

666

Б 83

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ С.М.КИРОВА

На правах рукописи

БОРОВЕЦ ЗЕНОН ИВАНОВИЧ

УДК 666.7 + 666.97

КЕРАМИЧЕСКИЕ ПЛИТКИ ДЛЯ ПОЛОВ ИЗ ШЛАКОСОДЕРЖАЩИХ
МАСС

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск 1988

Работа выполнена во Львовском ордена Ленина политехническом институте

Научный руководитель: - кандидат технических наук, доцент
БЕК М.В.

Официальные оппоненты: - доктор технических наук, профессор
МАСЛЕННИКОВА Г.Н.

- кандидат технических наук, доцент
ДЯТЛОВА Е.М.

Ведущая организация: - Славянский керамический комбинат

Защита состоится "21" февраля 1989 года в 14 часов
на заседании специализированного совета К 056.01.04 при
Белорусском технологическом институте им.С.М.Кирова
(220630, г.Минск-50, ул.Свердлова, 13 а, ауд.240, корп.4).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Бело-
русского технологического института.

Автореферат разослан "26" декабря 1988 года.

Ученый секретарь
специализированного совета,
кандидат технических наук,
ст. научный сотрудник

Знамен.

С.А.ГАЙЛЕВИЧ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В постановлении ЦК КПСС "Основные направления экономического и социального развития СССР на 1986-1990 годы и на период до 2000 года", принятом на XXVII съезде КПСС, предусматривается увеличение производства строительных материалов за счет внедрения ресурсо- и энергосберегающих технологий, а также расширение их ассортимента и улучшение качества. При этом согласно координационным планам научно-исследовательских работ в области развития керамической промышленности СССР в 1984-1988 гг. и на период до 1990 г. большое народнохозяйственное значение приобретает расширение сырьевой базы с целью уменьшения расхода дорогостоящих и дальнепривозных сырьевых материалов, замены их более дешевыми и легкодоступными, в частности отходами различных производств.

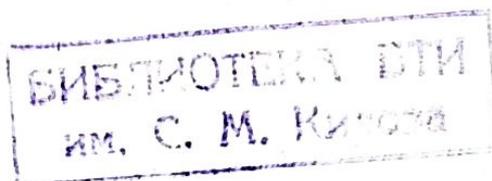
Поэтому актуальной является разработка составов масс плиток для полов на основе тугоплавких и легкоплавких глин с использованием золошлаковых отходов ТЭС, а также других минеральных добавок. Вопросу изучения возможности использования золошлаковых отходов для производства изделий строительной керамики посвящено значительное количество работ. Однако внедрение их в производство керамических плиток сдерживается отсутствием научно обоснованных данных о процессах спекания и фазообразования шлакосодержащих масс при скоростном обжиге.

Диссертационная работа является составной частью плана научно-исследовательских работ кафедры химической технологии силикатов ЛПИ и включена в научно-техническую программу МинВУЗа УССР и ГОССТРОЯ СССР "Экономия материальных и энергетических ресурсов в строительстве" по приказу МинВУЗа УССР № 143 от 03.07.1986 г.

Цель работы. Разработка и внедрение в производство плиток для полов составов масс на основе тугоплавких и легкоплавких глин с использованием шлаков ТЭС и изучение особенностей физико-химических процессов формирования структуры шлакокерамического материала при скоростном обжиге.

Для реализации этой цели были поставлены и решены следующие задачи:

- изучена зависимость структуры и свойств шлаков ТЭС



от условий их образования;

- исследованы изменение структуры и фазовые превращения шлаков ТЭС в зависимости от температуры нагрева и среды обжига;

- изучены процессы спекания глиношлаковых масс при скоростном обжиге и выведен показатель, позволяющий оценивать возможность их использования для производства керамических плиток для полов на поточно-конвейерных линиях;

- разработаны составы шлакосодержащих масс для производства плиток для полов и проведена их оптимизация;

- изучен механизм образования черной сердцевины в плитках из шлакосодержащих масс и установлены пути ее устранения;

- в заводских условиях проведены отработка технологических параметров получения керамических плиток для полов на поточно-конвейерных линиях и внедрение результатов исследований в производство.

Научная новизна работы. Установлено наличие в шлаках ТЭС огненно-жидкого удаления скрытокристаллических образований, изучен их фазовый состав и условия формирования. Теоретически обоснована зависимость направленности и последовательности кристаллизационных процессов шлаков от состояния газовой среды.

Установлена возможность получения керамических плиток для полов из шлакосодержащих масс на основе глин различного химико-минералогического состава и выведен показатель количественной оценки их пригодности для скоростной технологии. Показано определяющее влияние шлаковой составляющей масс на процессы фазообразования керамического камня и формирование прочностных показателей плиток при скоростном обжиге.

Установлено, что образование черной сердцевины является следствием одновременного протекания процессов восстановления оксидов железа, каталитического осаждения углерода в порах изделий и заглавление его расплавом, насыщенным закисью железа.

Новизна технических решений подтверждается авторскими свидетельствами СССР № 1286568, 1286571, 1390215.

Практическая ценность работы. Разработаны составы шлакокерамических масс на основе тугоплавких и легкоплавких глин для производства плиток для полов. В промышленных усло-

виях отработаны режимы сушки и обжига плиток из шлакосодержащих масс.

Разработанные составы в 1986 г. внедрены в производство керамических плиток на Львовском керамическом заводе и Мукачевском заводе керамической плитки. Применение шлаков ТЭС позволило улучшить качественные показатели и снизить себестоимость плиток. За период 1986-1987 г.г. экономический эффект от их внедрения на указанных заводах составил 157 тыс. руб.

Апробация работы. Основные положения работы доложены и обсуждены на научно-техническом семинаре "Применение зол и шлаков ГРЭС в промышленности строительных материалов" (Львов, 1984), Всесоюзном совещании "Мало- и безотходные технологии в энергетике как средство защиты окружающей среды и повышения эффективности топливоиспользования" (Москва, 1984), Всесоюзной конференции "Использование зол ТЭС и отходов термического производства в керамической промышленности" (Алма-Ата, 1985), Республиканской научно-технической конференции "Экономия и рациональное использование сырьевых, топливно-энергетических и других материальных ресурсов в строительстве" (Харьков, 1986), Республиканском семинаре "Совершенствование технологии производства лицевого керамических изделий в XII пятилетке" (Киев, 1986), XI Украинской Республиканской конференции по неорганической химии (Ужгород, 1986), научно-технической конференции "Комплексное использование зол и шлаков Бурштынской ГРЭС" (Львов, 1986), Всесоюзном научно-техническом совещании "Керамика - 86" (Москва, 1986), III конференции молодых ученых и специалистов БТИСМ (Белгород, 1987), VII Межреспубликанской конференции молодых ученых "Высокоэффективная строительная керамика" (Москва, 1987), IX научно-техническом совещании "Ускорение научно-технического прогресса в промышленности строительных материалов и строительной индустрии" (Белгород, 1987), расширенном заседании секции "Техническая керамика" Научного Совета ГНТ (Львов, 1987), научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава Львовского политехнического института (Львов, 1983-1987 г.г.) и опубликованы в 14 печатных работах.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 разделов, выводов, списка литературы и приложений. Изложена на

181 страницах машинописного текста, содержит 35 рисунков, 16 таблиц. Список литературы включает 164 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Аналитическая часть

Анализ литературных данных показал, что перспективным направлением развития керамической промышленности является расширение сырьевой базы за счет использования золошлаковых отходов ТЭС. Однако основные свойства и поведение шлаков при нагревании еще недостаточно изучены. Наряду с этим, большое количество работ посвящено использованию в плиточном производстве местных легкоплавких глин. Исследованиями В.Ф. Павлова с сотрудниками (НИИстройкерамика) выведены оптимальные соотношения в массах между кварцевым песком, оксидами щелочных и щелочноземельных металлов и общим содержанием оксидов плавней. Вместе с тем сведений о роли подобных соотношений применительно к шлакосодержащим массам для производства керамических плиток в литературе недостаточно.

Характерной особенностью скоростного обжига является образование черной сердцевинки во внутренних слоях изделий. Большинство исследователей связывает ее появление с образованием восстановительной среды внутри плиток и интенсивным переходом оксидов железа в закисные формы. Однако рекомендации по ее устранению не всегда дают положительный результат.

Материалы и методы исследований

При выполнении работы использовались традиционные каолинито-гидрослюдистые веселовская, дружковская и никифоровская глины, а также местное сырье - каолинито-гидрослюдистая квасовская (Закарпатская обл.), гидрослюдисто-каолининовая нижнекоропецкая (Закарпатская обл.) и гидрослюдисто-монтмориллонитовая городокская (Львовская обл.) глины. В качестве добавок применяли шлак Бурштынской ГРЭС, нефелиновый концентрат, стеклобой, андезитовые и цеолитовые породы Закарпатья.

В работе были применены стандартные методики проведения химического анализа силикатных материалов и определения физико-механических показателей изделий (водопоглощение, усадка, предел прочности при изгибе, истираемость, морозостойкость и др.).

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-2 при $CuK\alpha$ - излучении. Термические исследования выполняли на дериватографе ОД-102 системы Ф.Паулик, Й.Паулик, Л.Эрдей. ИК-спектры снимали на спектрофотометре "SPECORD - 75 IR". Электронно-микроскопические исследования проводились на электронном микроскопе УЭМВ-100К и растворовом электронном микроскопе "TESLA - BS - 300". ЯГР-спектры снимали на гамма-резонансном спектрометре при Co^{57} излучении.

Строение и свойства шлаков ТЭС и изменение их фазового состава при нагревании

Свойства шлаковых отходов ТЭС определяются в основном химическим составом негорючей части углей и способом охлаждения минерального расплава. При совместном золошлакоудалении отходы характеризуются неоднородной структурой, содержат до 90 % золы и 4-14 % невыгоревшего углерода, что не позволяет их использовать в производстве керамических изделий по скоростной технологии. Раздельное золошлакоудаление обеспечивает выход 35-40 % шлака от общей суммы отходов, получение стеклообразной структуры шлаковых зерен и практически полное выгорание углерода.

Рентгенофазовым анализом проб шлака Бурштынской ГРЭС не установлено наличия определенных кристаллических фаз. Однако электронно-микроскопическими исследованиями обнаружено присутствие в шлаковых зернах микронеоднородностей ликвационного характера. После обработки проб шлака раствором плавиковой кислоты в нерастворенном остатке с помощью рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов идентифицированы муллит, герцинит и остаточный кварц.

Резкое охлаждение железистоалюмосиликатного расплава при получении шлаков фиксирует кристаллизационные процессы на стадии образования зародышей муллитовой и герцинитовой фаз. Скрытокристаллическое строение и разупорядоченность структуры центров кристаллизации не позволяет исследовать процессы их образования без предварительного обогащения проб плавиковой кислотой.

Наличие центров кристаллизации в значительной мере предопределяет ход кристаллизационных процессов при нагревании шлака Бурштынской ГРЭС. Обжиг шлака в нейтральной и восстано-

новительной среде при температуре 800 °С сопровождается появлением на дифрактограммах исследуемых проб слабых рефлексов муллита. В процессе дальнейшего нагревания проб шлака до 1000 °С наряду с муллитом происходит кристаллизация герцинита. Нагревание шлака до 1200 °С приводит к продолжению кристаллизации указанных фаз. При этом по данным ИК-спектроскопии исследуемые пробы характеризуются одновременным присутствием иона алюминия в тетраэдрической и октаэдрической координациях. Образования других кристаллических фаз при обжиге шлака в исследуемом температурном интервале не обнаружено.

При обжиге шлака в окислительной среде в интервале температур 800–1000 °С единственной кристаллической фазой является гематит. При этом на ИК-спектрах наблюдается уменьшение вплоть до полного исчезновения при 1000 °С максимума поглощения при 880 см^{-1} , отвечающего колебаниям связи $Al-O$ алюмокислородных тетраэдров. При 1100 °С имеет место обратный переход части алюмокислородных октаэдров в тетраэдры, в результате чего по данным рентгенофазового анализа становится возможной кристаллизация полевых шпатов и муллита. Повышение температуры до 1200 °С приводит к разложению полевых шпатов и усилению кристаллизации муллита. Кристаллизация герцинита при обжиге шлака в исследуемом температурном интервале в окислительной среде отсутствует.

Известно, что стабилизация четверной координации иона алюминия в алюмосиликатных стеклах происходит посредством образования комплекса $[AlO_4]R$, устойчивость которого зависит от поляризующей способности катиона-модификатора. При нагревании в окислительной среде в железистоалюмосиликатных системах переход иона Fe^{2+} в Fe^{3+} сопровождается повышением коэффициента поляризующего действия катиона-модификатора с $3,1 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ до $6,7 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, что увеличивает деформацию донорно-акцепторной $d-p(\pi)$ связи алюмокислородных тетраэдров и уменьшает их устойчивость. Однако с повышением температуры стабильность четверной координации иона алюминия увеличивается, что ослабляет дестабилизирующее действие катиона Fe^{3+} . В связи с этим, при обжиге шлака в окислительной среде возможность стабилизации алюмокислородных тетраэдров и кристаллизации муллита появляется лишь при температурах 1100 °С и выше.

Наличие центров кристаллизации в шлаках ТЭС предопределяет высокую эффективность использования их в качестве основного компонента в составах масс при производстве керамических плиток по скоростной технологии.

Исследование процесса спекания и разработка составов масс для производства плиток для полов

Возможность получения керамических материалов с водопоглощением не более 3 % в значительной мере определяется химико-минералогическим составом глинистого сырья и добавок плавней. Так, введение 30–40 % шлака в состав масс на основе каолинито-гидрослюдистых веселовской и никифоровской глин позволяет получить в процессе скоростного обжига (скорость нагрева 20 °С/мин) при 1100 °С материал плотной структуры с требуемым водопоглощением. Для масс на основе запесоченной гидрослюдисто-каолининовой нижнекоропецкой глины добавка 30 % шлака не обеспечивает необходимого спекания плиток при 1100 °С, а увеличение количества шлака до 40 % сопровождается вспучиванием изделий. Образцы из карбонатной гидрослюдисто-монтмориллонитовой городокской глины вспучиваются до 1100 °С даже без дополнительного введения плавней.

Исследования глин различного минералогического состава и масс на их основе показали, что высокая склонность образцов к вспучиванию обусловлена резким падением структурной вязкости в интервале температур 800–900 °С. При нагревании глин каолинито-гидрослюдистого состава наблюдается более плавное понижение структурной вязкости, что замедляет процессы спекания, способствуя окончанию интенсивного газовыделения до закрытия пор. Для гидрослюдисто-каолининовых и гидрослюдисто-монтмориллонитовых глин, характеризующихся сильно развитым изоморфизмом, процессы образования расплава происходят более интенсивно при более низких температурах, что в условиях скоростного обжига приводит к вспучиванию изделий. Анализ спекаемости масс на основе глин различного химико-минералогического состава позволил вывести показатель, характеризующий склонность плиток к вспучиванию в определенном температурном интервале при обжиге их по скоростным режимам (табл. I). Рассчитанный коэффициент состава (K_c) учитывает особенности минералогического состава масс и предс-

твояет собой сумму отношения содержания кварцевого песка к сумме плавней и отношения содержания M_2O_3 , связанного в кристаллической решетке компонентов, к сумме содержания щелочных оксидов в массе и щелочноземельных оксидов глинистых минералов:

$$K_c = \frac{SiO_2 \text{ св.}}{\Sigma \text{ п.я.}} + \frac{M_2O_3 \text{ кр.}}{R_2O + RO \text{ г.я.}}$$

Уменьшение склонности масс к вспучиванию при увеличении отношения $SiO_2 \text{ св.} / \Sigma \text{ п.я.}$ установлено в работах В.Ф. Павлова. Отношение $M_2O_3 \text{ кр.} / R_2O + RO \text{ г.я.}$ выведено на основании литературных и экспериментальных данных и определяется различной склонностью к переходу в расплав M_2O_3 , входящего в кристаллическую решетку минералов, по сравнению с M_2O_3 , находящегося в составе стеклофазы, а также различной ролью катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Работами НИИстройкерамики подтверждена наиболее высокая диффузионная активность в силикатных расплавах катионов щелочных металлов. Для щелочноземельных оксидов максимальное воздействие на разрушение кристаллической решетки глинистых минералов, по данным Р. Гримма, проявляется в случае нахождения их в виде изоморфно-замещенных катионов.

Таблица I

Склонность масс к вспучиванию в зависимости от коэффициента состава (K_c)

| Интервал температур, в котором происходит вспучивание, °С | K_c |
|---|-----------|
| До 1050 | менее 3,3 |
| 1050-1075 | 3,7-3,9 |
| 1075-1100 | 4,2-4,6 |
| 1100-1125 | 4,7-5,2 |
| 1125-1150 | 5,4-6,1 |

Проведенные исследования показали, что с целью предупреждения вспучивания плиток при скоростном обжиге с максимальной температурой до 1100 °С K_c должен быть не менее 4,9-5,0. Этим требованиям отвечают массы на основе каолинито-гидрослюдистых глин. Массы на основе гидрослюдисто-каолинитовых глин характеризуются более низкими значениями K_c , что

предопределяет их узкий рабочий интервал обжига и повышенную чувствительность к вспучиванию. Для повышения значений K_c необходима замена части легкоплавкой глины более тугоплавкими каолинито-гидрослюдистыми глинами. Установлено, что такая замена приводит к повышению структурной вязкости массы в интервале температур 850-1050 °С, в результате чего заметно расширяется рабочий интервал обжига. Так, введение в состав масс на основе нижнекоропецкой глины 25-30 % более тугоплавких веселовской, дружковской и квасовской глин дает возможность увеличить рабочий интервал обжига с 20 °С до 50 °С.

При разработке шлакосодержащих масс с целью интенсификации процессов спекания наряду с шлаком ТЭС было предусмотрено введение щелочесодержащих компонентов (нефелиновый концентрат, стеклобой). Исследования показали, что совместное использование шлака и нефелинового концентрата приводит к увеличению предела прочности при изгибе и снижению водопоглощения плиток.

Оптимизация составов масс проводилась по двухфакторным моделям методом расчета и построения линий равного уровня функций отклика (водопоглощение и предел прочности при изгибе) на плоскости факторов. Проведенные расчеты позволили выделить область оптимальных составов, отвечающую содержанию 15-20 % шлака и 10-15 % нефелинового концентрата. Для масс на основе гидрослюдисто-каолининовой нижнекоропецкой глины оптимизация проводилась с учетом коэффициента состава. При этом оптимальным является введение в массу 30-40 % тугоплавкой глины при общем количестве глинистых 65-70 %.

С помощью рентгенофазового анализа установлено, что упрочнение керамического материала при совместном использовании шлака и нефелинового концентрата достигается за счет интенсификации спекания и усиления кристаллизации шлаковой составляющей в присутствии катионов щелочных металлов. Однако увеличение количества нефелинового концентрата выше 15 % нецелесообразно, так как в этом случае уменьшение водопоглощения незначительно, а прочностные характеристики снижаются. По данным электронной микроскопии, понижение прочности плиток обусловлено сильным оплавлением массы и образованием значительного количества стеклофазы, повышающей хрупкость шликера.

Применительно к скоростным режимам обжига плиток были

разработаны шлакосодержащие массы с использованием андезитовых и цеолитовых пород Закарпатья. Использование добавки 10-20 % андезита при пониженном содержании нефелинового концентрата (не более 3-5 %) позволяет получить при температуре 1100 °С плитки с водопоглощением до 3 %.

Физико-химические процессы образования шлакокерамических материалов при скоростном обжиге

Исследование физико-химических процессов формирования структуры керамических плиток проводилось на образцах из шлакосодержащих масс на основе никифоровской и веселовской глин, отобранных из секций роликовой печи поточно-конвейерной линии СМК-158 Львовского керамического завода. Максимальная температура обжига составляла 1100 °С, продолжительность - 60 мин.

Проведенными исследованиями установлено, что при скоростном обжиге наличие перепада температур между поверхностью и внутренними слоями плиток приводит к одновременному протеканию по сечению изделий противоположных по направлению окислительно-восстановительных процессов. Направленность окислительно-восстановительных реакций оценивали по изменению соотношения FeO и Fe_2O_3 .

Более ранний прогрев поверхности плиток способствует быстрому завершению процессов дегидратации глинистых минералов и создает условия для окисления органических включений и соединений железа. По данным химического анализа, в поверхностных слоях плиток процессы восстановления оксидов железа с образованием закисных форм происходят при температурах газовой среды 420-580 °С и совпадают с процессами дегидратации глинистых минералов. Дальнейшее повышение температуры сопровождается ослаблением газовыделения, что способствует диффузии кислорода и обратному переходу FeO в Fe_2O_3 .

Во внутренних слоях плиток, вследствие наличия перепада температур по сечению, дегидратация смещается в область более высоких температур. При скорости нагрева 20 °С/мин потеря химически связанной воды глинистыми минералами наблюдается в температурном интервале газовой среды 630-820 °С. При этом интенсивное газовыделение продуктов дегидратации прекращает доступ кислорода к внутренним слоям, способствуя об-

разованию в них восстановительной среды и восстановлению соединений железа вплоть до металлического. По данным химического анализа, эти процессы продолжаются до температуры 870 °С. Известно, что металлическое железо катализирует разложение монооксида углерода с образованием сажистого углерода, что приводит к появлению серой прослойки во внутренних слоях плиток в интервале температур 720–870 °С. Сжиганием проб в токе кислорода установлено, что содержание углерода в черной сердцевине обожженных плиток достигает 0,2 %, в то время как в светлых наружных слоях его количество примерно в 10 раз меньше.

Наряду с этим, восстановление Fe^{3+} с образованием закисных форм способствует появлению легкоплавких эвтектик и началу жидкофазного спекания изделий. Для шлакосодержащих масс интенсивное снижение водопоглощения и пористости наблюдается в интервале температур 820–880 °С, что приводит к резкому усилению восстановительных процессов.

При температурах выше 880 °С в основном завершаются процессы дегидратации, и становится возможной диффузия кислорода во внутренние слои плиток, что приводит к обратному окислению FeO до Fe_2O_3 и замедлению спекания изделий. Однако несмотря на уменьшение содержания закисного железа, интенсивность серой окраски сердцевины не изменяется, что подтверждает образование ее за счет отложения углерода. Повышение температуры выше 1040 °С интенсифицирует жидкофазное спекание плиток, что препятствует диффузии кислорода и приводит к повторному восстановлению оксидов железа. При этом образование большого количества расплава и насыщение его закисью железа обуславливает переход окраски сердцевины от серой до интенсивно черной. В плитках из масс на основе беложгущихся глин, характеризующихся низким содержанием оксидов железа, усиление окраски сердцевины расплавом незначительно, и после обжига цвет прослойки остается серым.

Выпуск опытно-промышленных партий плиток показал, что образцы, у которых в изломе присутствует черная сердцевина, характеризуются более низким (примерно на 0,5–1,5 %) водопоглощением и более высокими (в среднем на 10–15 %) значениями механической прочности, чем плитки из аналогичных масс без черной сердцевины. Электронно-микроскопическим и рентгенофа-

зовым анализами установлено, что уменьшение водопоглощения плиток при образовании черной сердцевины обусловлено более интенсивным спеканием керамического материала в восстановительной среде, а увеличение прочностных показателей — усилением процессов кристаллизации шлаковой составляющей. Однако появление черной сердцевины в плитках из масс с низкими значениями K_c предшествует их вспучиванию, в связи с чем на практике необходимо выработать технологические способы регулирования ее размеров.

Проведенные исследования показали, что направленность окислительно-восстановительных процессов во внутренних слоях плиток в значительной мере определяется изменением газопроницаемости материала в процессе обжига, которая пропорциональна его открытой пористости. Первостепенное влияние на формирование пористости оказывает удельное давление прессования и влажность пресс-порошка.

Установлено, что высокие значения удельного давления прессования или влажности пресс-порошка, вследствие значительного уплотнения массы при формовании, приводят к замедлению процессов газовой выделению и созданию условий для образования черной сердцевины. Однако уменьшение давления прессования и влажности пресс-порошка с целью устранения сердцевины не всегда является целесообразным, так как приводит к повышению водопоглощения плиток. Оптимальными параметрами формования, обеспечивающими требуемое спекание плиток и минимальные размеры черной сердцевины, является влажность пресс-порошка 5–6 % и удельное давление прессования 30–35 МПа.

Для уменьшения размеров черной сердцевины необходимо обеспечить условия для установления во внутренних слоях изделий окислительной среды, что для шлакосодержащих масс достигается изотермической выдержкой или более плавным подъемом температуры в интервале 800–900 °С. При этом продолжительность пребывания плиток в указанном интервале температур должна составлять не менее 20 мин. Показана возможность достижения этого за счет интенсификации процессов сушки в первых трех секциях сушил и использования четвертой секции в качестве дополнительной секции печи. При этом продолжительность пребывания плиток в зоне подогрева печи увеличилась с 30 до 37 мин, что дало возможность значительно уменьшить ра-

Таблица 2

Составы масс и эксплуатационные показатели плиток

| Масса № | Содержание компонентов, мас. % | | | | | | | | | | Показатели | | | |
|---------------|--------------------------------|-----------|-------------|----------------|-------------|------|------------------------|--------|-----------|-------------------|------------|----------------------------------|---------------------------------|--|
| | Глина | | | | | Шлак | Нефелиновый концентрат | Перлит | Стеклобой | Водопоглощение, % | Усадка, % | Предел прочности при изгибе, МПа | Истираемость, г/см ² | |
| | веселовская | форовская | дружковская | нижнекопеецкая | некопеецкая | | | | | | | | | |
| Заводские: | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 (ЛКЗ) | 70 | - | - | - | - | - | 15 | 15 | - | 2,8 | 7,1 | 38 | 0,06 | |
| 2 (ЛКЗ) | - | 70 | - | - | - | - | 15 | 15 | - | 2,5 | 7,0 | 42 | 0,05 | |
| 3 (МКЛ) | - | - | - | 65 | - | - | - | 20 | 15 | 4,0 | 9,2 | 35 | 0,08 | |
| Предлагаемые: | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 70 | - | - | - | - | 30 | - | - | - | 3,0 | 6,8 | 43 | 0,05 | |
| 2 | 70 | - | - | - | - | 20 | 10 | - | - | 1,9 | 7,3 | 49 | 0,03 | |
| 3 | 70 | - | - | - | - | 15 | 15 | - | - | 1,7 | 7,4 | 50 | 0,03 | |
| 4 | - | 70 | - | - | - | 30 | - | - | - | 2,4 | 6,9 | 46 | 0,05 | |
| 5 | - | 70 | - | - | - | 20 | 10 | - | - | 1,4 | 7,3 | 51 | 0,03 | |
| 6 | - | 70 | - | - | - | 15 | 15 | - | - | 1,2 | 7,4 | 50 | 0,03 | |
| 7 | - | - | 30 | 35 | 20 | 20 | 15 | - | - | 2,4 | 8,1 | 44 | 0,05 | |

меры и частоту появления черной сердцевины.

Промышленная апробация и внедрение разработанных шлакосодержащих масс

Результаты исследований дали возможность в период с 1983 по 1985 г.г. выпустить опытно-промышленные партии плиток из разработанных масс в условиях Львовского керамического завода (ЛКЗ) и Мукачевского завода керамической плитки (МЗКП). Переработка сырья и подготовка масс велась шликерным способом по существующей на заводах технологии.

В 1983 и 1984 гг. на ЛКЗ были выпущены промышленные партии плиток из шлакосодержащих масс № 1, 4 (табл. 2) и шлаконефелинсодержащих масс № 2, 3, 5, 6. Полученные плитки по физико-механическим показателям отвечали требованиям ГОСТ 6787-80. Заводские испытания показали, что совместное использование шлака и нефелинового концентрата позволяет наряду с уменьшением водопоглощения плиток увеличить их прочностные показатели (табл. 2). С 1986 г. разработанные массы внедрены на ЛКЗ в производство керамических плиток на пяти поточно-конвейерных линиях типа СМК-158.

На МЗКП с 1986 г. в производство керамических плиток внедрена масса № 7, в которой проведена замена 30 % нижнекоропецкой глины более тугоплавкой дружковской, что позволило получить плитки, отвечающие требованиям ГОСТ 6787-80.

За период 1986-1987 гг. экономический эффект от внедрения разработанных масс на ЛКЗ и МЗКП составил 157 тыс. руб.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны составы масс для производства керамических плиток с использованием шлаков ТЭС и изучены процессы формирования структуры шлакокерамического материала при скоростном обжиге. Установлена возможность получения плиток для полов из шлакосодержащих масс на основе тугоплавких глин по скоростной технологии.

2. Установлено наличие в шлаках ТЭС огненно-жидкого удаления скрытокристаллических образований муллита и герцинита, которые определяют протекание процессов кристаллизации масс при обжиге. При нагревании шлака в нейтральной и восстановительной средах в интервале температур 800-1200 °С

наблюдается кристаллизация муллита и герцинита. Обжиг шлага в окислительной среде в интервале 800-1100 °С сопровождается кристаллизацией гематита. Образование муллита в окислительной среде наблюдается в интервале 1100-1200 °С.

3. Показано, что температурные интервалы начала кристаллизации муллита в шлаках при нагревании в различных газовых средах определяются координационным состоянием иона алюминия в зависимости от изменения соотношения Fe^{2+} и Fe^{3+} . В окислительной среде ион трехвалентного железа за счет более высокой поляризационной способности в большей степени деформирует донорно-акцепторную $d-p(\pi)$ связь алюмоокислородных тетраэдров, способствуя переходу их в октаэдры, что замедляет кристаллизацию муллита. При повышении температуры устойчивость тетраэдрической координации иона алюминия увеличивается, способствуя кристаллизации муллита.

4. Для шлакосодержащих масс выведен показатель (коэффициент состава - K_c), позволяющий установить пригодность их для производства плиток для полов при скоростных режимах сушки и обжига. С целью обеспечения требуемого спекания плиток до температуры 1100 °С K_c должен составлять не менее 4,9-5,0. Исходя из требований по K_c , установлено, что для масс на основе легкоплавкого сырья доля каолинито-гидрослюдистых глин должна составлять не менее 30-40 % при общем содержании глинистых компонентов 65-70 %.

5. С целью интенсификации спекания шлакосодержащих масс при скоростном обжиге установлена эффективность использования комбинированных плавней, включающих 15-20 % шлага ТЭС и 10-15 % щелочесодержащей добавки. Увеличение количества щелочесодержащей добавки более 15 % нецелесообразно вследствие снижения прочностных показателей плиток.

6. Установлено, что образование черной сердцевины является следствием одновременного протекания процессов восстановления оксидов железа, каталитического отложения углерода в порах изделий и заплавления его расплавом, насыщенным закисью железа. Для уменьшения размеров черной сердцевины необходимо обеспечить условия для установления окислительной среды во внутренних слоях изделий, что для шлакосодержащих масс достигается изотермической выдержкой в интервале температур 800-900 °С. При этом продолжительность пребывания плиток в указанном интервале температур должна составлять не

менее 20 мин.

Оптимальными параметрами формования, обеспечивающими требуемое спекание изделий и минимальные размеры черной сердцевины, является удельное давление прессования 30-35 МПа и влажность пресс-порошка 5-6 %.

7. Разработанные шлакосодержащие массы внедрены на Львовском керамическом заводе и Мукачевском заводе керамической плитки. За период 1986-1987 гг. экономический эффект от их внедрения составил 157 тыс. руб.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Заводские испытания шлакосодержащих масс в производстве плиток для полов / М.В.Бек, М.Г.Пона, З.И.Боровец и др. // Реф. инф. ВНИИЭСМ. - 1984. - Серия 5. - Вып.8. - С.7-8.

2. Интенсификация процессов обжига керамических плиток из тощих масс / М.В.Бек, З.И.Боровец, А.Б.Хомяк и др. // Реф. инф. ВНИИЭСМ. - 1985. - Серия 5. - Вып.2. - С.2-4.

3. Шлакосодержащие массы для керамических плиток / И.Г.Шпынова, М.В.Бек, М.Г.Пона и др. // Стекло и керамика. - 1985. - № 6. - С.3-5.

4. Получение керамических изделий из шлакосодержащих масс методом литья в гипсовых формах / М.В.Бек, М.Г.Пона, З.И.Боровец и др. // Реф. инф. ВНИИЭСМ. - 1985. - Серия 5. - Вып.9. - С.10-11.

5. Свойства шлаков Бурштынской ГРЭС / М.В.Бек, М.Г.Пона, З.И.Боровец и др. // Строительные материалы и конструкции. - 1985. - № 4. - С.20.

6. Бек М.В., Пона М.Г., Боровец З.И. Утилизация отходов ГЭС за счет внедрения шлакосодержащих масс в производство керамических плиток // Мало- и безотходные технологии в энергетике как средство защиты окружающей среды и повышение эффективности топливоиспользования. - М., 1985. - Ч.2. - С.17-22.

7. Пона М.Г., Боровец З.И., Особенности применения шлаков в производстве керамических плиток различного назначения // Тез. докл. "Экономия и рациональное использование сырьевых, топливно-энергетических и других материальных ресурсов в строительстве." - Харьков, 1986. - С.85-86.

8. Влияние координационного состояния алюминия на водостойкость керамики / М.В.Бек, М.Г.Пона, А.Б.Хомяк, З.И.Боро-

вещ // Тез. докл. XI Украинской республиканской конференции по неорганической химии. - Киев, 1986. - С. 12.

9. Керамические плитки различного назначения на основе полукислых глин и шлаков ТЭС. / М.В.Бек, М.Г.Пона, З.И.Боровец, А.Б.Хомяк // Тез. докл. всесоюзного науч.-техн. совещ. "Керамика - 86". - М., 1986. - С. 65.

10. Использование шлаков ТЭС и горных пород Закарпатья в производстве керамических плиток / М.В.Бек, М.Г.Пона, З.И.Боровец // Тез. докл. всесоюзной конференции "Пути использования вторичных ресурсов для производства строительных материалов и изделий". - Чимкент, 1986. - Т. I. - С. 78-79.

11. З.И.Боровец. Низкообжиговые массы для производства плиток для полов // Химия, технология веществ и их применение. Вестн. Львов. политехн. ин-та. - Львов: Вища шк., 1986. - № 201. - С. 81-82.

12. Пона М.Г., Боровец З.И., Илив В.В. Особенности фазового состава керамических плиток из шлакосодержащих масс // Химия, технология веществ и их применение. Вестн. Львов. политехн. ин-та. Вища шк., 1987. - № 211. - С. 92-94.

13. Боровец З.И., Илив В.В. Структура и свойства шлаков ТЭС // Тез. докл. III науч.-техн. конф. молодых ученых "Молодые ученые - отрасли строительных материалов и строительству." - Белгород, 1987, - С. 19.

14. Бек М.В., Пона М.Г., Боровец З.И. Механизм образования черной сердцевины при скоростном обжиге плиток для полов из шлакосодержащих масс // Тез. докл. IX научных чтений "Ускорение научно-технического прогресса в промышленности строительных материалов и строительной индустрии". - Белгород, 1987. Ч. I. - С. 92.

15. А.с. № 1286568. Керамическая масса / М.В.Бек, М.Г.Пона, З.И.Боровец, И.В.Солоха, В.В.Илив, А.Б.Хомяк, О.Б.Даньчук // Б.И. № 4, 1987.

16. А.с. № 1286571. Керамическая масса для изготовления фасадных плиток и плиток для полов / М.В.Бек, М.Г.Пона, З.И.Боровец, Р.В.Кавута, О.Б.Даньчук, Н.И.Дутковская, В.Е.Сойка // Б.И. № 4, 1987.

17. А.с. № 1390215. Керамическая масса / М.В.Бек, М.Г.Пона, З.И.Боровец, И.В.Солоха, А.Б.Хомяк, В.В.Илив, О.Б.Даньчук // Б.И. № 15, 1988.

Зенон Иванович Боровец

КЕРАМИЧЕСКИЕ ПЛИТКИ ДЛЯ ПОЛОВ ИЗ ШЛАКОСОДЕРЖАЩИХ МАСС

Подписано в печать 21.12.88. АТ 13943. Формат 60x84 I/16.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,17. Усл. кр.-отт. 1,17. Уч.-изд. л. I.
Тираж 100 экз. Заказ 742. Бесплатно.

Белорусский ордена Трудового Красного Знамени
технологический институт им. С.М. Кирова.

220630. Минск, Свердлова, 13а.

Отпечатано на ротапринтере Белорусского ордена Трудового Красного
Знамени технологического института им. С.М. Кирова.

220630, Минск, Свердлова, 13.