

ОБЛИЦОВОЧНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НЕФЕЛИНОВОГО ШЛАМА

**Еромасов Р.Г., Савосина О.С.
Научный руководитель – профессор Никифорова Э.М.**

Сибирский федеральный университет

Особое место в широкой гамме керамических материалов занимают изделия строительной керамики. Долговечность, высокие художественные и декоративные свойства, полное отсутствие токсичности, химическая стойкость определили их широкое распространение в строительстве.

Традиционным сырьём для производства облицовочных плиток являются высококачественные глины, в том числе и каолины, кварцевый песок, полевые шпаты и т.п. Лишь частично оно заменяется промышленными отходами, при этом объёмы их использования весьма невелики. В качестве сырья для малоусадочных высокопрочных масс при скоростном обжиге используется тальк, волластонит, тремолит и др. Однако, эти материалы дефицитны и практически не применяются в отечественном производстве плиток в качестве основного сырьевого материала. По данным Красноярского края практически отсутствует сырьё для производства плиток, за исключением находящегося в эксплуатации Уярского месторождения глины, возможности которого в обеспечении края продукцией весьма ограничены.

Использование вторичных сырьевых материалов и отходов других производств является перспективным направлением для развития керамической промышленности. Это позволяет снизить себестоимость продукции и сэкономить традиционное керамическое сырьё. Кроме того, проблема получения материалов с необходимыми эксплуатационными свойствами за счёт уменьшения энергетических затрат становится всё более актуальной.

В Красноярском крае ежегодно накапливаются: значительные объёмы нефелинового шлама Ачинского глинозёмного комбината, использование которых для производства керамической плитки является наиболее перспективным.

Нефелиновый шлам - эгириновые отходы, образующиеся при переработке редкоземельных руд. Основными химическими компонентами нефелинового шлама являются CaO и SiO_2 , составляющие в сумме 85-88%. Практическое использование нефелинового шлама при производстве облицовочных керамических материалов обусловлено группой термохимических свойств шлама, определяющих возможность высокотемпературного взаимодействия шлама в ряде физико-химических систем и формирования спеков на его основе.

Целью настоящей работы является разработка на основе - нефелинового шлама Ачинского глинозёмного комбината составов керамических масс и исследование влияния технологических параметров получения облицовочных керамических материалов.

В результате проведенного патентно-информационного поиска установлено:

1) применение отходов промышленности в качестве сырьевого материала при получении облицовочной керамики предопределяет возможность интенсификации технологических процессов и повышения эксплуатационных свойств конечного продукта;

2) спекание известных сырьевых смесей по модели глина – отход промышленности сопровождается совершенствованием параметров кристаллизационной структуры, состоящей в зависимости от вида глинистого сырья и отхода, помимо стеклофазы из кварца, муллита, анортита, гематита и других кристаллических фаз;

3) применение отходов в качестве сырьевых компонентов шихты сводится в исследованиях в большинстве случаев к эмпирическому их подбору;

4) перспективным является направленный синтез новообразований в керамическом черепке путем соответствующей шихтовки сырьевых компонентов;

5) наиболее предпочтительными кристаллическими фазами, определяющими повышение физико-технические свойства облицовочных керамических материалов, являются пироксениты типа диоксида, анортита, а также волластонита.

Вследствие патентно-информационного поиска определены основные условия проведения экспериментальных работ:

- синтез волластонита наиболее предпочтителен для создания малоусадочных и высокопрочных структур, при предположительно максимальном выходе не ниже 1000 – 1150°C;

- область изменения молярного соотношения CaO/SiO_2 , необходимого для исследования находится в пределах от 0,4 до 1,2;

- основными факторами, намеченными в исследованиях для изучения их влияния на процессы структурообразования волластонитовых масс, является температура обжига (1100 – 1150 °С), продолжительность выдержки (0,5 – 4 часа), давление формования (28 – 50 МПа).

Необходимо подобрать оптимальные условия для получения керамического материала, соответствующего техническим требованиям на фасадную керамическую плитку. ГОСТ 13996 – 93 “Плитки керамические фасадные и ковры из них. Технические условия”

В качестве параметров оптимизации выбраны: водопоглощение, % (Y_1) и кажущаяся плотность в г/см^3 (Y_2), поскольку кажущаяся плотность и водопоглощение керамических материалов являются важными показателями их эксплуатационных свойств, обеспечивающих долговечность изделий.

В качестве факторов воздействия в условиях лаборатории выбраны: отношение CaO/SiO_2 (X_1); давление формования, МПа. (X_2); температура обжига, °С (X_3), поскольку эти факторы в большой степени воздействуют на представленные параметры оптимизации.

Соотношение CaO/SiO_2 влияет на выход волластонита – наиболее предпочтительной фазы для получения малоусадочных и высокопрочных структур.

Керамическая технологическая ценность волластонита состоит в высоких технологических и эксплуатационных свойствах: изделия имеют высокую механическую прочность, незначительное термическое и влажностное расширение и, вследствие этого, повышенную цекоустойчивость.

Для достижения данных соотношений рассчитали вещественный состав керамической шихты согласно химическому составу исходного компонента. Составы опытных масс приведены в таблице 1.

Уровни факторов и интервалы варьирования представлены в таблице 2.

Таблица 1 – Составы опытных масс

Молярное отношение CaO/SiO_2	Содержание сырьевых компонентов, масс. %		
	Нефелиновый шлам	Глина	Песок
0,4	30	62	8

0,6	44	48	8
0,8	54	38	8

Таблица 2 – Уровни факторов и интервалы варьирования

Фактор	Нулевой уровень	Интервал варьирования	Верхний уровень	Нижний уровень
CaO/SiO ₂	0,6	0,2	0,8	0,4
Давление формования, МПа	34	6	40	28
Температура обжига, °С	1125	25	1150	1100

Уравнения регрессии в натуральной форме имеют вид:

$$Y_1 = 50,002 + 129,836X_1 - 0,0897 X_2 - 0,036X_3 - 0,105X_1X_3;$$

$$Y_2 = - 1,54 - 0,45X_1 + 0,0033X_3;$$

По полученным уравнениям регрессии, для удобства восприятия, построены нижеследующие графики (рис 1,2).

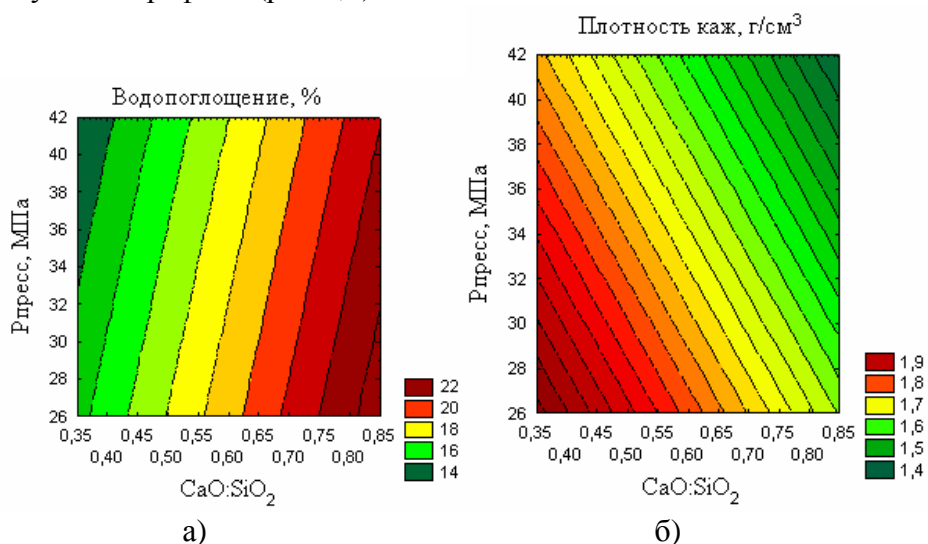


Рисунок 1 – Влияние соотношения CaO:SiO₂ и давление прессования на изменение водопоглощения (а) и кажущейся плотности (б), при фиксированной температуре обжига 1100°С.

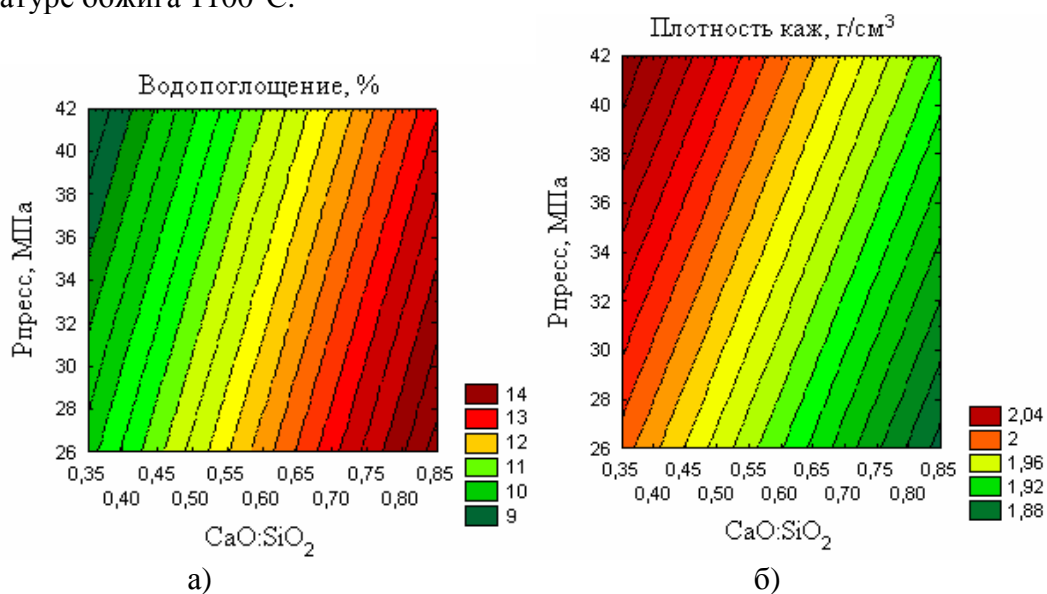


Рисунок 2 - Влияние соотношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ и давление прессования на изменение водопоглощения (а) и кажущейся плотности (б), при фиксированной температуре обжига 1150°C

В соответствии с рисунками 1, 2, 3, 4 можно сделать следующие выводы:

1) При постоянном значении температуры обжига ($X_3=1100^\circ\text{C}$) при фиксированном значении давления формования ($X_3=40$ МПа) с уменьшением содержания нефелинового шлама происходит увеличение плотности и уменьшение водопоглощения.

А при фиксированном отношении CaO/SiO_2 ($X_1=0,4$) с увеличением давления формования (X_2) кажущаяся плотность материала увеличивается. Это объясняется тем, что при более высоком давлении достигается более плотная укладка зерен. При этом происходит снижение водопоглощения.

2) При постоянном значении температуры обжига ($X_3=1150^\circ\text{C}$) с уменьшением соотношения CaO/SiO_2 (X_1) кажущаяся плотность керамического материала увеличивается, а водопоглощение уменьшается. Это можно объяснить тем, что с уменьшением соотношения CaO/SiO_2 уменьшается выход волластонита, синтез которого связан с формированием каркаса из разнонаправленных игольчато – волокнистых кристаллов, при образовании которых пористость образцов увеличивается.

Оптимальное соотношение крупной и мелкой фракций соответствует значению CaO/SiO_2 равной 0,4, что соответствует содержанию нефелинового шлама в шихте 30%. При большем содержании нефелинового шлама увеличивается содержание крупной фракции, что приводит к увеличению общей пористости.

С увеличением содержания нефелинового шлама происходит увеличение водопоглощения (Y_1) и уменьшение кажущейся плотности (Y_2). Это также объясняется тем, что с увеличением содержания крупной фракции нефелинового шлама образуется менее плотная укладка зерен.

С увеличением давления формования происходит увеличение плотности и снижение водопоглощения. Это объясняется тем, что в соответствии с формулой Бережного $\varepsilon = a - b \cdot \lg P$ с увеличением давления формования происходит снижение пористости и соответственно увеличение плотности.

С увеличением температуры обжига происходит увеличение плотности и снижение водопоглощения. Более высокая температура способствует образованию большего количества жидкой фазы, которая заполняет больший объем пор, что способствует большему уплотнению материала.

Область оптимальных составов ограничивается линией кажущейся плотности равной 2 г/см^2 , содержанием нефелинового шлама 0,4, давлением формования от 28 до 40 МПа и температурой обжига $T=1150^\circ\text{C}$.