрузку, зафиксированную при разрушении с погрешностью ± 2%, принимали для расчета предела прочности при изгибе.

Величину предела прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ в МПа определяли по формуле

$$\sigma_{изг} = \frac{3Pl}{2bh^2} \qquad (2.6)$$

где P - нагрузка в момент разрушения образца, кг;

l - растояние между опорами, см;

b - ширина образца, см;

h - наименьшая толщина образца без рифлений в месте излома, см.

Предел прочности при изгибе вычисляли как среднее арифметическое результатов испытаний трех образцов.

Определение водопоглощения. Водопоглощение обожженных образцов может служить как самостоятельной характеристикой керамического черепка, определяющей его пористость, прочность, так и величиной для изучения процесса спекания масс. Водопоглощение (в %) изделий характеризуется отношением веса воды, поглощенной в установленный срок при атмосферном давлении, к весу того же обожженного образца до насыщения водой. Испытание проводят на плиточках размером 50х50х5мм, обожженных при заданной температуре.

Образцы высушивали до постоянной массы при температуре 110±5^{o}C, охлаждали и взвешивали с погрешностью не более 0,01г. Образцы помещали в сетчатую подставку так, чтобы они не соприкасались друг с другом. Подставку с образцами помещали в сосуд и заливали водой выше уровня образцов. Воду в сосуде доводили до слабого кипения и кипятили в течение 1 часа. В процессе кипячения воду доливали, чтобы

образцы были всегда покрыты водой. Затем образцы оставляли в воде для охлаждения, после чего их вынимали из воды, вытирали мягкой тканью и взвешивали с погрешностью не более 0,01 г.

Водопоглощение W в процентах (по весу) вычисляли по формуле

$$W = \frac{m_1 - m}{m} \times 100\% \qquad (2.7)$$

где m_1 - масса образца после кипячения, г;

m - масса высушенного образца, г.

Результат расчета водопоглощения округлялся до первой значащей цифры после запятой. За результат принималось среднее арифметическое значение результатов испытаний трех отдельных образцов.

Исследование фазового состава проводили с помощью рентгенофазового анализа. Для съемки дифрактограмм пробу предварительно измелчали до размеров частиц 20 мкм. Препарат готовили на стеклянном диске диаметром 20 мм. Ионизационные рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-2, излучение Си а, скорость вращения счетчика 2 градуса в минуту. Для расшифровки рентгенограмм использовали таблицы межплоскостных расстояний Толкачева [56] и Гиллера [57]. Идентификацию полученных рентгенограмм производили с помощью рентгенографической американской картотеки [58], справочника Миркина [59] и Михеева [60]. Температурный коэффициент *линейного* расширения измеряли дилатометрическим методом в интервале температур 20-600"Г па юшрцоиом дилатометре ДКВ-4. Образцы перед испытаниями сошлифовьшшиь до рмчмороп 5х5х50 мм.

Электронно-микроскопический анализ осуществлен на электронном микроскопе ЭМБ-ЮОБР методом одноступенчатых угольно-серебряных и угольно-платиновых реплик. Предельное разрешение 0,7 нм.

Физико-химические свойства образцов. Механическая прочность определялась в соответствии с ГОСТ 473.6-81 и ГОСТ 473.8-81.

Температурный коэффициент линейного расширения определяли в соответствии *с* требованиями ГОСТ 10978-83.

Плотность керамики определялась по ГОСТ 9553-74.

Определение химической устойчивости синтезированных веществ по отношению к Ш НС1, Ш №ОН и к воде осуществлялось в соответствии с требованиями ГОСТ 10134.1-82 - 10134.3-82; ГОСТ473.1-81 -473.3

Глава III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Исследование структуры и свойств шлака Бекобадского металлургического комбината.

В процессе доменной плавки железных руд с коксом и флюсами многие сопутствующие элементы переходят в чугун, а при получении стали — окисляются и переходят в сталеплавильные шлаки, из которых извлекаются ванадий, титан, ниобий и другие ценные минералы. Некоторые железные руды содержат в своем составе редкие элементы; они при доменной плавке переходят в шлаки, из которых частично могут извлекаться.

По химическому составу доменные шлаки делятся на основные, нейтральные и кислые. Основные шлаки отличаются высоким содержанием оксида кальция (46-50%) и сравнительно невысоким - глинозема (до 10%), а кислые - сравнительно низким - оксида кальция (35—42%) и более высоким — глинозема (до 15%).

Шлак Бекабадского металлургического комбината представляет собой порошковую массу серого цвета с неоднородным гранулометрическим и химическим составом(%): Fe_2O_3 17,4-17,5; FeO 7.4-9.8; MnO 10,2- 7,9; CaO 22-26; SiO_2 28-24; $A1_2O_3$ 5,8-7; P_2O_5 0,2-0,13; MgO 10,7-7,61; F_2 1,6-1,5; SO_3 0,2-0,26; Ппп 5,1-2,8.

Содержание оксидов кремния, кальция и железа в шлаке достигает 60 -70%,что позволяет использовать его в качестве основного компонента для получения стеклокерамических материалов. Наличие в шлаке фторид и фосфат ионов дает возможность отказаться от дополнительного введения катализаторов, что сокращает расходы на сырьё.

Для изучения фазовых изменений и фазовой структуры шлака его образцы подвергли анализу ДТА и рентгенофазовому анализу.

Исходный материал измельчили в агатовой ступке до тонкодисперсного состояния, после чего часть шлака подверглась анализу ДТА на дериватографе с начальной температуры 20^{o}C до максимальной температуры 1000^{o}C со скоростью подъёма температуры 20^{o}C в минуту.

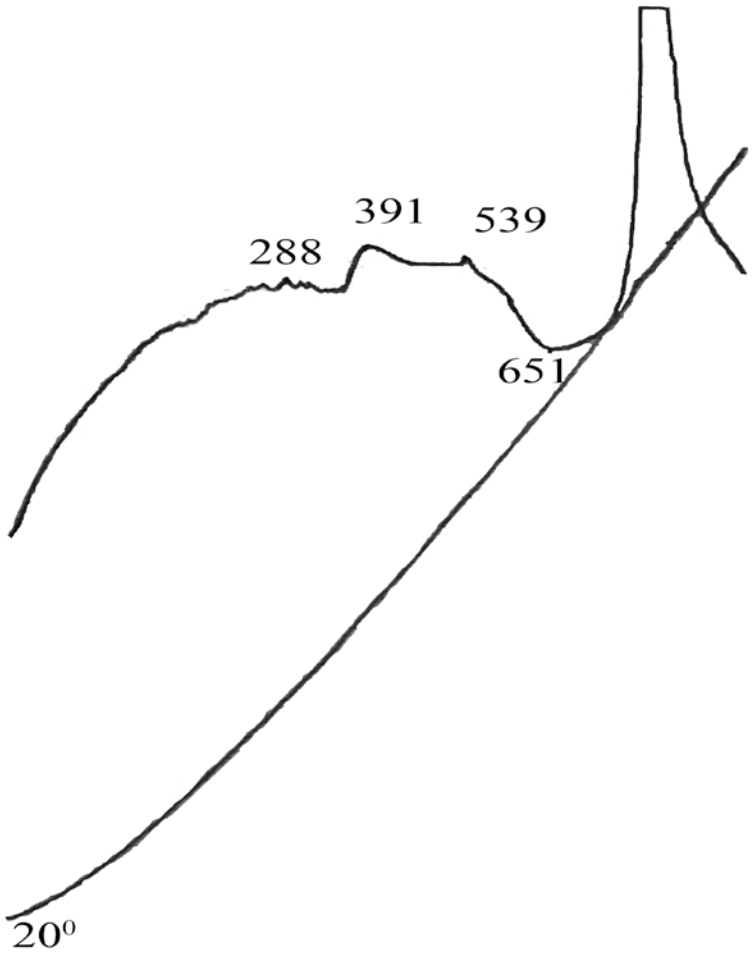


Рис. 1.

На дериватограмме (рис.1) отмечено наличие трех экзо - эффектов и одного эндоэффекта, свидетельствующих о процессах выделения и роста кристаллических фаз.

Из полученной однородной массы полусухим способом отформовали образцы в виде таблеток, которые далее подверглись термообработке. Термообработка проводилась в силлитовых электрических печах при температуре 700, 800, 900, 1000^{o}C до температуры плавления. При температуре 1100^{o}C наблюдалась потеря формы образца и появление

жидкой фазы. Для выявления изменений фазового состава, связанной с термообработкой образцы были подвергнуты рентгенофазовому анализу.

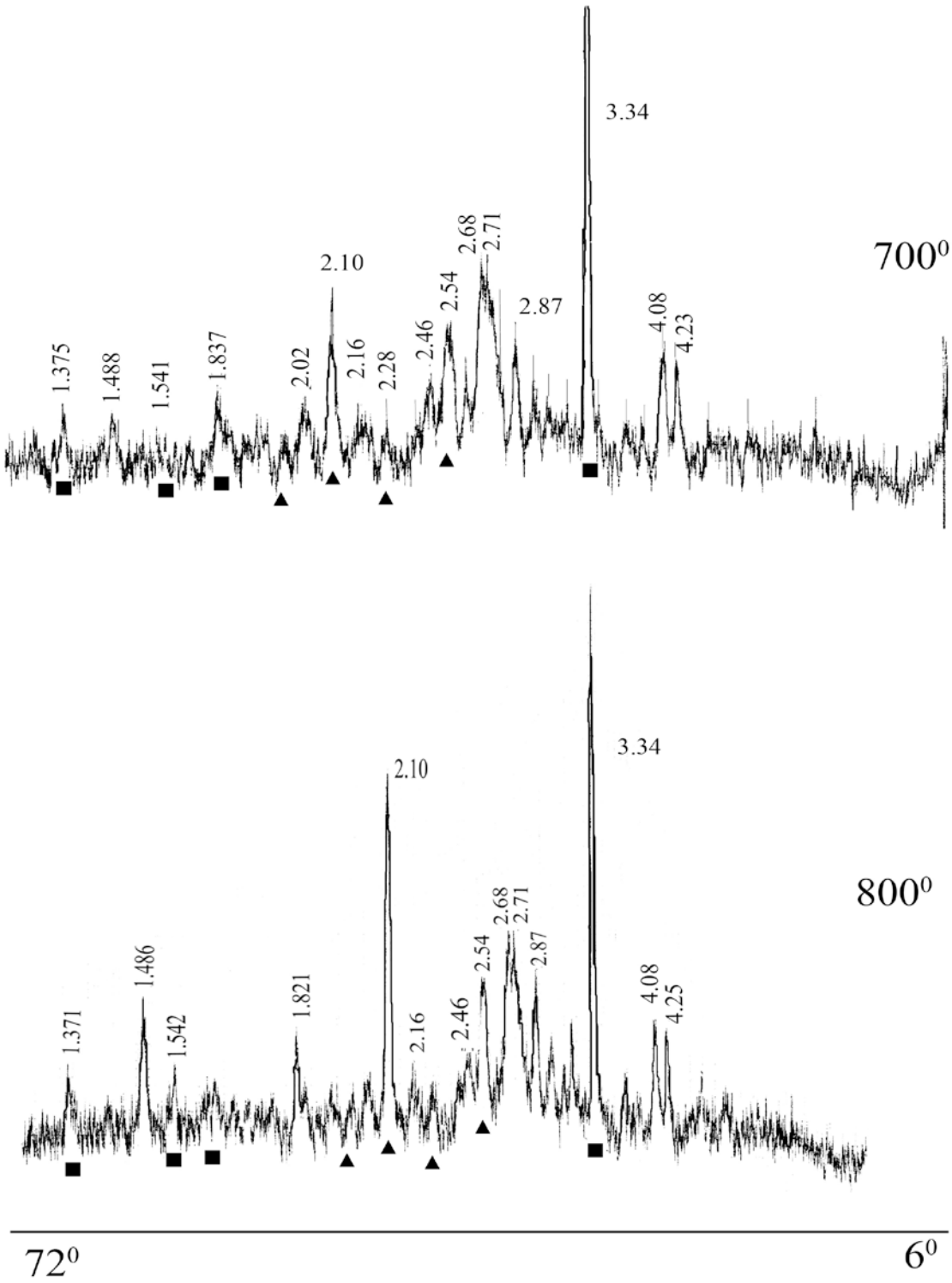


Рис. 2. Дифрактограммы шлака термообработанного при температуре 700 и 800^{0}С. ■ – Кварц ▲ - Магнетит

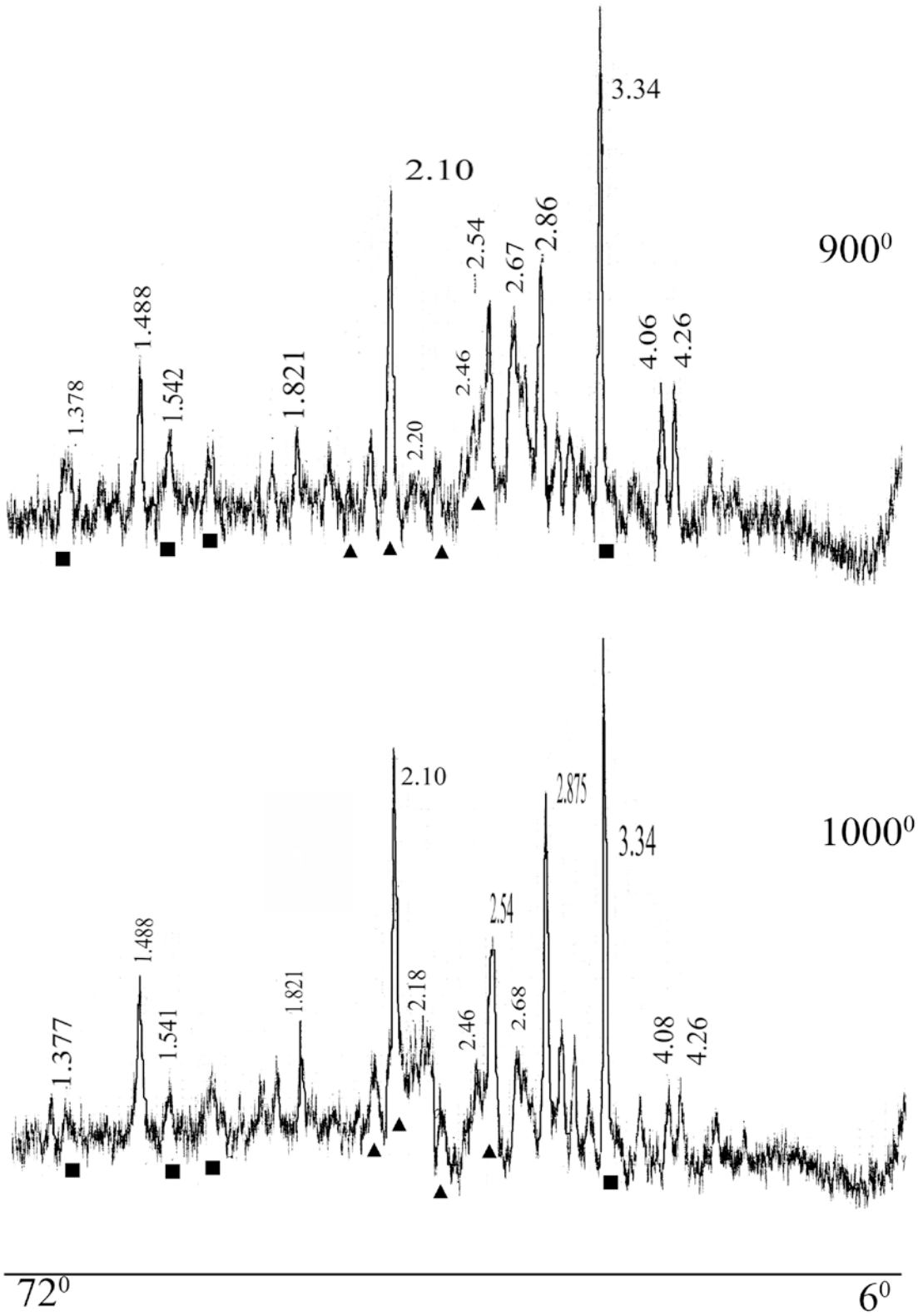


Рис. 3. Дифрактограммы шлака термообработанного при температуре 900 и 1000^{0}С. ■ – Кварц ▲-Магнетит

Анализ полученных дифрактограмм выявил наличие кристаллических фаз кварца (3,34; 1.837; 1.541; 1.377; Å) и магнетита (2.54; 2,28; 2,10; 1,988 Å).

Согласно химическому составу, относительно невысокой температуре плавления и кристаллизационной способности шлака, данный шлак пригоден для получения строительных материалов.

3.2. Разработка керамических масс для половой плитки

Проблема повышения эффективности производства, улучшения качества продукции, снижение удельных норм расхода топливно-энергетических ресурсов приобретает в настоящее время исключительно актуальное значение. Эти задачи могут быть в значительно мере решены путем внедрения современных безотходных и энергосберегающих технологий, а также рационального использования местных сырьевых ресурсов.

Несмотря на значительное увеличение выпуска строительных материалов, потребности народного хозяйства в этих изделиях еще полностью не удовлетворяются, как по качеству, количеству, так и по ассортименту.

В связи с этим разработка составов масс велась в направлении использования местных сырьевых материалов химические составы которые приведены в Табл. 3.1.1

Таблица 3.1.1

Химические составы сырьевых материалов

Наименование сырьевого материала	Массовое количество оксидов, %								
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Fe_2O_3	FeO	п.п.п
Лёсс	51,6	1,76	11,48	2,9	2,14	1,96	2,20	1,44	12,95
Втор.Каолин	67,49	21,36	0,28	0,22	1,07	0,75	0,75	0,43	7,51
Шлак	28-24	5,8-7	22-26	10,7-7,61	-	-	17.4-17.5	7.4-9.8	5.1-2.8

Минералогический состав опытных керамических масс приведен в табл. 3.1.2.

Таблица 3.1.2

Состав опытных керамических масс

№	Состав, вес. %		
	Лёсс	Серый каолин	Шлак
1	80	10	10
2	70	10	20
3	70	20	10
4	60	10	30
5	60	20	20
6	60	30	10
7	50	10	40
8	50	20	30
9	50	30	20
10	50	40	10
11	40	10	50
12	40	20	40
13	40	30	30
14	40	40	20
15	40	50	10
16	30	10	60
17	30	20	50
18	30	30	40
19	30	40	30
20	30	50	20
21	30	60	10
22	20	10	70
23	20	20	60
24	20	30	50
25	20	40	40
26	20	50	30
27	20	60	20
28	20	70	10
29	10	10	80

30	10	20	70
31	10	30	60
32	10	40	50
33	10	50	40
34	10	60	30
35	10	70	20
36	10	80	10

Были приготовлены 36 опытных масс в лабораторных условиях. Обезвоживание шликерных масс при этом осуществлялось в лабораторной сушилке.

Приготовления керамической массы осуществлялось в шаровой мельнице до остатка 3-4% на сите № 006, влажность шликера составила 45-48%. Глинистые породы, а также измельченные другие керамические сырьевые материалы и массы состоят из отдельных составных частей различной величины, формы и состава.

Подавляющее большинство минеральных сырьевых материалов обычно являются полидисперсными. Характеристику, выражающую зависимость количества частиц от их размера, называют гранулометрическим или зерновым составом материала. Основная задача анализа – определение количественного содержания частиц разных размеров в процентах от веса исследуемой пробы, что характеризует гранулометрический (зерновой) состав глинистой или другой используемой породы.

Например, от гранулометрического состава зависят такие важные характеристики свойств глинистого сырья, как пластичность, сопротивление сдвигу, усадка, набухание и т.д. Методы анализа гранулометрического состава основаны на различных принципах: определения размеров зерен под микроскопом, разделения на ситах, набухания, оседания, в спокойной и движущейся воде под действием силы тяжести или центробежной силы.

Наиболее простым и широко используемым методом определения гранулометрического состава является ситовый анализ, где используется набор сит с разными диаметрами отверстий. Нами для приготовления пресспорошка в лабораторных условиях были использованном номера ситы:№1, №0,5, №0,25.

После обезвоживание масс был приготовлен пресс порошок, который имел влажность 6-7%.

Параметры порошка из опытных керамических масс приведена в табл.3.1.3.

Влажность пресспорожка составило от 7,4 до 8,2 % Насыпной вес пресс порошка до 1,1 г/см^3 .

Таблица 3.1.3

Параметры порошка опытных керамических масс

Индекс массы	Влажность пресс порошка, %	Насыпной вес пресс порошка, г/см^3	Грансостав порошка, %				
			Более 2мм	2-1мм	1-0,5мм	0,5-0,25 мм	Менее 0,25мм
1	7,8	1,0	0,6	22	22,9	16,8	37,7
2	7,9	0,96	2,3	22,9	22,8	19,6	32,4
3	7,5	0,98	0,8	22	22,7	16,8	37,7
4	7.4	0,97	2,0	22,7	22,8	19,8	32,7
5	8,0	1,1	1,0	28,3	23,1	16,4	32,2
6	7,8	1,0	1,7	22	26,2	17,6	32,5
7	7,8	1,0	0,7	22	22,8	16,8	37,7
8	7,7	0,97	2,1	22,9	22,8	19,6	32,6
9	7,5	0,96	0,9	21,9	23,7	16,8	36,7
10	8,0	0,97	2,0	23,7	22,8	18,7	32,6
11	8,1	1,1	1,3	28,3	23,1	16,4	32,2

12	7,4	1,0	1,7	22	26,2	17,6	32,5
13	8,2	1,1	0,6	23	21,8	16,8	37,8
14	7,7	0,99	2	22,9	22,8	19,9	32,4
15	7,5	0,96	0,8	26	23,7	17,8	37,7
16	7,8	1,0	0,6	22	22,9	16,8	37,7
17	7,9	0,96	2,3	22,9	22,8	19,6	32,4
18	7,5	0,98	0,8	22	22,7	16,8	37,7
19	7.4	0,97	2,0	22,7	22,8	19,8	32,7
20	8,0	1,1	1,0	28,3	23,1	16,4	32,2
21	7,8	1,0	1,7	22	26,2	17,6	32,5
22	7,8	1,0	0,7	22	22,8	16,8	37,7
23	7,7	0,97	2,1	22,9	22,8	19,6	32,6
24	7,5	0,96	0,9	21,9	23,7	16,8	36,7
25	8,0	0,97	2,0	23,7	22,8	18,7	32,6
26	8,1	1,1	1,3	28,3	23,1	16,4	32,2
27	7,4	1,0	1,7	22	26,2	17,6	32,5
28	8,2	1,1	0,6	23	21,8	16,8	37,8
29	7,7	0,99	2	22,9	22,8	19,9	32,4
30	7,5	0,96	0,8	26	23,7	17,8	37,7
31	7,8	1,0	0,6	22	22,9	16,8	37,7
32	7,9	0,96	2,3	22,9	22,8	19,6	32,4
33	7,5	0,98	0,8	22	22,7	16,8	37,7
34	7.4	0,97	2,0	22,7	22,8	19,8	32,7
35	8,0	1,1	1,0	28,3	23,1	16,4	32,2
36	7,8	1,0	1,7	22	26,2	17,6	32,5

Затем полученных пресс порошков прессовали керамические образцы размером 40х40 мм и толщиной 6 мм.

Сушка отпрессованных керамических образцов осуществлялось в сушилке при температуре 100-120^{o}C в течение 20 мин. Результаты приведены в табл. 3.1.4.

Плитки, отпрессованные из массы №2, №11 имели пониженную механическую прочность и термостойкость

Таблица 3.1.4.

Механическая прочность плиток

Индекс массы	Давление прессования по манометру, атм.	Предел прочности при изгибе, кг/см^2	
		После прессования	После сушки
1	115	6,5	16,6
2	100	4,4	6,0
3	100	7,0	14,5
4	115	6,9	14,3
5	100	7,1	14,2
6	100	7,0	11,2
7	115	4,5	6,6
8	115	4,4	6,4
9	115	7,0	14,4
10	115	6,9	14,3
11	100	7,1	14,2
12	100	7,0	11,2
13	100	7,0	14,2
14	115	6,8	15,0
15	115	7,1	6,0
16	115	6,5	16,6
17	100	4,4	6,0
18	100	7,0	14,5

19	115	6,9	14,3
20	100	7,1	14,2
21	100	7,0	11,2
22	115	4,5	6,6
23	115	4,4	6,4
24	115	7,0	14,4
25	115	6,9	14,3
26	100	7,1	14,2
27	100	7,0	11,2
28	100	7,0	14,2
29	115	6,8	15,0
30	115	7,1	6,0
31	115	6,5	16,6
32	100	4,4	6,0
33	100	7,0	14,5
34	115	6,9	14,3
35	100	7,1	14,2
36	100	7,0	11,2

Из приведенной табл. 3,2,4 видно, что самые хорошие результаты с высокой механической прочностью имеют образцы №28-16,6 кг/см^2, №35-14,2 кг/см^2, №36- 15 кг/см^2

Обжиг керамических образцов осуществляли в силитовой печи. Температура обжига составила 1100-1180 ^{o}C

3.3 Изучение физико-химических свойств половых плиток и выбор оптимальных составов

Результаты по спеканию экспериментальных керамических масс приведена в табл. 3.3.1

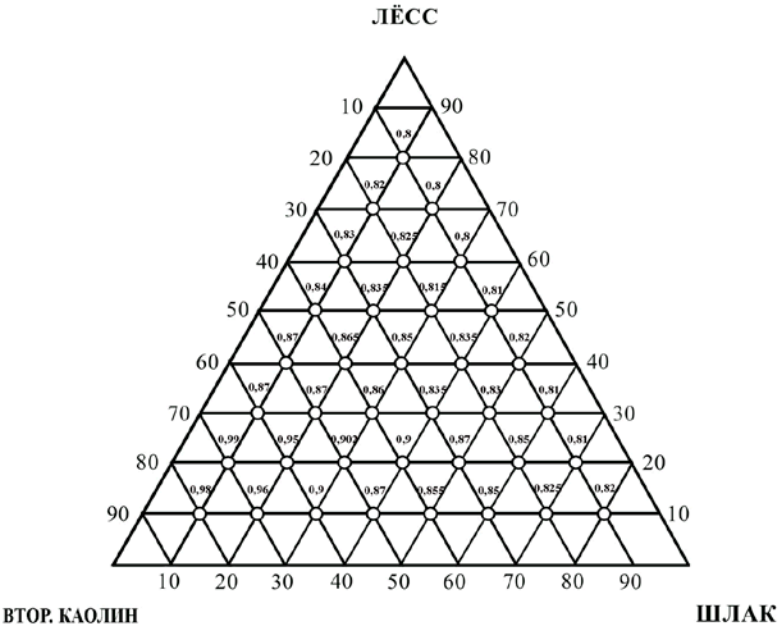
Таблица 3.3.1

Физико-механические показатели обожженных при 900 °С образцов плиточныхсх масс из композиции

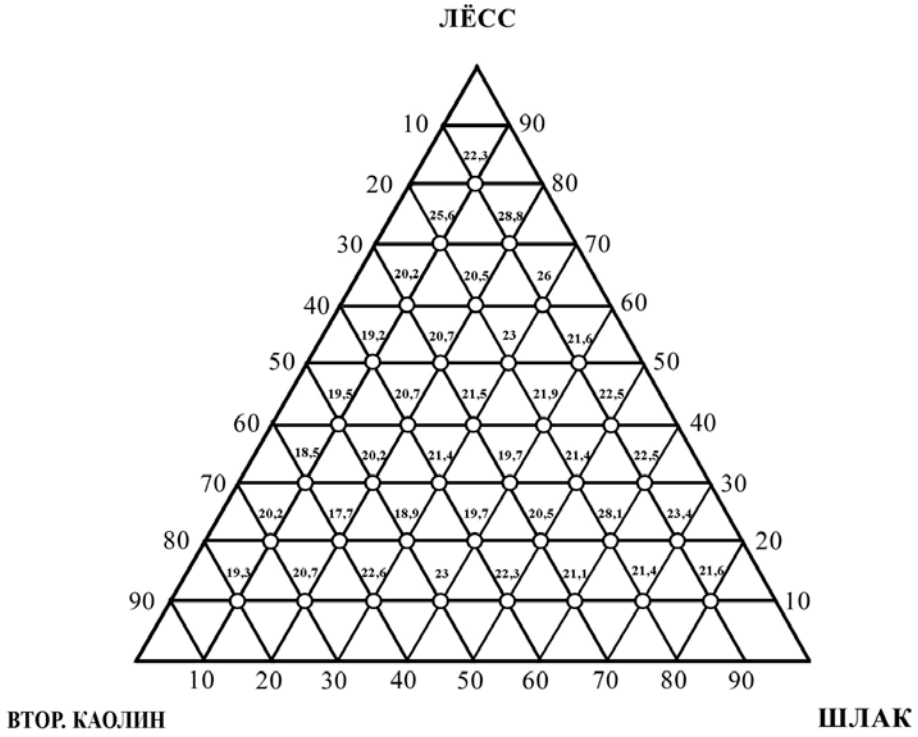
№	Состав, вес. %			Общая усадка, %	Водопо-глоще-ние, %
	Лёсс	Серый каолин	Шлак		
1	80	10	10	0,8	22,3
2	70	10	20	0,8	28,8
3	70	20	10	0,82	25,6
4	60	10	30	0,8	26
5	60	20	20	0,825	20,5
6	60	30	10	0,83	20,2
7	50	10	40	0,81	21,6
8	50	20	30	0,815	23
9	50	30	20	0,835	20,7
10	50	40	10	0,84	19,2
11	40	10	50	0,82	22,5
12	40	20	40	0,835	21,9
13	40	30	30	0,85	21,5
14	40	40	20	0,865	20,7
15	40	50	10	0,87	19,5
16	30	10	60	0,81	22,5
17	30	20	50	0,83	21,4
18	30	30	40	0,835	19,7
19	30	40	30	0,86	21,4
20	30	50	20	0,87	20,2
21	30	60	10	0,87	18,5
22	20	10	70	0,81	23,4
23	20	20	60	0,85	28,1
24	20	30	50	0,87	20,5
25	20	40	40	0,9	19,7
26	20	50	30	0,902	18,9
27	20	60	20	0,95	17,7

28	20	70	10	0,99	20,2
29	10	10	80	0,82	21,6
30	10	20	70	0,825	21,4
31	10	30	60	0,85	21,1
32	10	40	50	0,855	22,3
33	10	50	40	0,87	23
34	10	60	30	0,9	22,6
35	10	70	20	0,96	20,7
36	10	80	10	0,98	19,3

Усатка при температуре, 900ºС



Водопоглашения при температуре, 900 ºС



Как видно из таблицы 3.3.1 физико-механические показатели обожженных при 900 ^{o}C образцов плиточных масс имеют усадку от 0,8-1,0%; водопоглащение от 17,7- 22,5 %; Самые высокий физико-технический показатели имеют составы №27- общая усадка 0,95 %, водопоглощение- 17,7 %, №26- общая усадка 0,95 %, водопоглощение- 18,9 %, №21- общая усадка 0,87 %, водопоглощение- 18,5 %.

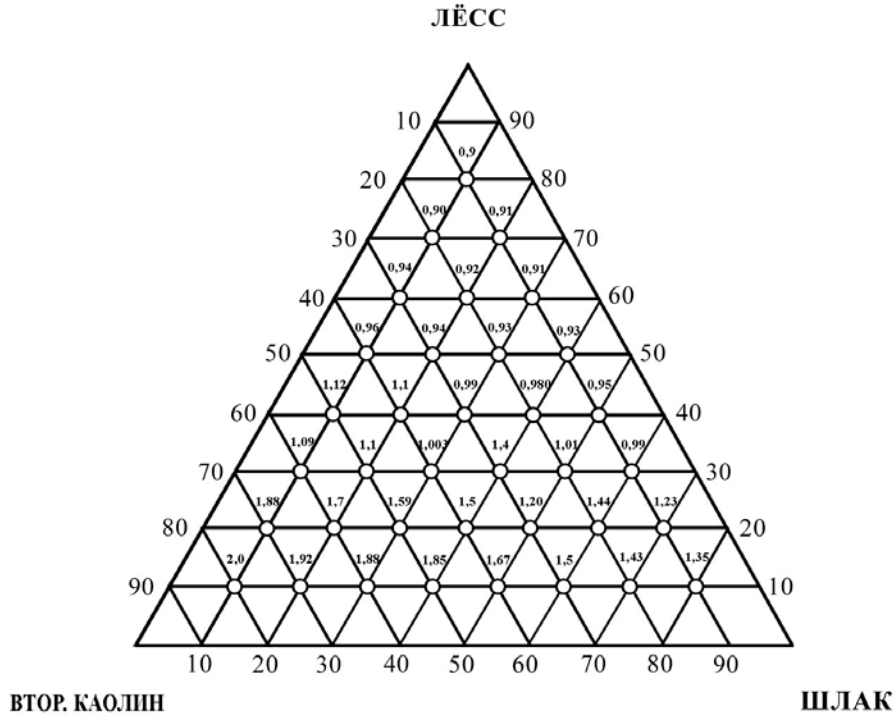
Физико-механические показатели обожженных при 1000 ^{o}C образцов плиточных масс из композиции Табл. 3.3.2

Таблица 3.3.2

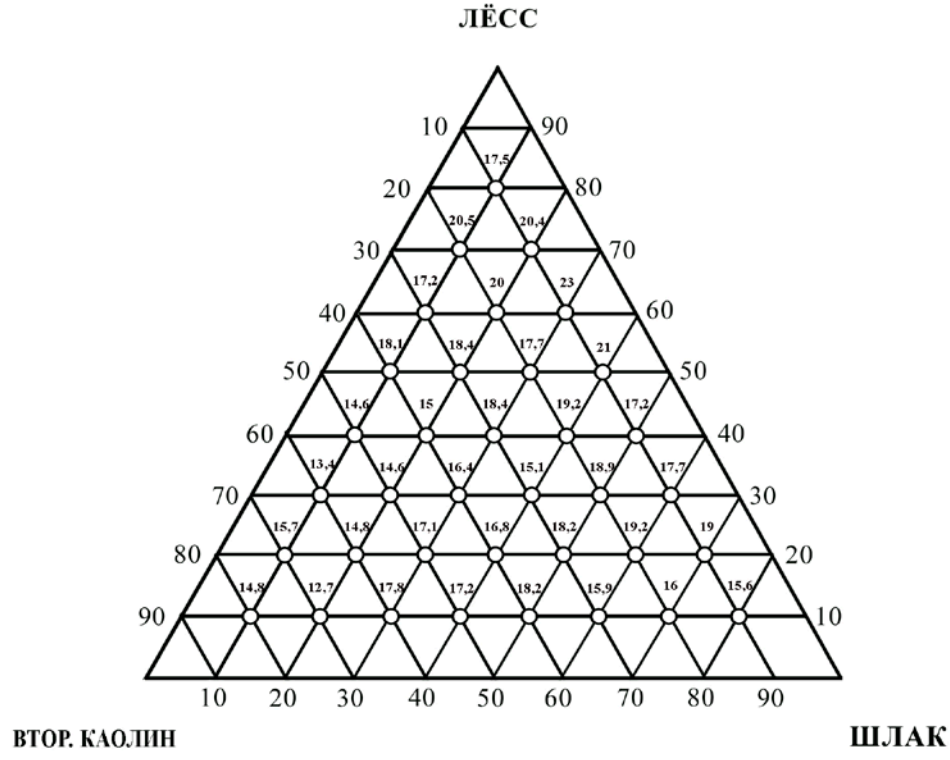
№	Состав, вес. %			Общая усадка, %	Водопо-глоще-ние, %
	Лёсс	Серый каолин	Шлак		
1	80	10	10	0,9	17,5
2	70	10	20	0,91	20,4
3	70	20	10	0,90	20,5
4	60	10	30	0,9125	23
5	60	20	20	0,92	20
6	60	30	10	0,94	17,2
7	50	10	40	0,93	21
8	50	20	30	0,935	17,7
9	50	30	20	0,940	18,4
10	50	40	10	0,96	18,1
11	40	10	50	0,95	17,2
12	40	20	40	0,980	19,2
13	40	30	30	0,99	18,4
14	40	40	20	1,1	15
15	40	50	10	1,12	14,6
16	30	10	60	0,99	17,7
17	30	20	50	1,01	18,9
18	30	30	40	1,4	15,1
19	30	40	30	1,003	16,4
20	30	50	20	1,1	14,6
21	30	60	10	1,09	13,4
22	20	10	70	1,23	19
23	20	20	60	1,44	19,2
24	20	30	50	1,20	18,2

25	20	40	40	1,5	16,8
26	20	50	30	1,59	17,1
27	20	60	20	1,7	14,8
28	20	70	10	1,88	15,7
29	10	10	80	1,35	15,6
30	10	20	70	1,43	16
31	10	30	60	1,5	15,9
32	10	40	50	1,67	18,2
33	10	50	40	1,85	17,2
34	10	60	30	1,88	17,8
35	10	70	20	1,92	12,7
36	10	80	10	2,0	14,8

Усатка при температуре, 1000ºС



Водопоглашения при температуре, 1000 ºС



Как видно из таблицы 3.3.2 физико-механические показатели обожженных при 1000 ^{o}C образцов плиточных масс имеют усадку от 0,9-2,0%; водопоглащение от 13,4- 18,9 %; Самые высокий физико-технический показатели имеют составы №15- общая усадка 1,12 %, водопоглощение- 14,6 %, №20- общая усадка 1,1 %, водопоглощение- 14,6 %, №21- общая усадка 1,09 %, водопоглощение- 13,4 %.

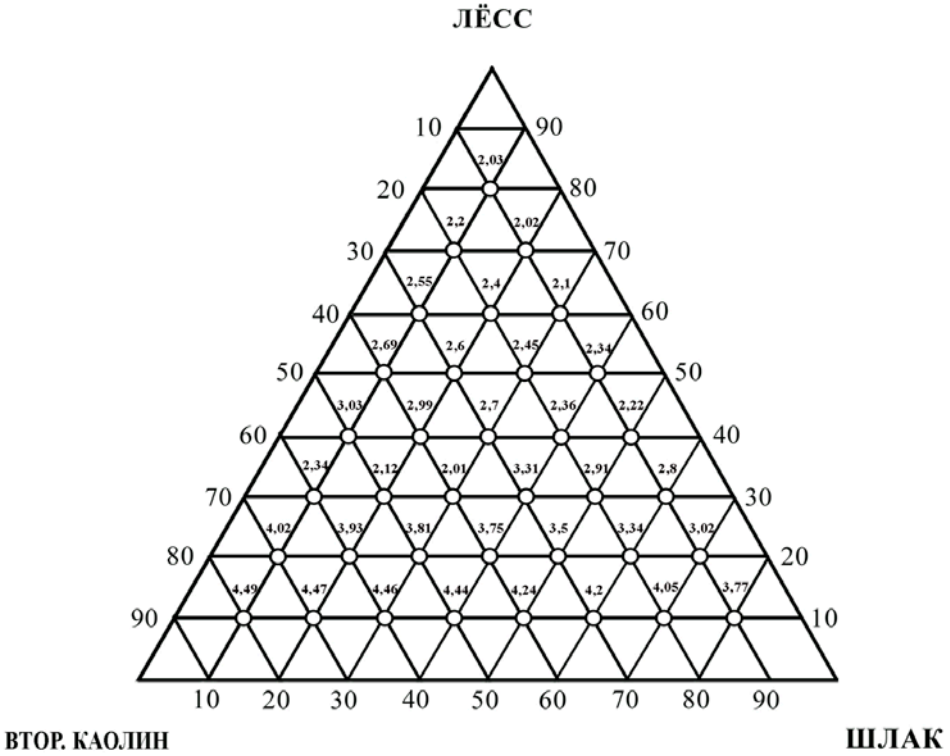
Физико-механические показатели обожженных при 1100 ^{o} C образцов плиточных масс из композиции Табл 3.3.3

Таблица 3.3.3

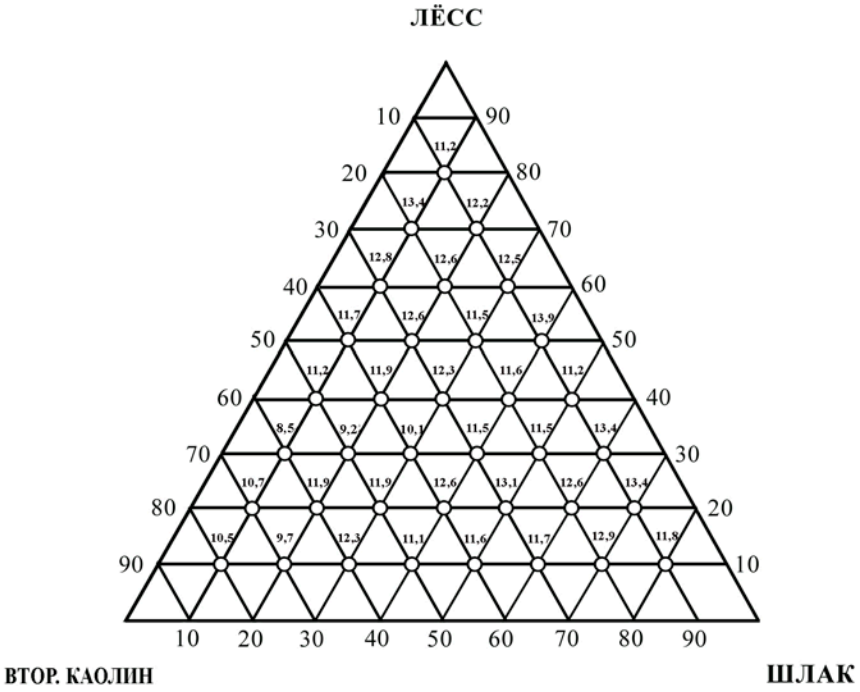
№	Состав, вес. %			Общая усадка, %	Водопо-глоще-ние, %
	Лёсс	Серый каолин	Шлак		
1	80	10	10	2,03	11,2
2	70	10	20	2,02	12,2
3	70	20	10	2,2	13,4
4	60	10	30	2,1	12,5
5	60	20	20	2,4	12,6
6	60	30	10	2,55	12,8
7	50	10	40	2,34	13,9
8	50	20	30	2,45	11,5,
9	50	30	20	2,6	12,6
10	50	40	10	2,69	11,7
11	40	10	50	2,22	11,2
12	40	20	40	2,36	11,6
13	40	30	30	2,7	12,3
14	40	40	20	2,99	11,9
15	40	50	10	3,03	11,2
16	30	10	60	2,8	13,4
17	30	20	50	2,91	11,5
18	30	30	40	3,31	11,5
19	30	40	30	2,01	10,1
20	30	50	20	2,12	9,2
21	30	60	10	2,34	8,5
22	20	10	70	3,02	13,4
23	20	20	60	3,34	12,6
24	20	30	50	3,5	13,1

25	20	40	40	3,75	12,6
26	20	50	30	3,81	11,9
27	20	60	20	3,93	11,9
28	20	70	10	4,02	10,7
29	10	10	80	3,77	11,8
30	10	20	70	4,05	12,9
31	10	30	60	4,2	11,7
32	10	40	50	4,24	11,6
33	10	50	40	4,44	11,1
34	10	60	30	4,46	12,3
35	10	70	20	4,47	9,7
36	10	80	10	4,49	10,5

Усатка при температуре, 1100ºС



Водопоглашения при температуре, 1100 ºС



Как видно из таблицы 3.3.3 физико-механические показатели обожженных при 1100 ^{o}C образцов плиточных масс имеют усадку от 2,3-4,49%; водопоглащение от 8,5- 13,2 %; Самые высокий физико-технический показатели имеют составы №20- общая усадка 2,12 %, водопоглощение- 9,2 %, №21- общая усадка 2,34 %, водопоглощение- 8,5 %, №35- общая усадка 4,47 %, водопоглощение- 9,7 %.

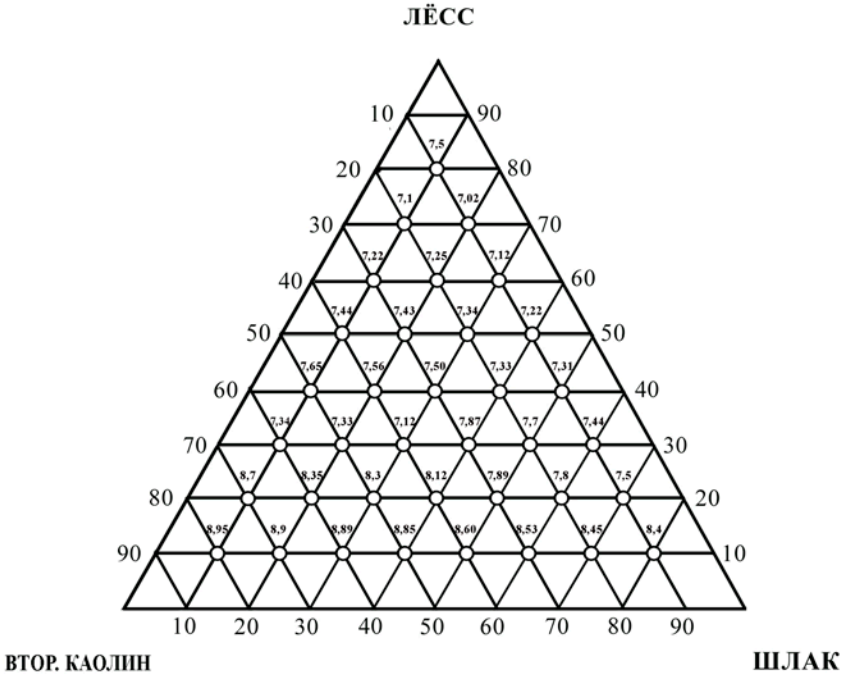
Физико-механические показатели обожженных при 1180 ^{o} C образцов плиточных масс из композиции. Табл. 3.3.4

Таблица 3.3.4

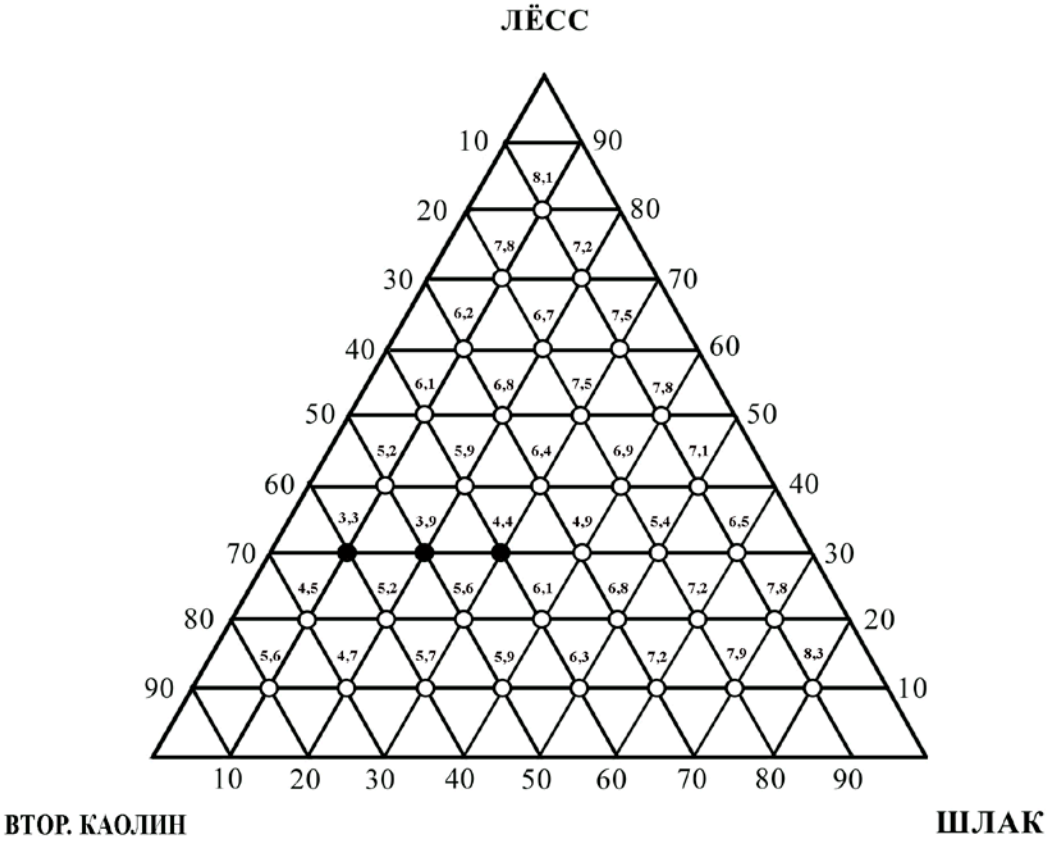
№	Состав, вес. %			Общая усадка, %	Водопо-глоще-ние, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Предел прочности при изгиб, МПа
	Лёсс	Втор. каолин	Шлак				
1	80	10	10	8,1	6,5	125	72
2	70	10	20	7,2	7,2	127	68
3	70	20	10	7,8	7,8	117	68
4	60	10	30	7,5	7,5	115	65
5	60	20	20	6,7	6,7	120	70
6	60	30	10	6,2	6,2	125	72
7	50	10	40	7,8	7,8	115	65
8	50	20	30	7,5	7,5	115	65
9	50	30	20	6,8	6,8	121	69
10	50	40	10	6,1	6,1	125	72
11	40	10	50	7,1	7,1	120	70
12	40	20	40	6,9	6,9	125	73
13	40	30	30	6,4	7,3	128	75

14	40	40	20	5,9	6,5	130	78
15	40	50	10	5,2	6,1	135	82
16	30	10	60	6,5	8,3	130	79
17	30	20	50	5,4	5,4	135	82
18	30	30	40	4,9	4,9	138	83
19	30	40	30	4,4	4,4	140	85
20	30	50	20	3,9	3,9	142	87
21	30	60	10	3,3	3,3	145	90
22	20	10	70	7,8	6,5	120	70
23	20	20	60	7,2	6,5	125	73
24	20	30	50	6,8	7,1	127	76
25	20	40	40	6,1	6,6	129	77
26	20	50	30	5,6	6,4	131	79
27	20	60	20	5,2	6,4	135	82
28	20	70	10	4,5	4,7	137	83
29	10	10	80	8,3	7,5	120	70
30	10	20	70	7,9	6,9	122	73
31	10	30	60	7,2	7,8	125	75
32	10	40	50	6,3	6,3	128	77
33	10	50	40	5,9	6,9	125	75
34	10	60	30	6,7	6,7	123	72
35	10	70	20	4,7	5,0	122	70
36	10	80	10	5,6	7,8	120	69

Усатка при температуре, 1180ºС



Водопоглашения при температуре, 1180 ºС



Как видно из таблицы 3.3.4. физико-механические показатели обожженных при 1180 ^{o}C образцов плиточных масс имеют усадку от 7,12 - 7,34%; водопоглащение от 3,3- 4,4 %; предел прочности при сжатии 140-145 МПа; предел прочности при изгибе 85-90 МПа. Самые высокий физико- технический показатели имеют составы №19- общая усадка 7,12 %, водопоглощение- 4,4 %, Предел прочности при сжатии- 140 МПа, Предел прочности при изгибе-85 МПа. №20- общая усадка 7,33 %, водопоглощение- 3,9 %, Предел прочности при сжатии -142 МПа, Предел прочности при изгибе-87 МПа. №21- общая усадка 7,34 %, водопоглощение- 3,3 %, Предел прочности при сжатии -145 МПа, Предел прочности при изгибе-90 МПа.

Керамические плитки из массы №8, №15 также имели низкие показатели термостойкости.

Термостойкие плитки были получены на основе массы №13, №1 а также из массы №14, №5. Плитки, полученные на основе керамической массы №1 по всем параметрам отвечает всем требованиям ГОСТа. В связи с чем нами выбраны составы керамической массы №1, №14.

Разработка эффективных составов половых плиток для скоростного обжига на основе местных сырьевых материалов и отходов позволит удовлетворить потребности народного хозяйства и дефицитной продукции, повысить производительность труда, значительно снизить материальные и энергетические затраты при производстве изделий.

3.4 Изучение микроструктуры опытных образцов

Как известно, на свойства керамических изделий существенное влияние оказывает характер фазовых превращений, последовательность и вид образующихся кристаллических фаз, а также источники их образования.

Механизм формирования структуры и особенности фазового состава облицовочных плиток изучали с помощью рентгенофазового метода анализа на дифрактометре ДРОН-2,*Co*-анод *u*=30 kv, *J*=20 mA, скорость детектора 2 град/мин; скорость диаграммной *лент* ~ 600 мм/час. *ИСС* (измеритель скорости счета) $1*10^3$ постоянная времени *RS* – 2.0 сек. Щели 2*6*0,25.

Плиточные массы характеризуется наличием анортито подобной и мулитовой кристаллических фаз а также неупорядочной аморфной части структуры. Образование анортита отмечается при 950 ^{0}C , при этом существенно повышается прочность образцов, упрочняется каркасно-матричная структура. Максимальное количество анортита фиксируется при 1000-1050 ^{0}C. Для масс содержащих металлургический гранулированный шлак , характерно наличие монтичеллита, количество которого возростает при температурах обжига 950-1000 ^{0}C, а за тем несколько снижается. В массах, содержащих свыше 4 масс. % Fe_2O_3 в шихте выделяется также гематит.

Зависимости интенсивности выделения кристаллических фаз от температуры обжига для масс № 1, № 14 представлены на рис. 3.6

Микроструктура обожженных плиток, изготовленных из различных масс. Частицы, образующие материал, близки по размерам, форме и характеру сочленения. Они имеют преимущественно изометричную форму, часто характеризуется четкой кристаллографической огранкой. Эти частицы являются зернами глинистых минералов, которые в различной степени оплавлены и спечены между собой. Размер зерен и их конгломератов колеблется от 1 до 10 мкм. Зерна с четкими гранями,

отдаленно напоминающие призматическую огранку, очевидно, можно отнести к анортитовой фазе. Остроугольные неправильной формы зерна принадлежат вероятно, кварцу. Как мелкие, так и крупные зерна прилегают друг к другу не плотно вследствие чего имеется большое количество различных по форме и размерам пор. Преобладающий их размер 1 мкм, минимальный -0,1 мкм, максимальный – 20 мкм.

Для плиточных масс характерно образование щелевидных пор с относительно равномерной и прямолинейной ориентацией, причем спекшиеся частицы здесь разделены порами типа каналов.

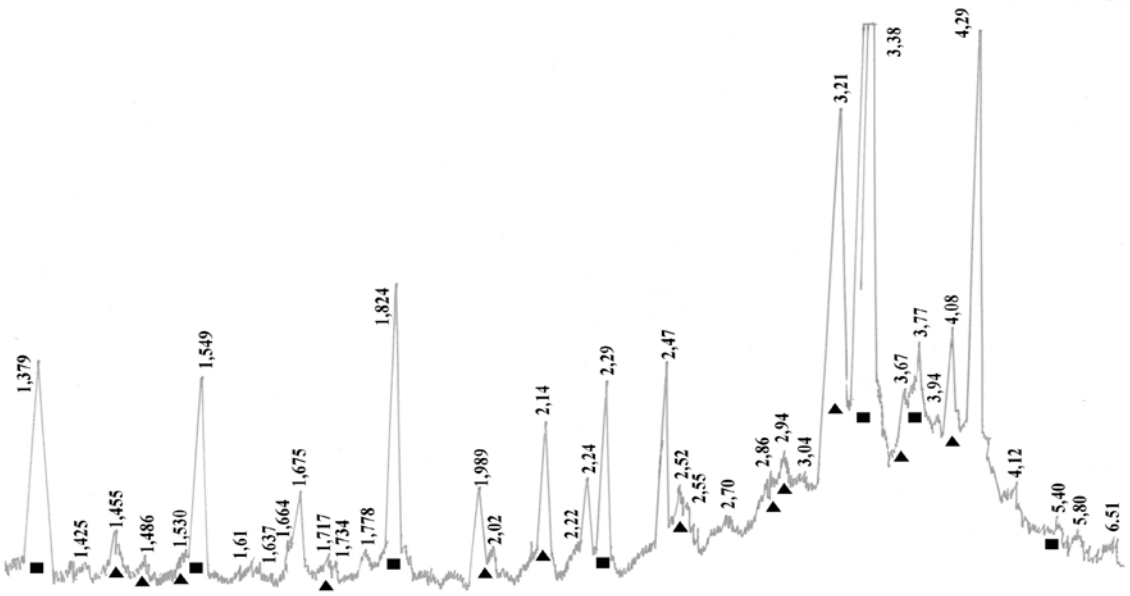


Рис.3.4.1. Дифрактограмма опытной массы М21 обожженной при 1180^{o}С ▲анортит, ■ муллит.

Образование анортита происходит в интервале 1000-1050°С за счет взаимодействия оксида кальция с продуктами распада глинистых минералов, в частности с метакаолинитом.

Для количественного определения содержание образующихся минералов использовали метод «добавления определяемой фазы»;

исследования проводили на дифрактометре ДРОН-2. Результаты определений для выборочных составов приведены в таб. 3.2.1.

Таблица 3.4.1

Результаты количественного рентгеновского анализа облицовочных плиток

Состав	Содержание кристаллических фаз, %	
	Муллит	Анортит
М 21	12	7

Очевидно, меньшее содержание в указанных опытных составах аморфных продуктов распада глинистых минералов и щелочных оксидов, кристаллизация анортита и наличие кальцийфосфорсодержащего компонента – фторапатита, обуславливают их весьма низкое влажностное расширение, а также малую усадку в процессе обжига. В результате полученные плитки отличаются высокой влагоустойчивостью, что определяет их эксплуатационную надежность. Малая усадка обожженных изделий позволяет значительно облегчить процесс их укладки. Таким образом введения в составе керамической массы оптимального количества кальцийфосфорсодержащего компонента обусловливает формирование малоусадочного влагоустойчивого пространственного Каракаса, обеспечивающего высокие физико-технические свойства изделий.

Электронно-микроскопические исследования керамических половых плитки. Образцы для анализа на электронном микроскопе были приготовлены методом двухступенчатых реплик. На поверхности изотропной полистирольной пленки были получены отпечатки исследуемого образца методом теплового выдавливания. После тщательной отмывки от остатков образца на полистирольную реплику наносили слой платины и углерода в вакуумной установке ВУП-4. Затем

полистиролплатинауглеродная реплика помещалась на опорные сетки и освобождалась от полистирольной пленки методом растворения в органическом растворителе. Полученные Pt/C реплики просматривали в просвечивающем электронном микроскопе ЭМВ-100 БР, ускоряющее напряжение 50 кв. разрешение прибора $20A^0$, самоотченянная угольная репе. при увеличении 6 тысяч раз.

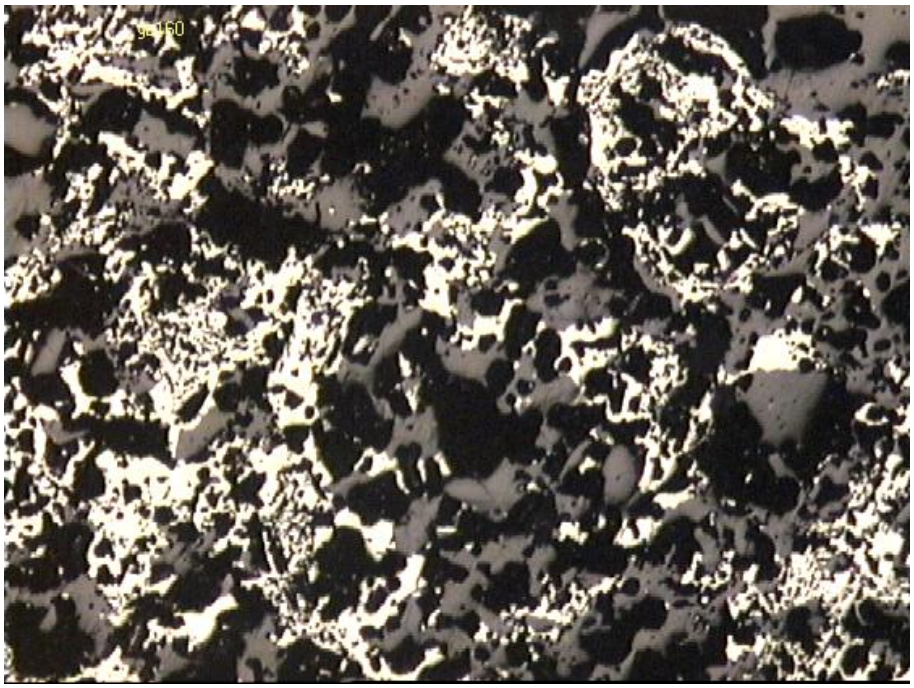


Рис3.2.5. Микроструктура составов М21 при обожженных при температуре 1000^{o}С.

Эти материалы зерно кварца расположен равномерно, размером 0,1-2мкм.

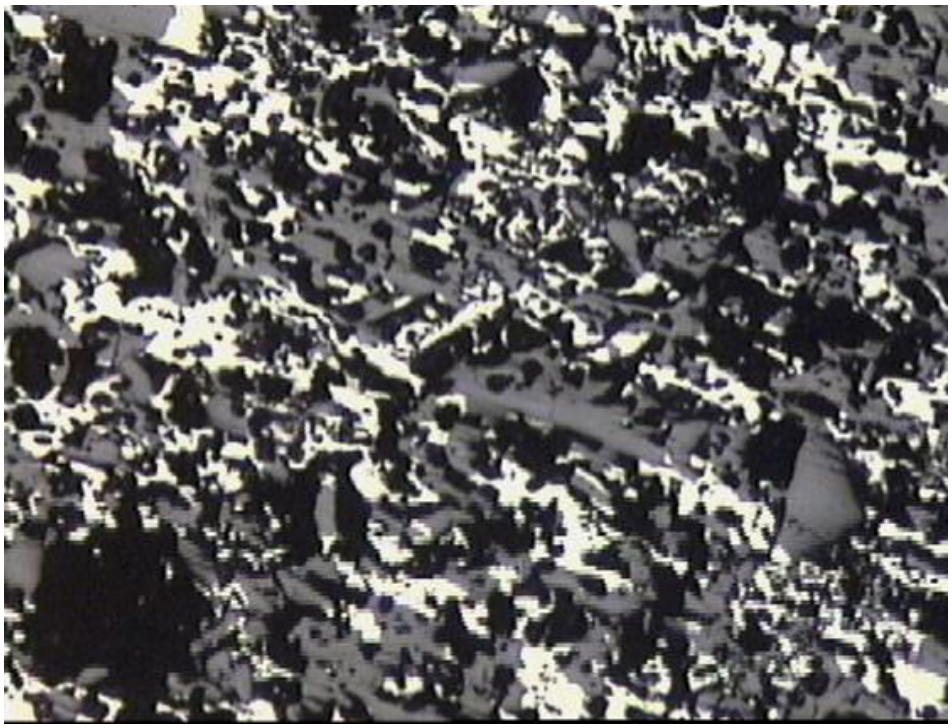


Рис.3.2.5. Микроструктура составов М21 при обожженных при температуре 1100^{o}С.

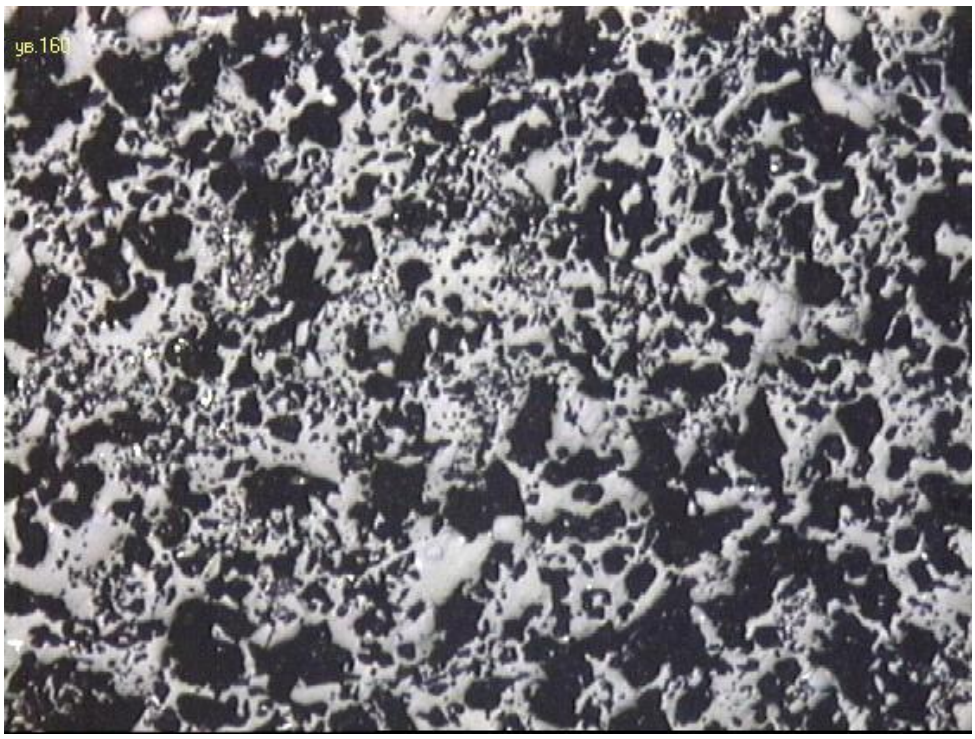


Рис.3.2.6. Микроструктура составов М21 при обожженных при температуре 1180^{o}С.

В результате расплава микроструктура новости приобретает или состоит из цолиненных волокнистых стяжений стекловидной формы от 3 до 10мкм.

В результате проведенных исследований установлено, что для плиток производственного состава характерны преимущественно изолированные изометричные, часто овальные поры. Характер пористости опытных составов М1 и М13 близок к вышеописанному: щелевидные поры крайне редки, преобладающими являются овальные и почти округлые поры. По видимому, такая пористо-капиллярная микроструктура обеспечивает относительно низкое водопоглощение и соответственно высокую плотность керамических плиток. В то же время микроструктура опытного состава М1 отличается малым количеством изометричных пор, здесь преобладают большей частью щели механической прочности изделий 11,5 МПа.

Данный электронно-микроскопических исследований показали принципиальное сходство пористо-капиллярных структур производственного и опытных составов М1 и М4, хотя температурные условия получения плиток различны температура утильного обжига в первом случае 1100°С, во втором 980°С. Это обстоятельство является подтверждением возможности получения половой плиток при более низких температурах обжига при сохранении высоких физико-технических показателей.

Глава IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛОВЫХ ПЛИТОК

4.1 Разработка технологических параметров для половых плиток

Производство керамической плитки мало чем отличается от технологии изготовления прочих изделий из керамики. Независимо от типа керамической плитки, процесс изготовления состоит из следующих этапов:

1. приготовления смеси (порошка или тестообразной массы);
2. формовки;
3. сушки;
4. обжига;
5. сортировки.

Производство глазурованной плитки предполагает ещё один этап, предшествующий обжигу, -нанесение глазури.

В зависимости от метода формовки керамические плитки делаться на:

- прессованные ;
- экструдированные.

Прессованные керамические плитки изготавливают из глиняной порошкообразной смеси с низким содержанием влаги (4-7 %), которая под высоким давлением порядка 200-400 кг/кв.см. сдавливается одновременно в двух направлениях. При этом используется специальный штамп, позволяющий получать плитки с одинаковой плотностью. Под давлением происходит частичная деформация гранул исходного сырья, благодаря которой керамическая плитка приобретает заданные свойства. В настоящий момент 95% керамической плитки формируется именно способом прессования. Прессованная плитка имеет низко пористую структуру и используется в основном для настилки полов. При работе с прессованной плиткой можно выполнять достаточно узкие разбежки.

Экструдированные керамические плитки получают из тестообразной массы (с содержанием воды 15-20%), которая принимает необходимую форму при прохождении через отверстия экструдера - агрегата, устроенного по принципу мясорубки. Экструдер вытягивает глиняную в ленту, которую потом нарезают на плитки требуемой толщины. Часто экструдированная плитка имеет простоватый, несколько деревенский внешний вид, что только добавляет ей обаяния. При этом по точности размеров и сложности формы такая плитка многократно превосходит прессованную, так как форма отверстий экструдера может быть самой причудливой. Плитки, полученные данным способом, по внешнему виду мало отличаются друг от друга и требуемых стандартов. Сегодня экструдирование - наиболее прогрессивная технология изготовления керамической плитки, за которой многие специалисты признают большое будущее.

Существуют ещё литые керамические плитки. Для их производства используют глиняную массу сметанообразной консистенции, которую разливают по формам и высушивают. При таком способе формировании плитки получаются неодинаковыми по размеру и толщине.

Отформованные глиняные заготовки подвергают сушке в специальных сушильных установках с подачей горячего воздуха. На данном этапе из заготовок удаляется вода, необходимая для формовки, но совершенно лишняя для высокотемпературного обжига. С просушенной плитки удаляют пыль.

Следующий технологический этап имеет место только в случае производства глазурованной плитки. Это изготовление глазури и нанесение ее на высушенную глиняную заготовку. Высушенная заготовка смачивается водой и покрывается веществом белого цвета - ангобом, обеспечивающим хорошее сцепление глазури с основой. Глазурь изготавливается из смеси различных минералов и химических соединений, среди которых каолин, кварцевый песок, фритты, различные окислы и

красящие пигменты. Указанные материалы наносятся либо в измельченном виде в процессе формовки, либо в гранулированном виде на раскаленный корпус отформованной плитки. Позже, после высокотемпературного обжига и охлаждения, на поверхности керамического изделия образуется стекловидная масса.

Для нанесения глазури используются различные виды оборудования, которые входят в состав сложных полностью автоматизированных линий. Каждый слой многослойной глазури закрепляется фиксажем. По окончанию глазурования плитка обрабатывается специальным материалом, повышающим ее износостойкость. Готовая плитка еще раз просушивается и после этого подвергается обжигу.

О процедуре обжига керамической плитки следует поговорить подробнее. Дело в том, что от него зависят многие технические характеристики плитки, а значит, и ее назначение.

Обжиг керамики производиться при высоких температурах. По ходу обжига температура постепенно повышается с 60 до 1000- 1250 гр. по С и даже более (в зависимости от типа изделия). На начальном этапе из плитки испаряется вода и выгорают органические примеси. По мере повышения температуры происходит спекание частиц глиняной массы, благодаря которому она приобретает иные химические свойства и структуру. После нагрева до максимальной температуры плитка резко охлаждается. И если обжиг происходил с нарушением, то охлажденная керамическая плитка теряет цвет и легко разрушается.

От температуры и продолжительности обжига напрямую зависит степень пористости керамической плитки, а значит, и ее технические параметры. До конца 70-х годов прошлого века обжиг керамики производили в туннельных печах непрерывного действия на протяжении 12-24 часов. По мере продвижения плитки по туннелю она сначала нагревалась до нужной температуры, а затем последовательно

охлаждалась, и на выходе из печи имела безопасную температуру. В последние 10-15 лет туннельные печи почти повсеместно вытеснили печи быстрого обжига, в которых обжиг керамической плитки продолжается всего 40-70 минут.

Обжиг керамической плитки может быть одинарным или двойным. Одинарный обжиг используется при изготовлении как глазурованной, так и неглазурованной плитки. Двойной обжиг характерен только для глазурованной плитки. В редких случаях предусмотрен и третий обжиг (при нанесении некоторых видов орнамента) .

Двойной обжиг (бикоттура) является более древней технологией производства плитки, покрытой глазурью. На протяжении многих веков керамическую плитку получали в процессе двукратного обжига: сначала обжигали глиняные заготовки, затем наносили на них глазурь и производили повторный обжиг. То есть, при двойном обжиге глазурь наноситься на уже обоженую плитку. Из-за продолжительного воздействия высоких температур глина становилась пористой и, как следствие, недостаточно прочной, не говоря уже о больших энергетических и трудовых затратах. Такая плитка не очень-то подходила для создания напольных покрытий и наружной облицовки. Сегодня плитка одинарного обжига, которая может быть глазурованной или неглазурованной, используется, как правило, только для отделки внутренних, так и наружных стен.

Технология одинарного обжига (монокоттура) изначально задумывалась с целью создания водостойкой и высокопрочной плитки для пола, но в результате стала использоваться для производства большей части керамической продукции, вытеснив технологию двойного обжига. При одинарном обжиге глиняная масса спекается одновременно с глазурью (в случае изготовления глазурованной плитки).

Плитка, прошедшая разное количество обжигов, обладает разными характеристиками. Плитка двойного обжига отличается более

пористой структурой, а следовательно, имеет низкие прочностные и морозостойкие характеристики. Поэтому ее используют только для отделки внутренних стен в сухих помещениях. Монокоттура имеет более высокую плотность и вес. Ее лицевая поверхность всегда покрыта глазурью, чаще всего матовой. Некоторые плитки одинарного обжига совсем не поглощают воду и отличаются повышенной морозостойкостью, поэтому ее иногда используют в наружных облицовочных работах.

Сразу же после обжига керамическая плитка проходит испытание на прочность. Ее подвергают давлению 38-40 кг/кв.см.

Заключительный этап изготовления керамической плитки - сортировка. В некоторых случаях ему предшествует специальная обработка поверхности плитки (полировка, лощение и т.п.). Сама сортировка преследует сразу несколько целей :

- обнаружение некачественных плиток (брака) ;

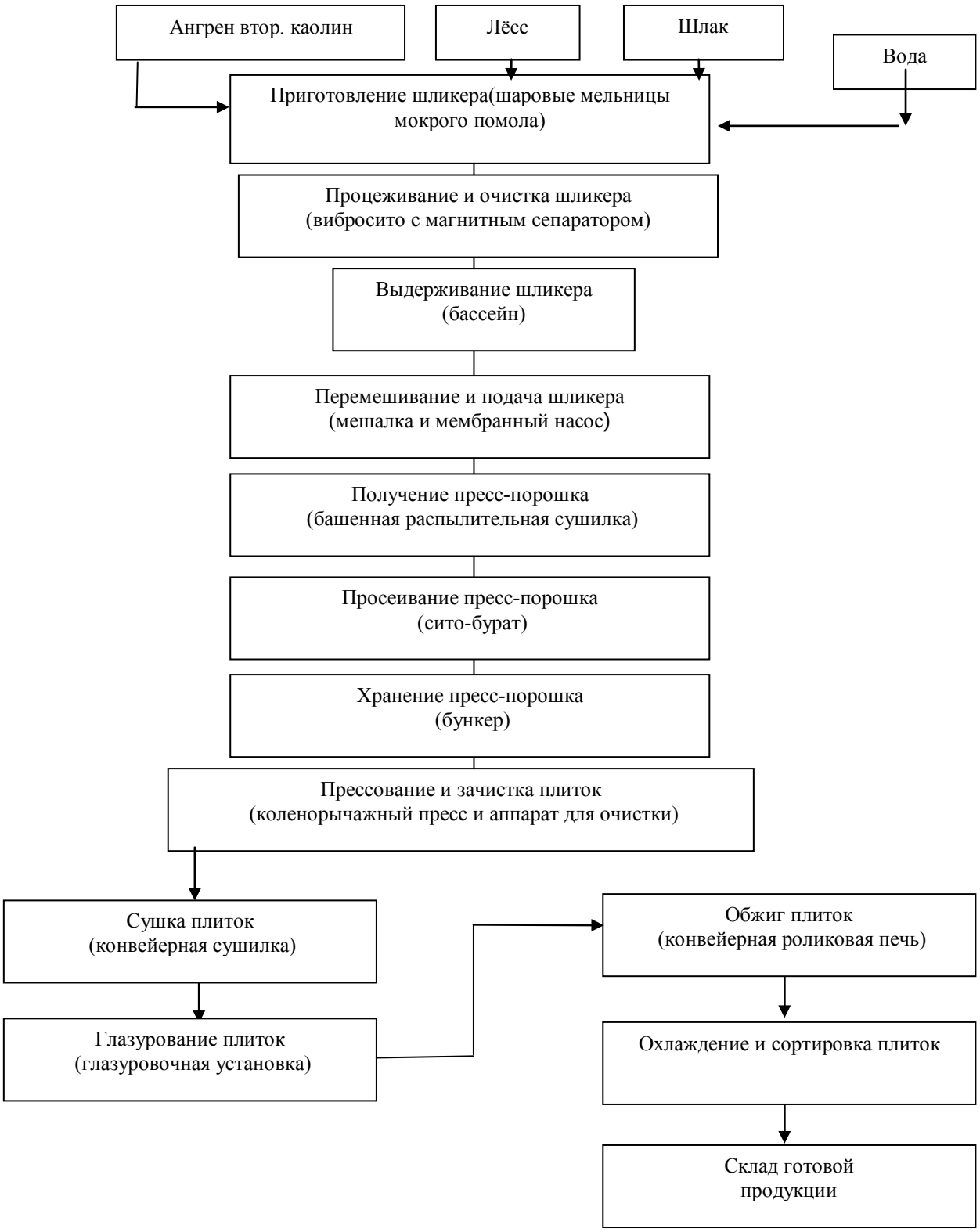
- отделение плитки высшего сорта от плитки более низких сортов ;

- группировка плитки каждого сорта по цвету (тону) и размеру (калибру)

Калибр - это реальный размер плитки, который часто отличается от проектного на несколько миллиметров.

Производиться сортировка как на глаз, так и при помощи компьютерной техники.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛИТОК



ЗАКЛЮЧАНИЯ

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1.Каримов И. А. Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана. Ташкент: Узбекистан, 2009. с. 29-30.

2. 02.18-19М. 124П. Фирма Villeroy &z Boch награждена на конкурсе "Архитектура и покрытия для пола". Villeroy & Boch im Wettbewerb "Architektur und Boden" ausgezeichnet. Keram. Z. 2002. 54, № 3, с 228. Нем.

3. Получение неглазурованных керамических экологических плиток для полов из твердых отходов. Preparation of ceramic eco-paver with solid castoff. Zhu Haitaoy Meng Guangqin, Ни Zhengshui (Qingdao University of Science and Technology). Xiyou jinshu cailiao yu gongcheng—Rare Metal Mater, and Eng. 2004. 33, прил. 2, с. 17-19. Библ. 3. Англ.; рез. кит.

4. Керамические плитки с улучшенными механическими характеристиками и стойкостью к истиранию. Carreaux de pavement ceramiques a proprietes mecaniques et resistance abrasion ameliorees: Заявка 1529763 ЕПВ, МПК7 С 04 В 35/185, С 04 В 35/453. Centre de Recherche de I'lnd. Belge de la Ceramique, Inst. National Interuniversitaire des Silicates, . Sols et Materiaux, Cambier Francis? Descamps Philippe, Tirloca Jacques №04105594/8 Заявл. 08.11.2004, Опубл 11.05.2005. Фр.

5. 12.04-19М.249П. Керамическая масса для изготовления плиток для полов. Пат.2430900 Россия, МПК С 04 В 33/13 (2006 01) ТывГУ, Кара-сал Борис Комбуй-оолович, Саая Буян Оюн-оолович, Куулар Лодой-Дамба Эртинеевич, Монгуш Долаана Сергеевна. № 2010103917/03. Заявл. 08.02.2010; Опубл. 10.10.2011. Рус.

6. 05.08-19М.141. Исследование характеристик спекания керамический плиток на основе пирофиллита при использовании в качестве связующего K_2HPO_4. Studies on sintering behavior of purophullite based ceramic tiles using Di-potassium phosphatic binder. Arnritphale S. S., Bhasin Sanjeev, Chandra Navin (Индия, Regional Research Laboratory (CSIR),

Habib Gam Naka, Madhya Pradesh). Silicat. ind. 2004. 69, № 1-2, с 14-18. Библ. 12. Англ.

7. 07.23-19М.157П. Введение золы целлюлигнила в шютноспекшиеся керамические плитки. Incorporation of the ash from cellulignin into vitrified ceramic tiles. PiruMi D. G., Coule R. A., Borliui M. C, Santos B. C, Oliveira L, Vieira C M. F., Monteiro S. N. ./J Eur. Cerarri. Soc. 2006. 26, № 3, с 305-310. Англ.

8. 08.04-19М.141П. Керамическая масса для изготовления плиток для полов. Пат.2307107 Россия, МПК С 04 В 33/138 (2006 01) Гос. образ. Учрежд.высш. проф. образ. Ульяновс. ГТУ. Дементьев Е. Г., Дементьев О.Е., Чурикова Н. В. №2006118886/03 Заявл. 30.05.2006; Опубл. 27.09.2007. Рус.

9. Рахимов Ш.Р., Кадырова З.Р., Эминов А.М. Фазообразование в керамических массах нового состава. // Сб. докл. Межд.научно-практ. конф. - Инновация и информационная технология - 2004, - Ташкент, 2004, - С.96-97.

10. Халматов М.М., Калинин В.П. Проблемы переработки техногенных отходов. // Горный вестник Узбекистана. - № 4, 2003г. - С. 10-11.

11. Керамическая масса для изготовления напольной плитки; Пат 2448068 Россия, МПК С 04 В 33/13 (2006.01) Шепочкина Ю. А. № 2011110718/03;, Заявл. 21.03.2011; Опубл. 27.04.2012. Рус

12. 11.04-19М.339П. Керамическая масса для изготовления плитки для полов: Пат. 2400449 Россия, МПК С 04 В 33/13 (2006.01). Щепочкина Ю. А. № 2009132692/03; Заявл. 31.08.2009; Опубл. 27.09.2010. Рус.

13. 11.05-19М.296П. Керамическая масса для изготовления напольной плитки: Пат. 2403226 Россия, МПК С04В 33/16 (2006.01). Щепочкина Ю.А. №2009133716/03: Заявл. 08.09.2009; Опубл. 10 11.2010. Рус.

14. 11. 08-19М. 235П. Керамическая масса для изготовления плитки: Пат. 2413692 Россия, МПК С 04 В 33/13 (2006.01). Щепочкина Ю.А. №2010102171/03; Заявл. 25.01.2010; Опубл. 10.03.2011. Рус.

15. 11.04-19М.339П. Керамическая масса для изготовления плитки для полов: Пат. 2415100 Россия, МПК С 04 В 33/13 (2006.01). Щепочкина Ю. А. № 2010102218/03; Заявл. 25.01.2010; Опубл. 27.03.2011. Рус.

16. 11.04-19М.321П. Керамическая масса. Пат 2326846 Россия, МПК С 04 В 33/04 (2006.01) Шепочкина Ю. А. № 2006143383/03;, Заявл. 07.12.2006; Опубл. 20.06.2008. Рус

17. Керамическая масса для изготовления плитки для полов; Пат 2345039 Россия, МПК С 04 В 33/138 (2006.01) Шепочкина Ю. А. № 2007109949/03;, Заявл. 19.03.2007; Опубл. 27.01.2009. Рус

18. Гаяенко А. А. Керамическая плитка однократного обжига с использованием кварц-полевошпатового сырья. Строит, матер. 2010, No 4, с. 47-48, 2. Рус.

19. Керамическая масса для изготовления плитки. Пат 2415104 Россия, МПК С 04 В 33/138 (2006.01) Шепочкина Ю. А. № 2010102173/03;, Заявл. 25.01.2010; Опубл. 27.03.0211. Рус

20. Использование вскрышных отходов в качестве исходного сырья для получения спеченных плиток. Recovered slate waste as raw material for manufacturing sintered structural tiles. Campos M., Velasco F.f Martinez M. A., Torralba J. M. (Испания, Universidad Carlos III de Madrid). J. Eur. Ceram. Soc. 2004. 24, № 5, с 811-819. Англ.

21. 10. 10-19М. 140П. Керамическая масса для изготовления плитки: Пат. 2351566 Россия МПК С 04 В 33/132 (2006.01). Щепочкина Юлия Алексеевна. № 2007101863/03- Заявл. 17.01.2007; Опубл. 10.04.2009. Рус.

22. Залыгина О.С., Баранцева С.Е. Утилизация гальванического шлама в производстве стройматериалов. Стекло и керамика, М. 2002. № 4.с.3-6.

23. Анализ эффективности систем термической переработки отходов. Managing emissions during hazardouswaste combustion. Doolittle Craig,

Woodhull John, Venkatesh Mudimbai. Chem.Eng (USA).2002/109, № 13, с.50-57.

24. Баранова Е.В. Утилизация гальванических шламов в производстве экологически безопасных стеклокерамических композиционных материалов: Автореф. дис…. канд.техн.наук. Пен.гос.архит.строит.акад.Пенза, 2002, 19 с.

25. Зубехин А.П., Яценко Н.Д., Вильбицкая Н.А., О.В.Ликота Строительно-декоративная окрашенная керамика на основе техногенных отходов. Материалы II-Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий!. Томск. 26-28 ноября 2002г. с.71-73.

26. Elwan V. Characterization of fired sewage waste sludge and using in clay bricks (Свойства обожженного шлама сточных вод и его использование в глиняных кирпичах (Египет). Tabbin Insitute for Metallurgical Studies Cairo). Int. Ceram, J. 2004. 22. № 4, с.45-49.

27. Кара-сал Б.К., Сат К.Л., Ондар Э.Э. Получение керамических облицовочных изделий на основе сырья Тувы. Естественные и технические науки. 2004, № 6, с.166-167.

28. Ильина В.П., Лебедева Г.А., Озерова Г.П., Инина И.С. использование техногенного минерального сырья Карелии для получения керамической плитки. «Строительные материалы».2006. №2. с.44-46.

29. Кордиков В.Д. Разработка технологии пигментов и пигментов наполнителей на основе железосодержащих отходов.: Автореф.дис….канд. техн. наук. / Бел. гос. ун-т . Минск, 2001. С.18.

30. 01.24-19М.165. Использование габбро в производстве облицовочных керамических плиток Косенко В. Г., Протасова Л. Г. (Россия, Малышевские рудоуправление, Уральский гос техн. ун-т. Стекло и керамика. 2001, № 7, с. 28-29, 35. Рус

31. 12. 05-19М. 233П. Масса для изготовления плитки. Пат. 2432344 Россия. МПК С04В 33/138 (2006.01). Щепочкина Ю. А. № 2010124924/03-Заявл. 17.06.2010; Опубл. 27.10.2011. Рус.

32. 11. 09-19М. 234П. Керамическая масса: Пат. 2415820 Россия, МПК С04В 33/132 (2006.01). Щепочкина Ю.А. № 2010100263/03; Заявл. 11.01.2010; Опубл. 10.04.2010. Рус.

33. 11. 03-19М. 331П. Керамическая масса для изготовления плитки: Пат. 2393133 Россия, МПК С 04 В 33/132 (2006.01). Щепочкина Ю. А. №2009111659/03; Заявл. 30.03.2009; Опубл. 27.06.2010. Рус.

34. 07. 24-19М. 153. Сухое прессование керамических плиток на основе золы-уноса. Dry pressed ceramic tiles on the basis of fly ash. Sokolar R. (Чешская республика, Institute of Building Materials and Components). Interceram. 2007. 56, № 1, с 30-35. Библ. 7. Англ.

35. 07. 24-19М. 152. Двойное прессование с непрерывным предварительным уплотнением при получении керамических плиток. Double pressage pour la production de carreaux ceramiques avec precompactage continu. Bresciani A., Ricci C. (Италия, SACMI Imola). Ind. ceram. et verr. 2006, № 1004, с 62-70. Библ. 1. Парал. фр., англ.

36. 07. 04-19М. 135П. Керамическая масса для изготовления плитки: Пат 2278089 Россия, МПК С 04 В 33/16. Ин-т химии и технол. редк. элем. и минер, сырья КНЦ РАН, Щербина Нина Федоровна, Кочетпкова Татьяна Викторовна, Елисеева Валентина Ивановна. № 2005115265/03; Заявл. 19.05.2005; Опубл. 20.06.2006. Рус.

37. 06. 11-19М. 147П. Керамические облицовочные плитки из местных полиминеральных глин. Корнилов А. В.. Пермяков Е. Н., Лыгина Т. 3. (Россия, ФГУП "Центральный н.-и. институт геологии нерудных полезных ископаемых" г Казань). Стекло и керамика. 2005, № 9, с. 18-20, 39. Библ. 3. Рус.

38. 06. 08-19М. 152П.Инспекционная система для плиток. Saint-Gobain: Neue Diamantwerkzeuge fur die Flachglasmdustrie. Keram. Z. 2005. 57, № 5, с 340. Нем.

39. 05. 16-19М. 132П.Облицовочные материалы из Подрезкова. Сгпр-во: нов. тпехнол., нов. обору д. 2004, № 1, с. 41. Рус.

40. 05. 23-19М. 146П. Сырьевая смесь и способ изготовления стеновых керамических изделий: Пат. 2254309 Россия, МПК7 С 04 В 35/16, 35/14. Гос. образ, учрежд. высш. проф. образ. "'Братск. ГТУ, Макарова И. А., Лохова Н. А., Гура З. И., Алешкович Н. В. № 2003136318/03; Заявл. 15.12.2003; Опубл. 20.06.2005. Рус.

41. Керамическая плитка из отходов углеобогащения и стабилизирующей шламовой части хвостов железных руд. Веселовскал Т. Е., Панова В. Ф., Столбоушкин А. Ю. (Россия, Сибирский го-суд, индустриальный университет, г. Новокузнецк). Проблемы пути создания композиционных материалов и технологии комплексного извлечения металлов из вторичных минеральных ресурсов: Сборник научно-практического семинара, Новокузнецк, 2-6 февр., 2004- Новокузнецк: Изд-во СибГИУ. 2004, с. 71-74. Рус.

42. 05. 12-19М. 132П. Отходы угледобычи — сырье для производства керамической плитки. Кудрышова Б. Ч. (Казахстан, Павлодарский университет). Дорожно-транспортный комплекс, экономика, экология, строительство и архитектура: Материалы Международной научно-практической конференции, Омск. 21-23 мая, 2003. Кн. 2. Омск: Изд-во СибАДИ. 2003, с. 268-270. Рус.

43. Керамическая плитка. Технология производства и новые предложения. Горбунов Г. И., Звездин Д. Ф. (Россия, МГСУ, г. Москва). Рос. хим. ж. 2003. 47, № 4, с. 55-60. Библ. 23. Рус.

44. 09. 20-19М. 126П. Керамическая масса: Пат. 2341490 Россия МПК С 04 В 33/132 (2006.01), С 04 В 33/16 (2006.01)

Щепочкина Ю. А. № 2007102962/03 Заявл. 25.01.2007; Опубл. 20.12.2008. Рус.

45. 09. 15-19М. 142П. Керамическая масса для изготовления плитки: Пат. 2330827 Россия, МПК С 04 В 33/13 (2006.01). Щепочкина Ю. А. № 2006143429/03; Заявл. 07.12.2006; Опубл. 10.08.2008. Рус.

46. 10. 10-19М. 141П. Керамическая масса для изготовления облицовочной плитки: Пат. 2358944 Россия, МПК С 04 В 33/13 (2006.01). Щепочкина Юлия Алексеевна. №2008107823/03; Заявл. 28.02.2008; Опубл. 20.06.2009. Рус.

47. 08. 17-19М. 119П. Керамическая масса для изготовления керамических плиток: Пат. 2318777 Россия, МПК С 04 В 35/447 (2006.01), С 04 В 33/16 (2006.01). Неос Керамика э Инвестпигасион, С.Л., Оскариц Фернандес Фернандо Эмилио. № 2004116915/03; Заявл. 15.10.2002; Опубл. 10.03.2008. Рус.

48. 11. 07-19М. 263П.Сырьевая смесь для производства керамической облицовочной плитки: Пат. 2412129 Россия, МПК С04В 33/132 (2006.01). СФУ, Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г., Никифоров А.М. No 2009/27913/03: Заявл. 20.07.2009: Опубл. 20.02.2011. Рус

49. Экологическая сторона процесса изготовления керамической плитки: предложения по улучшению технологии . Environmental performance of ceramic tiles: Improvement proposals. Bovea Maria D., Diaz-Albo Elena, Gallardo Antonio, Colomer Francisco J., Serrano Julio. Mater, and Des. 2010. 31, № 1. с 35-41. Англ.

50. 07. 05-19М. 156П. Влияние добавки талька на спекание керамической плитки на основе золы-уноса. Effect of addition of talc on the sintering characteristics of fly ash based ceramic tiles. Chandra Navin, Agnihotri Nitin, Sanjeev Bhasin, Khan A. F. J. Eur. Ceram. Soc. 2005. 25, № 1, с 81-88 Англ.

51. 05. 02-19М. 128П. Villeroy & Boch: выделение сектора по производству керамической плитки. Villeroy & Boch: Ausghederung des Unternehmensbereichs Fliesen. Keram. Z. 2005. 57, № 5F с 336. Нем.

52. 11. 07-19М. 263П. Новая технология изготовления керамических стеновых материалов. Магдеев У. Х., Сахаров Е. Н. Московская паука - проблемы и перспективы: Материалы 2 международной научно-практической конференции. Москва. 4-7 июля, 2002. М.: Изд-во ВИМИ. 2002, с. 304-306. Рус.

53. 05. 19-19М. 130П. Определение морозостойкости облицовочных керамических плиток. Evaluation of service frost resistance of ceramic facing tiles. Maciulaitis Rornualdas, Kicaite Asia, Nagrockiene Dzigita, Kudabiene Gema (Литва, Vilnius Gediminas Technical University). J. Civ. Eng. and Manag. 2004. 10, №4, с 285-293, 328, 331. Библ. 29. Англ.; рез. рус, лит.

54. 09. 15-19М. 143П. Керамическая масса: Пат. 2333177 Россия МПК С 04 В 33/132 (2006.01), С 04 В 33/16 (2006.01) Щепочкина Ю. А. № 2006146169/03 Заявл. 25.12.2006; Опубл. 10.09.2008. Рус.

55. 08. 05-19М. 136П. Керамическая масса: Пат 2309923 Россия, МПК С 04 В 33/13 (2006.01). Щепочкина Ю. А. №2006116648/03; Заявл. 15.05.2006; Опубл. 10.11.2007. Рус.

56. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. - М.: Госгеолтехиздат, 1957. с -868.

57. WWW-МИНКРИСТ (2007). Кристаллографическая и кристаллохимическая База данных для минералов и их структурных аналогов // http://datebase.iem.ac.ru/mincrist.

58. Берг Л.Г. Введение в термографию. – М.: Наук, 1969. с - 269.

59. Иванова В.П., Касотов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов горных пород. – Л.: Недра, 1974. с - 254.

60. Применение электронного микроскопа для исследования стекла. – М.-Л.: Изд. МГУ, 1955. с - 316.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Утилизация отходов промышленности. Арипова М.Х. Маткаримов З.Т., Хайрулин Т. Ф. , Гулямов У.Ш., Таиров С.С.

2. Глазурные покрытия на основе металлургического шлака сталеплавильного производства АПО «Узметкомбинат». Хайрулин Т. Ф., Ахмаджонов А.А., Таиров С.С., Усманов Ф.Ф., Гулямов У.Ш.