

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт цветных металлов и материаловедения

институт

Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов

кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

_____ А.Ф. Шиманский

подпись инициалы, фамилия

« ____ » _____ 2019 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Синтез волластонитовой облицовочной керамики с использованием нефелино-
вого шлама АО «РУСАЛ Ачинск»

тема

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

код и наименование направления

22.04.01.05 Утилизация и переработка отходов потребления и промышленного
производства

код и наименование магистерской программы

Научный руководитель

_____ доц., канд.техн.наук

подпись, дата должность, ученая степень

Э.М. Никифорова

инициалы, фамилия

Выпускник

подпись, дата

М.Л. Степанова

инициалы, фамилия

Рецензент

_____ зав. каф. химии

подпись, дата с.н.с., д-р техн. наук
должность, ученая степень

Т.В. Ступко

инициалы, фамилия

Красноярск 2019

Продолжение титульного листа магистерской диссертации по теме «Синтез волластонитовой облицовочной керамики с использованием нефелинового шлама АО «РУСАЛ Ачинск»

Консультанты по
разделам:

Литературный обзор
наименование раздела

Э.М. Никифорова
инициалы, фамилия

Методическая часть
наименование раздела

Э.М. Никифорова
инициалы, фамилия

Экспериментальная часть
наименование раздела

Э.М. Никифорова
инициалы, фамилия

Охрана труда и окружающей среды
наименование раздела

Э.М. Никифорова
инициалы, фамилия

Экономическая часть
наименование раздела

Э.М. Никифорова
инициалы, фамилия

Нормоконтролер

Э.М. Никифорова
инициалы, фамилия

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Институт цветных металлов и материаловедения

институт

Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов

кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

_____ А.Ф. Шиманский

подпись инициалы, фамилия

« _____ » _____ 20 __ г.

ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
в форме магистерской диссертации

Студенту Степановой Марии Леонидовне

фамилия, имя, отчество

Группа ЦМ 17-26М

номер

Направление (специальность) 22.04.01

код

Материаловедение и технологии материалов

наименование направления

Тема выпускной квалификационной работы «Синтез волластонитовой облицовочной керамики с использованием нефелинового шлама АО «РУСАЛ Ачинск»

Утверждена приказом по университету № 16233/с от 09.11.2017 г.

Руководитель ВКР Э.М. Никифорова, канд.техн.наук, доцент каф. «Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов»

инициалы, фамилия, должность, ученое звание и место работы

Исходные данные для ВКР отчет по научно-исследовательской работе, отчет по производственной и преддипломной практике

Перечень разделов ВКР Литературный обзор, Методическая часть, Экспериментальная часть, Охрана труда и окружающей среды, Экономическая часть

Перечень графического материала презентация по теме выпускной квалификационной работы

Руководитель ВКР

подпись

Э.М. Никифорова

инициалы и фамилия

Задание принял к исполнению

подпись,

М.Л. Степанова

инициалы и фамилия студента

« ____ » _____ 20__ г.

РЕФЕРАТ

Выпускная магистерская диссертация по теме «Синтез волластонитовой облицовочной керамики с использованием нефелинового шлама АО «РУСАЛ Ачинск» содержит 117 страниц текстового документа, 57 использованных источников, 34 рисунка, 28 таблиц.

КЕРАМИЧЕСКАЯ МАССА, НЕФЕЛИНОВЫЙ ШЛАМ, СПЕКАНИЕ, ВОЛЛАСТОНИТ, ПРОЧНОСТЬ, ВОДОПОГЛОЩЕНИЕ.

Объектом исследования являются керамические облицовочные материалы.

Цель – разработка составов керамических масс и исследование технологических режимов получения керамических облицовочных материалов с использованием нефелинового шлама.

Задачи :

– исследование химического и минералогического состава нефелинового шлама и разработка составов керамических масс с его использованием для получения облицовочных керамических материалов;

– исследование технологических режимов получения облицовочной керамики с использованием нефелинового шлама, разработка технологической схемы производства.

В результате проведенных исследований разработаны составы керамических масс и установлены технологические режимы получения облицовочной керамики, соответствующей требованиям ГОСТ 13996 – 93 плитки, водопоглощение которой соответствует 7,62 %, прочность при изгибе достигает 22,5 МПа.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	8
1 Литературный обзор.....	11
1.1 Технология производства глинозема и сырьевых материалов на АГК.....	11
1.2 Транспортировка, размещение, хранение нефелинового шлама	14
1.3 Характеристика нефелинового шлама.....	15
1.4 Способы утилизации нефелинового шлама.....	18
1.5 Синтез полезных кристаллических фаз в системе CaO – SiO ₂	26
1.6 Традиционные сырьевые материалы для производства керамики...33	
2 Методическая часть.....	37
2.1 Получение керамических материалов	37
2.1.1 Подготовка и исследование исходных сырьевых материалов.....	37
2.1.2 Сушка и высокотемпературный обжиг	39
2.1.3 Исследование микроструктуры обожженных образцов.....	40
2.2 Методы определения плотности, водопоглощения, усадки.....	42
2.3 Планирование эксперимента.....	45
3 Экспериментальная часть.....	48
3.1 Исследование химического, минералогического и гранулометрическо- го состава нефелинового шлама.....	48
3.1.1 Характеристика глинистого сырья.....	49
3.2 Разработка составов керамических масс и исследование процессов об- разования волластонита.....	55
3.3 Оптимизация технологических режимов получения облицовочного керамического материала.....	65
3.3.1 Выбор параметров оптимизации управляемых факторов.....	65
3.3.2 Определение коэффициентов уравнения регрессии.....	72
3.3.3 Проверка значимости коэффициентов уравнения регрессии.....	73
3.3.4 Проверка адекватности уравнений регрессии.....	74

3.3.5	Определение абсолютной и относительной ошибки	77
3.3.6	Построение линий равных значений параметров	78
3.4	Технологическая схема производства керамических масс.....	84
4	Охрана окружающей среды.....	85
5	Экономическая часть.....	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....		107
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....		108
Приложение А.....		116
Приложение Б.....		117

ВВЕДЕНИЕ

АО «РУСАЛ Ачинский глиноземный комбинат» является крупнейшим предприятием России, осуществляющим комплексную переработку нефелиновой руды с получением глинозема, соды кальцинированной, минеральных удобрений (калий серноокислый), серноокислого алюминия. В результате этой переработки в качестве отходов образуется большое количество нефелинового шлама. На настоящий момент отходы комбината практически не используются и с каждым годом увеличиваются. По приблизительным данным на шламовых полях, как показано на рисунке 1.1, сосредоточено 221,371 млн. тонн отходов [1].



Рисунок 1.1 – Шламовые поля глиноземного комбината (г. Ачинск)

Утилизация нефелинового шлама является актуальной проблемой для города, не только с эстетической точки зрения, а главным образом с экологической. На сегодняшний момент нефелиновый шлам используется в качестве сырьевого компонента для производства строительных материалов – цемента, бетона, силикатного кирпича, а также в дорожных работах [2]. Безусловно, не-

значительное потребление нефелинового шлама не решает проблему его утилизации в значительных объемах.

Технология производства керамических строительных материалов, применяемых для наружной и внутренней отделки зданий и сооружений, основана на использовании качественного привозного сырья (светложгущиеся глины, перлит, нефелиновый сиенит и др.). Для керамической отрасли промышленности традиционным является глинистое сырье, дефицит которого обуславливается ограниченными запасами разрабатываемых месторождений. В различных отраслях промышленности ежегодно накапливается множество тонн отходов, переработка которых дает возможность расширения технологических процессов, повышения эксплуатационных свойств материалов – все это характеризует отрасль керамической промышленности как наиболее заинтересованную в вопросах ресурсосбережения [3].

Преимущественно, направленность современного развития науки и техники предполагает использование керамических материалов с высоким уровнем функциональных свойств. Особую активность при этом приобретает кальцийсиликатная керамика с волластонитовой кристаллической фазой благодаря ее улучшенным механическим свойствам, низкой теплопроводности, высокой термостойкости.

Перспективным материалом для получения облицовочных керамических материалов с синтезом кристаллической фазы волластонита является нефелиновый шлам.

Актуальность:

- расширение путей утилизации нефелинового шлама и решение экологических проблем;
- использование вторичных сырьевых материалов и отходов других производств является перспективным направлением для развития керамической промышленности;

– получение строительной керамики, базирующееся на направленном синтезе полезных кристаллических фаз, определяющих высокие эксплуатационные характеристики готовой продукции.

Цель: разработка составов керамических масс и исследование технологических режимов получения керамических облицовочных материалов с использованием нефелинового шлама.

Задачи :

– исследование химического и минералогического состава нефелинового шлама, а также характера его изменения с учетом периода хранения отхода в шламохранилищах;

– разработка состава керамических масс с использованием нефелинового шлама для получения облицовочных керамических материалов;

– исследование технологических режимов получения облицовочной керамики с использованием нефелинового шлама;

– разработка технологической схемы производства облицовочной керамики с использованием нефелинового шлама.

Научная новизна работы заключается в том, что установлено влияние дисперсности (фракционного состава) нефелинового шлама, входящего в состав шихты, на формирование кристаллических фаз облицовочной керамики. Содержание волластонита в обожженном материале увеличивается с 5,52 до 9,56 и далее до 16,2 масс. % при изменении используемой фракции нефелинового шлама от $-0,315+0,08$ до $-0,08+0,056$ и далее до $-0,056$ в сочетании с глиной и кварцевым песком фр. менее 0,056 мм.

1 Литературный обзор

Обзор проведен в направлении анализа технологической схемы производства глинозема, условий образования нефелинового шлама и его физико-химических свойств, оценки эффективных путей утилизации, выявления условий синтеза волластонита в процессе спекания керамических масс на основе нефелинового шлама.

1.1 Технология производства глинозема и сырьевых материалов на АГК

Сырьем для получения глинозема служит нефелиновая руда Кия-Шалтырского месторождения, расположенного в Тисульском районе Кемеровской области.

Нефелиновая руда – плотная ($2,67 \text{ т/м}^3$) горная порода магматического происхождения темно-серого цвета, содержащая в основном составе нефелин ($\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), пироксены (авгит, титаноавгит, диопсид), вторичные минералы нефелина (канкренин, содалит, натролит, анальцим), щелочные полевые шпаты и др.

Колебания минералогического состава руды, поступающей в глиноземное производство, незначительны, химический состав изменяется в следующих пределах: оксид алюминия (Al_2O_3) 25,5–27,5 %; диоксид кремния (SiO_2) 39–41 %; оксид железа (Fe_2O_3) 4–6 %; оксид кальция (CaO) 7–9 %; оксид натрия (Na_2O) 10–11,5 %; оксид калия (K_2O) 2,5–3,0 %; оксид магния (MgO) 1,0–2,5 %; оксид серы (SO_3) 0,1–0,5 %; хлор (Cl) 0,1–0,3 %. Насыпной вес руды составляет $1,6\div 1,7 \text{ (т/м}^3)$ [4].

Известняк Мазульского месторождения применяется как вспомогательное сырье при комплексной переработке нефелиновой руды в глиноземном производстве.

Известняк – горная порода осадочного происхождения, микрозернистой кристаллической структуры, серого и темно-серого цвета (встречается и бело-

го цвета). Основной минерал известняка – кальцит (CaCO_3). Кроме кальцита в известняке присутствуют другие минералы (альфа-кварц, каолинит, мусковит, полевые шпаты, доломит и др.) в переменных количественных соотношениях.

Химический состав известняка, используемого в производстве глинозема, изменяется в следующих пределах: оксид алюминия (Al_2O_3) 0,1–1,0 %; диоксид кремния (SiO_2) 1,0–5,0 %; оксид железа (Fe_2O_3) 0,1–1,0 %; оксид кальция (CaO) 50–55 %; оксид магния (MgO) 0,4–1,0 %; оксид серы (SO_3) 0,1–1,0 %. Объемный вес известняка 2,7 % (т/м^3), насыпной вес известняка $1,6 \div 1,7$ % (т/м^3) [5].

Известняк с Мазульского рудника автотранспортом подается в отделение дробления известняка. Дробленный известняк через склад усреднения или напрямую системой ленточных конвейеров подается в приемные бункера отделения приготовления шихты глиноземного производства. Аппаратурно-технологическая схема представлена в приложении А.

Цех спекания предназначен для спекания шихты во вращающихся печах с целью перевода оксида алюминия, содержащегося в нефелиновой руде, в легкорастворимые соединения – алюминаты натрия и калия, и связывания диоксида кремния в труднорастворимое соединение – двухкальциевый силикат;

В цехе гидрохимии осуществляется переработка спека с целью получения гидроксида алюминия и содопоташного раствора [6].

Назначение процесса выщелачивания заключается в максимально возможном переводе в раствор из спека оксида алюминия, оксидов натрия и калия и отделении раствора от белитового шлама.

Агитационное выщелачивание спека осуществляется в стержневых мельницах с последующей промывкой шлама в вертикальных аппаратах и затем в четырех параллельно работающих технологических нитках промывки.

Спек из силоса челюстным дозатором подается на ленточные конвейеры и далее в точки стержневых мельниц. В стержневые мельницы для выщелачивания спека подаются содощелочной раствор и промывка. Из мельниц выходит пульпа с Ж:Т = 1,5 – 3,0 ед. и содержанием частиц шлама 1 мм не более 40 % (остаток на сите + 1,0 мм).

При работе вертикальных аппаратов с последующей подачей шлама на шламовое поле, для промывки используется горячая подшламовая вода. Промытый и осаждённый в вертикальных аппаратах шлам, содержащий частицы более 0,2 мм, разгружается через конуса аппаратов и насосами направляется для измельчения в шаровые мельницы домола. В этом случае шлам не домалывается на второй стадии, а сразу после сгущения в восьмых сгустителях откачивается насосами 5ГРТ-8 в мешалки шлагоудаления.

С хвостовых сгустителей шлам подаётся на вторую стадию домола на доизмельчение для цементного производства.

Технологическая схема подачи и распределения шламовой пульпы цеха гидрохимии приведена на рисунке 1.2.

Назначение отделения обескремнивания – очистка алюминатного раствора от диоксида кремния переводом диоксида кремния в белый шлам и подогрев горячей воды для отделений выщелачивания.

Назначение отделения карбонизации – разложение алюминатного раствора с получением гидроксида алюминия, содобикарбонатного и содощелочного растворов.

На участке кальцинации осуществляется прокаливание гидроксида алюминия во вращающихся печах. Материал проходит ряд температурных (технологических) зон, отвечающих определенным стадиям превращения прокаливаемого гидроксида алюминия.

Охлаждение происходит за счет теплообмена между глиноземом и поступающим воздухом. Дальнейшее охлаждение осуществляется в холодильниках кипящего слоя.

Глинозем представляет собой порошок белого цвета с насыпным весом от 0,9 до 1,0 г/см³ [4].

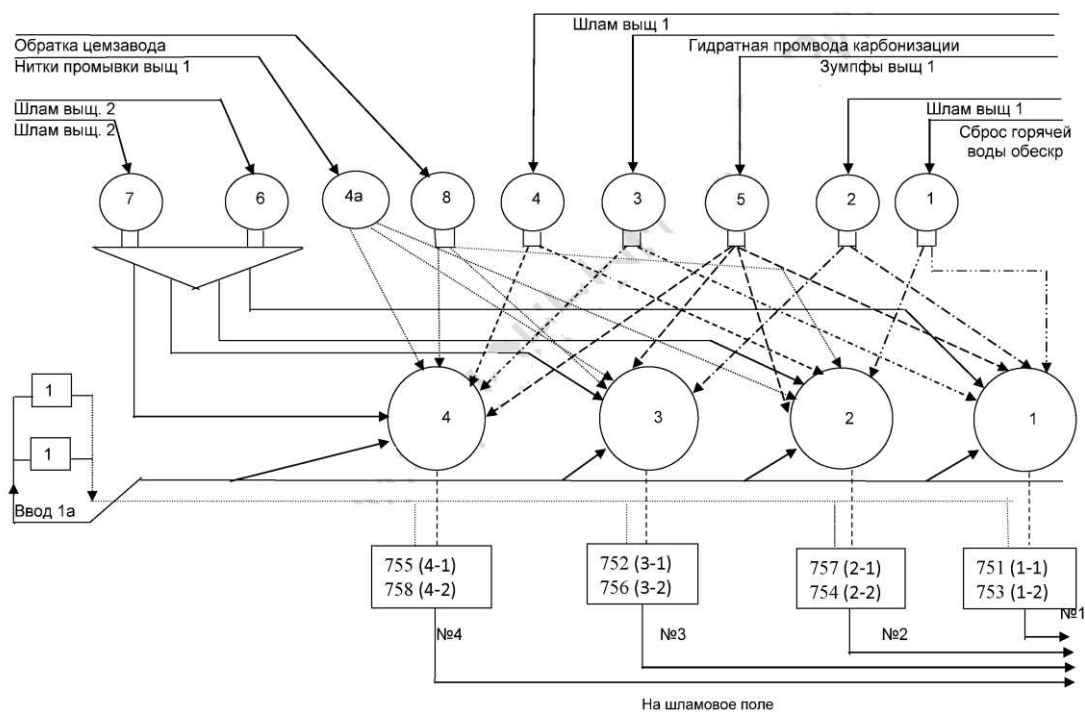


Рисунок 1.2 – Технологическая схема подачи и распределения шламовой пульпы цеха гидрохимии

1.2 Транспортировка, размещение, хранение нефелинового шлама

Нефелиновый шлам системой гидротранспорта направляется в шламохранилище АО «РУСАЛ Ачинск», представляющего собой комплекс гидротехнических накопителей жидких промышленных отходов. Шламохранилище разделено на три карты (№ 1, 2, 3) шламового поля предназначенных для: складирования нефелинового шлама глиноземного производства; складирования золы и шлака ТЭЦ; осветления оборотной подшламовой воды; подготовки нефелинового шлама для производства силикатного кирпича и отгрузки другим потребителям.

В настоящее время шламовая карта № 1 уже выведена из эксплуатации в связи с её заполнением. Основными действующими являются карты № 2 и № 3. Укладка шлама и золошлаков в емкости карт шламохранилища представлена в таблице 1.1 [1].

Таблица 1.1 – Заполнение емкостей карт (№ 2, 3) шламохранилища

		Вместимость на 01.01.18 г. (тыс. тонн)	I кв.	II кв.	III кв.	IV кв.	Итого: Заполнение емкости за 2018 г.	Остаток вместимости на 01.01.19 г. (тыс. тонн)
Карта № 2	Шлам	3849,0	1137,2	270,3	281,7	278,4	1967,5	1843,6
	Шлак, зола		16,58	6,9	6,69	7,6	37,9	
	Итого		1153,7	277,2	288,4	286,0	2005,4	
Карта № 3	Шлам	135830,0	389,8	1351,2	1408,5	1391,9	4541,4	131216,4
	Шлак, зола		8,3	20,9	20,1	22,9	72,2	
	Итого		398,1	1372,1	1428,6	1414,8	4613,6	

Насыпь шламового отвала растет с огромной скоростью, это связано с тем, что такой отход, как «шлам» практически не используется, что еще раз подтверждает проблему как экологического, так и эстетического характера в городе Ачинске, а также требуется расширение номенклатуры продукции, производство которой будет потреблять нефелиновый шлам.

1.3 Характеристика нефелинового шлама

Нефелиновый шлам образуется при выщелачивании нефелино-известняковых спеков, поэтому химический состав шлама определяется составом перерабатываемого сырья (нефелин, известняк, топливо), дозировкой компонентов шихты и степенью извлечения оксида алюминия и щелочи процесса выщелачивания.

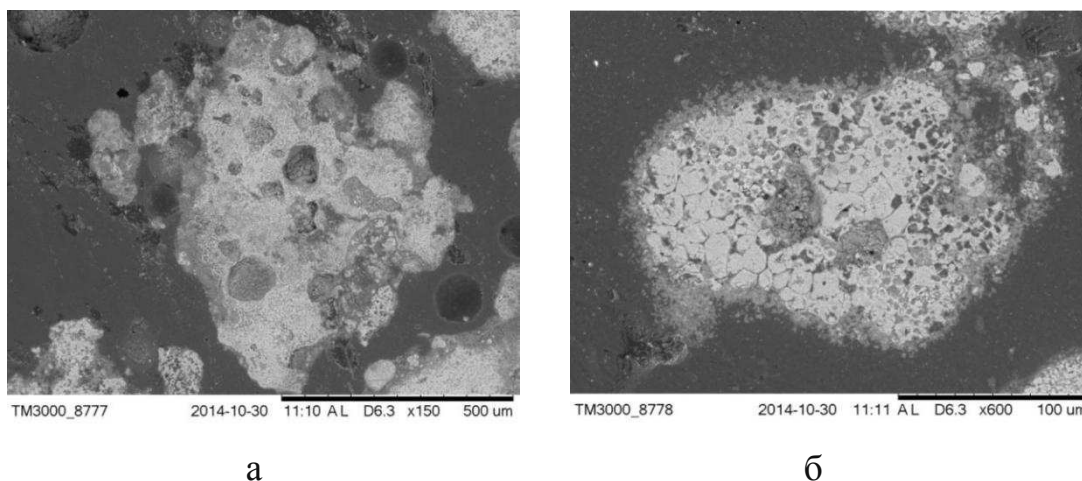


Рисунок 1.3 – Микроструктура частиц нефелинового шлама:
а – увеличение $\times 150$; б – увеличение $\times 600$ [7]

Двухкальциевый силикат, являющийся основным компонентом нефелинового шлама, находится в виде фазы белита – твердого раствора в котором находятся оксиды: Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO и др.

Химический состав нефелинового шлама приведен в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Химический состав нефелинового шлама, %

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	Na_2O	K_2O	SO_3	F
Нефелиновый шлам	29,46	3,06	3,54	57,74	1,5	2,34	1,82	0,80	0,37	0,48

По данным рентгенофазового анализа [7] на рисунке 1.4, нефелиновый шлам представлен в основном ларнитом ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$) с небольшой примесью ранкинита ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$), а также присутствуют слабые линии карбоната кальция (кальцит, CaCO_3).

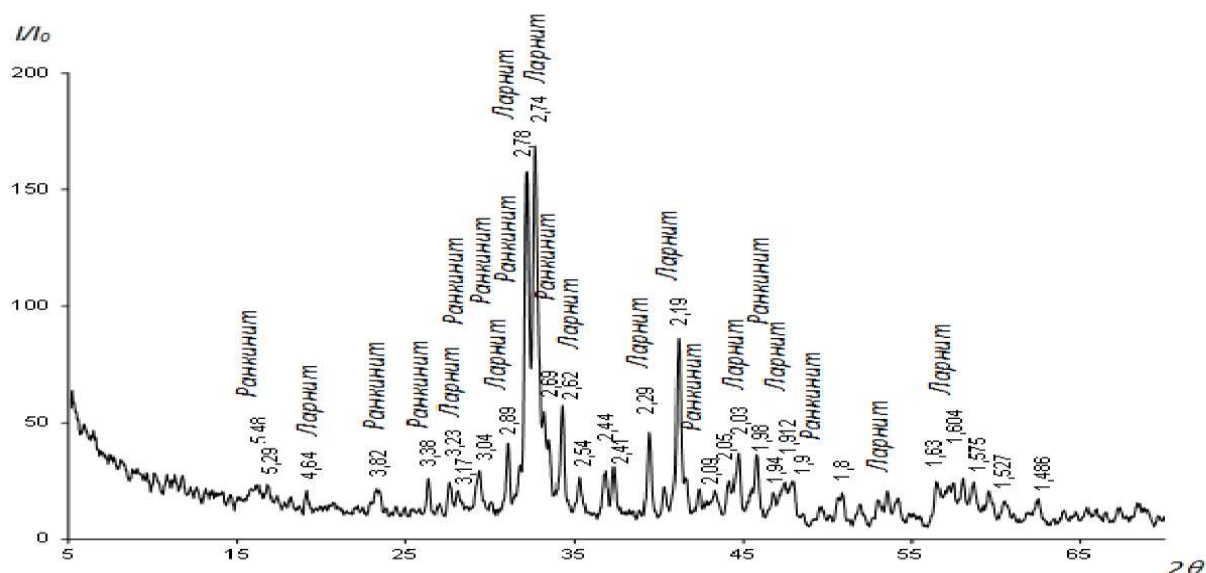


Рисунок 1.4 – Фрагмент дифрактограммы нефелинового шлама

Гранулометрический состав нефелинового шлама характеризуется наличием фракций от $-0,05$ до $+2,5$ мм. По классификации песков для строительных работ нефелиновые шламы могут быть отнесены к пескам «очень мелкий», «мелкий» и «средний». Пористость нефелинового шлама является его естественным свойством и формируется на двух этапах технологии – при спекании шихты и при выщелачивании спека. Суммарная пористость нефелинового шлама составляет 30 – 60 % при размере пор от 0,01 до 1 мм. Гранулометрический состав шлама в сочетании с пористостью, плотностью и другими специфическими свойствами делает перспективным использование его в качестве заполнителя в легких бетонах, теплоизоляционных и керамических облицовочных материалах [8].

Таблица 1.3 – Гранулометрический состав нефелинового шлама [7]

Размер фракции, мм	Содержание фракции, %
Более 2,0	1,3
1,0 – 2,0	11,1
0,5 – 1,0	26,6
0,25 – 0,5	26
0,1 – 0,25	20

Продолжение таблицы 1.3

0,05 – 0,1	8,1
0,01 – 0,05	5,7
Менее 0,01	1,2

Нефелиновый шлам характеризуется свойствами:

- химической инертностью в некоторых агрессивных средах;
- высокой пористостью (микро- и макропористость);
- определенными значениями насыпного, объемного и удельного веса;
- высокая морозостойкостью и водостойкостью;
- диапазоном химического состава, позволяющим использовать нефелиновый шлам в качестве основного компонента ряда промышленных шихт;
- определенной огнеупорностью, связанной с высоким содержанием двухкальциевого силиката;
- значительной прочностью гранул;
- химическим взаимодействием с компонентами некоторых технических составов, обеспечивающим формирование технического камня [9].

1.4 Способы утилизации нефелинового шлама

Комплекс уникальных химических и физико-химических свойств нефелинового шлама делает перспективным его использование в разных отраслях промышленности как показано на рисунке 1.5 [10,11].

Автоклавные материалы. Нефелиновый шлам в чистом виде и с активаторами твердения в условиях автоклавной обработки проявляет высокую гидравлическую активность, что используется для получения материалов типа силикатного кирпича с применением в качестве вяжущего нефелинового цемента [10].

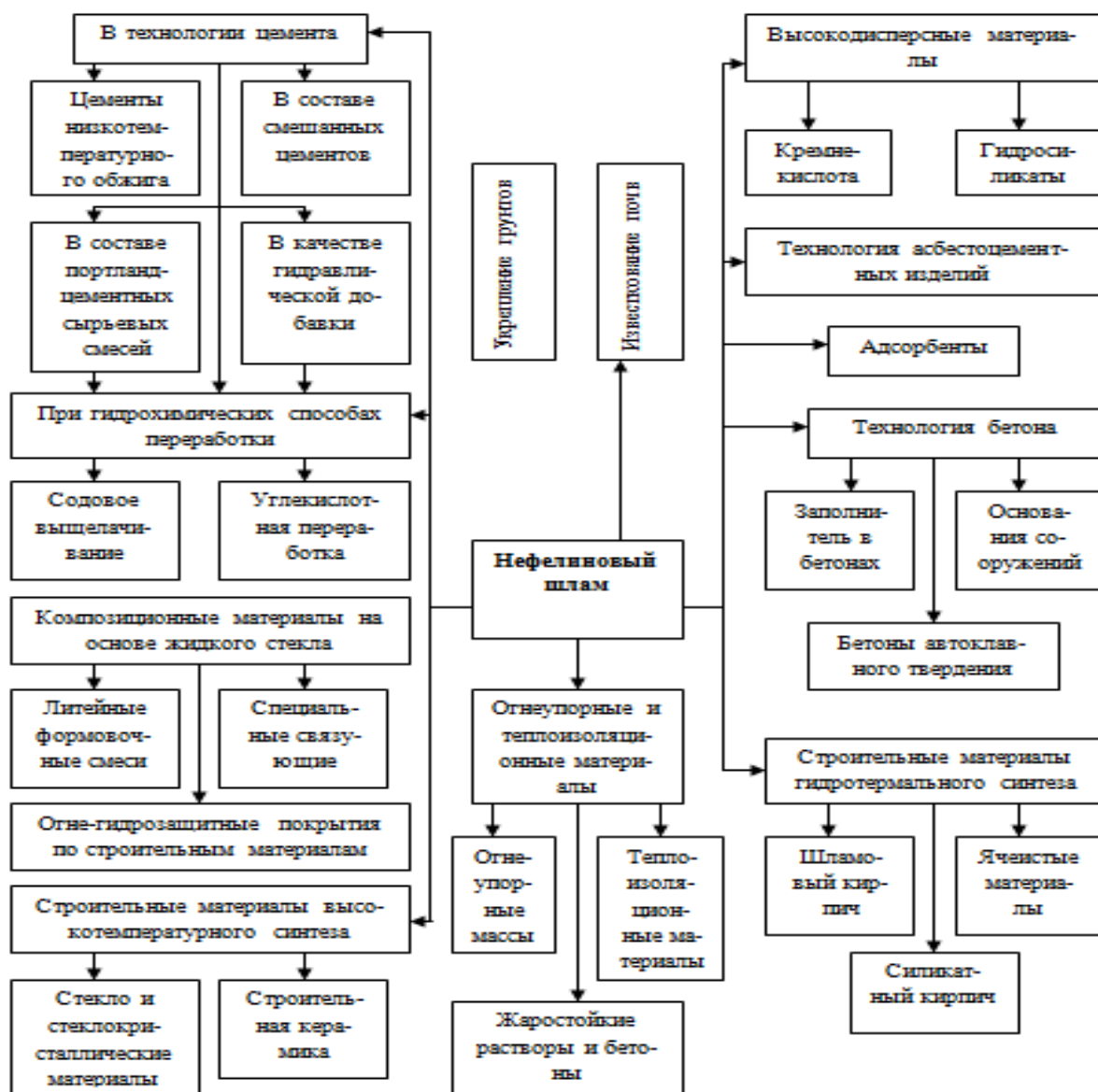


Рисунок 1.5 – Схема областей использования нефелинового шлама

Огнеупоры. Возможность использования нефелинового шлама в технологии огнеупоров осуществляется по следующим направлениям: в качестве компонента огнеупорных масс и в составе композиционных материалов. Так, нефелиновый шлак является компонентом огнеупорных бетонов на жидком стекле, обладающих специфическими свойствами – высокими прочностью, термостойкостью, огнеупорностью, химической стойкостью и т.д., используется для производства жаростойкого газобетона. Нефелиновый шлак определенного фракционного состава может быть использован для получения легковесного теплоизоляционного материала при использовании связки любого типа (например, алюмофосфатная связка). В составе огнеупорных шихт нефелино-

вый шлак может быть использован для производства традиционных огнеупоров, например, периклазо – белитовых [12,13,14].

Стекло и ситаллы. Для получения стекла и стеклокристаллических материалов шихту составляют из нефелинового шлака в смеси с кварцевым песком, глиной или нефелином и рассчитывают на кристаллизацию низкоосновных силикатов кальция. Содержание CaO в стеклах составляет 18 – 50 %. Фазовый состав закристаллизованных стекол (шламоситаллов) представлен волластонитом, геленитом и $\beta - 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ [15,16].

Отвердители литейных форм. При изготовлении литейных форм для стального и чугунного литья используют нефелиновый шлак в качестве порошкового отвердителя, что основано на иницировании твердения силиката натрия. При введении в состав жидкого стекла нефелинового шлака протекают химические реакции образования кальциево-натриевых гидросиликатов, кальциевых гидросиликатов и выделения кремнегеля, обеспечивающие твердение во всем объеме массы. Известны также вяжущие композиции для изготовления литейных форм на основе белито-гипсового вяжущего [17,18].

Сорбенты. Для очистки сточных вод от микроколичеств ионов цветных и тяжелых металлов может быть использован нефелиновый шлак в качестве неорганического сорбента. Вступая в реакции ионного обмена с растворами цинка (Zn^{2+}), свинца (Pb^{2+}), кадмия (Cd^{2+}), никеля (Ni^{3+}), меди (Cu^{2+}), ортосиликат кальция образует малорастворимые силикаты этих металлов, выводя их из раствора и накапливая в твердой фазе – в составе сорбента [19].

Кислотоупорный цемент. Кислотоупорный цемент является вяжущим веществом специального назначения, получаемым из кислотостойкого заполнителя (молотый кварцевый песок, диабаз), жидкого стекла и кремнефтористого натрия в качестве инициатора (ускорителя) твердения. Практическое использование кремнефтористого натрия сопряжено с рядом трудностей, главной из которых является его токсичность.

В ряде кислотоупорных цементов кремнефтористый натрий может быть заменен нефелиновым шламом, также выполняющим роль инициатора твердения [20].

Тонкодисперсные наполнители на основе кремнекислоты и гидросиликатов кальция. Тонкодисперсные наполнители, используемые в технологии пластмасс, красок, бумаги и т.д., получают в основном двумя способами: гидротермальным синтезом из извести и кварца или путем обменной реакции между силикатом натрия (жидким стеклом) и хлористым кальцием [21].

Портландцемент. Одним из перспективных направлений утилизации нефелинового шлама является использование его в производстве портландцемента. Преимущества нефелинового шлама в составе портландцементных сырьевых смесей перед традиционными сырьевыми смесями на основе известняка и глины следующие. Главное преимущество – повышение производительности вращающихся печей, определяемое увеличением выхода клинкера из 1 т сырьевой смеси. Так, если для традиционной сырьевой смеси потери при прокаливании составляют в среднем 36 – 38 %, расход сырьевой смеси на 1 т клинкера 1,56 – 1,61 т, а выход клинкера 0,62 – 0,64 т, то сырьевая смесь с использованием нефелинового шлама характеризуется потерями при прокаливании 20 – 24 %; расходом сырьевой смеси на 1 т клинкера 1,25 – 1,31 т, выходом клинкера из 1 т сырьевой смеси 0,76 – 0,80 т. Повышение производительности вращающихся печей составляет 22 – 28 %. Суммарное снижение удельного расхода тепла на обжиг при использовании нефелинового шлама в составе сырьевой смеси составляет 25 – 35 %. Портландцементные смеси на основе нефелинового шлама имеют ряд специфических особенностей, определяющих процессы клинкерообразования, фазовый и химический состав клинкера, строительные-технические свойства цемента и др. [21,22].

Дорожное строительство. В дорожном строительстве нефелиновый шлам может быть использован для укрепления грунтов в составе цементных композиций, а также в качестве отвердителя жидкостекольных инъекционных составов. Специфический зерновой состав и пористость нефелинового шлама

позволили рекомендовать его использование в качестве дренирующего слоя дорожной одежды, обеспечивающего высокий коэффициент фильтрации наряду с высокими физико-механическими свойствами и морозостойкостью. Использование нефелинового шлама естественного гранулометрического состава в качестве оснований (при возведении фундаментов и в дорожном строительстве, обратной засыпке) основано на способности нефелинового шлама к самостоятельному гидратационному твердению. В природных условиях такой шлак может превращаться в искусственный камень достаточно высокой прочности [23,24].

Бетоны. Возможность использования нефелинового шлама в технологии бетона обусловлено группой гидрохимических свойств шлама, определяющих закономерности взаимодействия шлама с водой и водными растворами кислот, щелочей и солей и физико – химических свойств (гранулометрический состав, пористость, прочность гранул, плотность). Гранулометрический состав нефелинового шлама позволяет использовать его в качестве мелкого заполнителя при изготовлении легкого и тяжелого бетона, а также при сооружении оснований и фундаментов. В технологии бетонов можно использовать также нефелиновые цементы. При использовании нефелинового шлама коэффициент конструктивного качества бетона получается выше, чем бетона с керамзитовым песком, при одних и тех расходах цемента на 50 – 70 % [25,26] .

Керамические материалы. Практическое использование нефелинового (белитового) 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. Возможно получать обжиговые изделия типа глиняного кирпича на базе нефелинового шлама естественной гранулометрии с модулем крупности 1,5 – 2,5 и пластичной глины путем полусухого прессования с последующим обжигом при 800 – 900 °С. Керамические массы из нефелинового шлама и пластичной глины обладают хорошими формовочными свойствами и после обжига дают изделия, удовлетво-

ряющие стандартным требованиям по прочности, водостойкости, водопоглощению, объемному весу, морозостойкости и др. [26,27].

В работе [29] получают керамический кирпич с повышенной морозостойкостью и прочностью при сжатии, которая достигается добавлением в керамическую композицию нефелинового отвального шлама, размолотого до прохода через сито 1,0 мм с содержанием оксидов, масс. %: SiO_2 – 30,7; Al_2O_3 – 7,0; Fe_2O_3 – 5,3; CaO – 53,3; MgO – 1,4; R_2O – 1,8 и SO_3 – 0,5 при следующем соотношении компонентов, масс. %: межсланцевая глина 50–70, горелые породы 25–38, нефелиновый отвальный шлам 5–12. Использование техногенного сырья при получении керамического кирпича способствует утилизации промышленных отходов, охране окружающей среды, расширению сырьевой базы для керамических материалов.

Для изготовления облицовочной плитки в работе [30] получили керамическую массу (%): каолин 55,6 – 59,0; песок кварцевый 20,0 – 22,0; каолин обожженный 3,0 – 5,0; нефелин-сиенит 4,5 – 5,5; бентонит 2,0 – 2,5; жидкое стекло 0,1 – 0,2; волластонит 9,0 – 11,0. Техническим результатом изобретения является повышение прочности облицовочной плитки, полученной из керамической массы.

Авторы [31] экспериментально подтвердили, что введение в керамические массы нефелина приводит к образованию стеклофазы при диффузии щелочных окислов из структуры нефелина и увеличивает количество кристаллизующихся кварца и муллита, что улучшает физико-механические показатели изделий.

Наличие в составе нефелинового шлама оксидов кальция и кремния дает возможность при подшихтовке соответствующими оксидами получить керамические пигменты со структурами волластонита и диопсида: $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 \rightarrow 2(\text{CaSiO}_3)$ и $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 3\text{SiO}_2 + 2\text{MgO} \rightarrow 2(\text{CaMgSi}_2\text{O}_6)$ [32].

Для создания малоусадочных, в то же время высокопрочных структур, перспективными являются кальциево - силикатные системы. Синтез волластонита, как наиболее предпочтительной кристаллической фазы с учетом его ке-

рамической технологической ценности, обеспечивает получение изделий на основе нефелинового шлама, характеризующихся достаточно низкой усадкой, высокой прочностью при изгибе и морозостойкостью. Проведенные исследования свойств готовой продукции оптимальных составов подтвердили прогнозы о благоприятной пористости образцов, обеспечивающей высокие эксплуатационные свойства керамических материалов.

Авторами [33], разработан состав керамической массы и технологические режимы синтеза волластонита на основе техногенного сырья – нефелинового шлама Ачинского глиноземного комбината. Выявленные свойства экспериментальных образцов такие как плотность, пористость, угол смачивания алюминием, теплопроводность, прочность, модуль упругости позволяют рекомендовать полученный материал для промышленного использования.

В работе [34] показана эффективность использования нефелинового шлама, как перспективного сырьевого материала для синтеза волластонита. Минимальные значения водопоглощения и максимальные значения прочности и плотности достигаются при оптимальном соотношении CaO/SiO_2 от 0,4 до 0,8 и температуре обжига 1100 – 1150 °С. В выявленном оптимальном диапазоне CaO/SiO_2 обеспечивается максимальная интенсивность кристаллизации волластонита.

В представленных работах [35,36,37] видно, что с добавлением волластонита изделия приобрели повышенную термостойкость, снижение линейной усадки, а также снижение плотности теплопроводности.

Волластонит - это природный силикат кальция с химической формулой CaSiO_3 . Природный волластонит обычно содержит кварц, кальцит, диопсид, пироксен и другие сопутствующие минералы. Атомы железа, магния, марганца могут замещать атомы кальция в волластонитовой решётке, образуя изоморфные примеси.

Синтезированный волластонит характеризуется, как правило, мелкокристаллической структурой со значительной дефектностью. Различия в структуре природного и искусственного волластонита определяют и существенные разли-

чия их физических свойств. Свойства синтезированного волластонита во многом зависят от того, из каких исходных материалов и каким способом он получен. Значительно отличается от структуры природного минерала тонкодисперсная высокодефектная структура волластонита, полученного из кремнеземистого известняка. В керамических массах с синтезированным из кремнеземистого известняка волластонитом формируется значительно больше анортита. При этом снижается содержание кварца и несколько растет доля стеклофазы. Синтетический волластонит в отличие от природного характеризуется высокой степенью дисперсности, однородностью по составу и строению, низким содержанием примесей. Температура плавления синтетического волластонита на 100-200 °С ниже, чем у природного [38] .

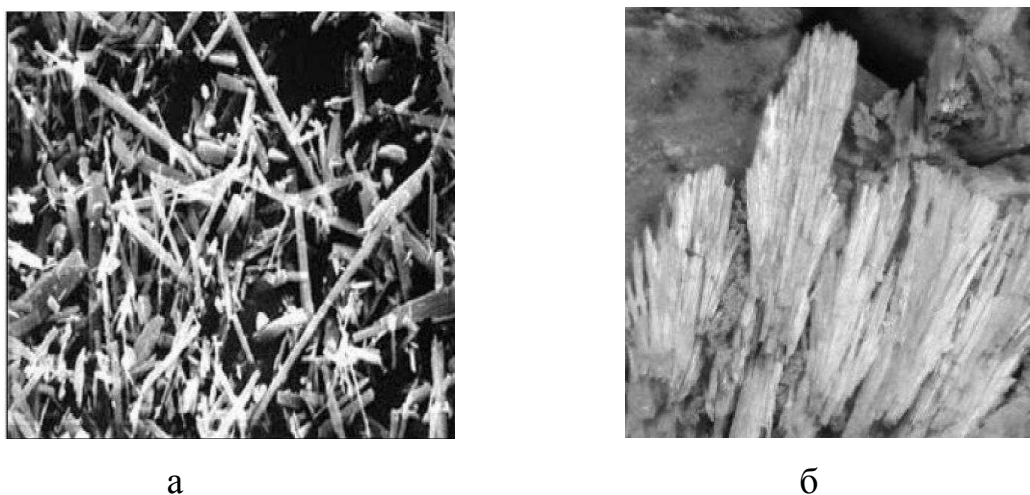


Рисунок 1.6 – Кристаллы волластонита искусственного (а) и природного (б)

1.5 Условия синтеза полезных кристаллических фаз, включая волластонит

Для создания малоусадочных, в то же время высокопрочных структур предпочтительным является синтез таких кальцийсодержащих минералов как

волластонит $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, анортит $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, диопсид $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$, геленит $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ и др.

Наиболее предпочтительным является синтез волластонита ввиду образования в структуре конечного продукта каркаса из разнонаправленных игольчато-волоконистых кристаллов. Строение волластонита $\beta - \text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ – цепочное с кольцевым радикалом Si_3O_9 , с периодом по оси $\beta=7,3 \text{ \AA}$, обеспечивающее таблитчатую структуру кристаллов волластонита [39].

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 [40].

Процесс твёрдофазного синтеза волластонита происходит при обжиге смеси, состоящей из кремний- и кальцийсодержащего сырья с различными добавками или без них, при температурах ниже температуры плавления основных компонентов и образующихся силикатов.

Основным условием протекания твёрдофазовых реакций является наличие массообмена между реагирующими твёрдыми веществами за счёт процесса диффузии.

Важными факторами, влияющими на скорость процесса твердофазного синтеза являются: гранулометрический состав смеси (в том числе дисперсность, однородность), химический состав и температура.

Первичным образованием в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (рис. 1.7) независимо от соотношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ является ортосиликат кальция $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Исходя из этого следует, что образование трехкальциевого бисиликата $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ и трехкальциевого силиката $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в твёрдофазных реакциях маловероятно при любых соотношениях. Образование волластонита возможно при соотношении $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1$ по реакции $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 = 2(\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)$. В остальных случаях $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ является наиболее устойчивым образованием.

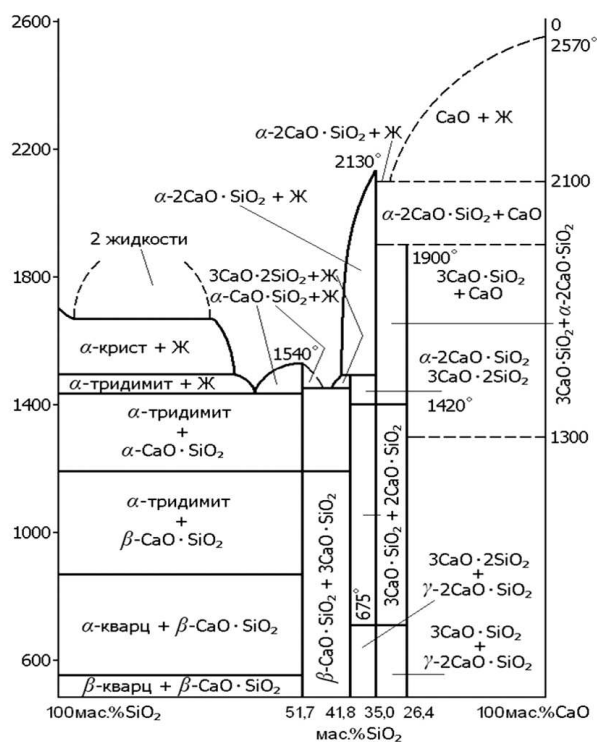


Рисунок 1.7 – Диаграмма состояния системы CaO-SiO₂

Установлено [41,42], что на протекание процессов силикатообразования в бинарной системе CaO – SiO₂ основное влияние оказывает температура обжига, продолжительность выдержки, молярное соотношение CaO:SiO₂, дисперсность сырьевых материалов, способ и давление формования. При температурах выше 850°C в продуктах спекания отмечено наличие β – волластонита, белита, кристобалита, следов анортита и муллита. Максимальное содержание β – CaSiO₃ зафиксировано при 1100 °C.

Анализ многочисленных исследований по синтезу волластонита позволяет предположить следующую гипотезу синтеза волластонита.

Синтез волластонита преимущественно происходит из CaO и SiO₂. По литературным данным [41,33] в системе CaO – SiO₂ существуют соединения CaO·SiO₂, 3CaO·2SiO₂, 2CaO·SiO₂, и 3CaO·SiO₂ (рисунок 1.7).

Основные реакции образования этих соединений из оксидов:

- 1) $\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
- 2) $3\text{CaO} + 2\text{SiO}_2 = 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$
- 3) $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$



При этом необходимо учитывать полиморфные превращения α -кварц \rightarrow α -тридимит (при 1140 К), $\beta - \text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 \rightarrow \alpha - \text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (при 1400 К) и $\beta - 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 \rightarrow \alpha - 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (при 970 К).

В соответствии с термодинамическими расчетами при соотношении $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:1$ наиболее устойчивым соединением (конечным продуктом) будет моносилкат кальция. При соотношении исходных компонентов $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 3:2$ и более (область, богатая известью) наиболее устойчивым соединением будет двухкальциевый силикат.

Многочисленными исследованиями реакций в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ однозначно установлено первичное образование $2 \text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ вне зависимости от соотношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ в исходных смесях.

Это отражено в рядах устойчивости в таблице 1.4. Рассмотрение таблицы показывает, что образование C_3S_2 и C_3S ($\text{C} - \text{CaO}$; $\text{S} - \text{SiO}_2$) путем реакций в рассмотренных чистых твердых фазах будет маловероятным для любых соотношений $\text{C}:\text{S}$. Образование $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ оказывается возможным лишь для отношения $\text{C}:\text{S} \leq 1$ по реакции $\text{C}_3\text{S} + \text{S} = 2\text{CS}$. Однако при устранении кинетических барьеров количество первично образующегося метастабильного C_3S уменьшается, вследствие чего можно предположить, что при определенных условиях будет образовываться термодинамически устойчивый волластонит [43].

Однако даже при соотношении $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:1$ в результате микрогетерогенности реакционной смеси вследствие существенной разницы в размерах частиц CaO и SiO_2 взаимодействие CaO и SiO_2 может происходить в условиях существенного избытка кальция и поэтому процесс протекает по реакции [33,44]:

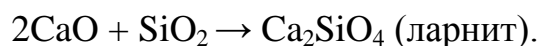
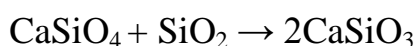


Таблица 1.4 – Термодинамическая последовательность устойчивости соединений в системе

Соотношение исходных компонентов	Термодинамический ряд устойчивости, начиная с максимально устойчивого соединения в интервале температур 1000 – 1800 К			
1:1	CS	C ₂ S	C ₃ S ₂	C ₃ S
3:2	C ₂ S	C ₃ S ₂	CS	C ₃ S
2:1	C ₂ S	C ₃ S ₂	CS	C ₃ S
3:1	C ₂ S	C ₃ S	C ₃ S ₂	CS

При повышении температуры реакция в результате массопереноса развивается в глубину частиц кварца, начинается синтез волластонита как в результате непосредственного взаимодействия CaO и SiO₂ так и превращения ларнита в волластонит по реакции:



Эти реакции могут интенсивно протекать при температуре 1050 °С. Кроме того, уменьшение усадки такого черепка и увеличение его прочности можно прогнозировать в связи с протеканием реакций [45,46]:



Для получения кристаллической фазы волластонита на стадии обжига облицовочной керамической массы перспективным является соотношение оксида кальция к оксиду кремния менее 1, в том числе 0,4.

Установлено [41,42], что на протекание процессов силикатообразования в бинарной системе CaO – SiO₂ основное влияние оказывает температура обжига, продолжительность выдержки, молярное соотношение CaO:SiO₂, дисперсность сырьевых материалов, способ и давление формования. При температурах выше 850 °С в продуктах спекания отмечено наличие β – волластонита, белита, кристобалита, следов анортита и мелита. Максимальное содержание β – CaSiO₃ зафиксировано при 1100 °С. При нагреве до более высоких температур содержание β – волластонита снижается вследствие полиморфного перехода в α – форму. В литературе отсутствуют данные о преимуществах использования в керамических материалах какой-либо модификации. Однако можно предположить,

что ввиду значительно более низких значений влажностного и термического расширений β – волластонит является наиболее ценным продуктом, синтез которого в производстве керамики довольно перспективен. Оптимальным условием синтеза β – CaSiO_3 является мольное соотношение $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,9$. Некоторый избыток кремнезема необходим для смещения реакции синтеза моносилката в сторону образования волластонита. Моносилкат образуется как непосредственно из исходных компонентов, так и за счет присоединения SiO_2 к промежуточному белиту. Синтез β – CaSiO_3 протекает интенсивно в течение первых 30 мин, когда силикаты кальция образуются непосредственно из исходных компонентов и практически заканчивается к концу второго часа. Дальнейшая выдержка ведет к незначительному увеличению количества волластонита за счет взаимодействия белита и кристобалита. Важнейшим фактором, воздействующим на интенсивность и полноту протекания процесса, является дисперсность исходных материалов. Уменьшение размеров частиц, сопровождающееся повышением удельной поверхности и поверхностной энергии компонентов, приводит к увеличению выхода β – CaSiO_3 . Максимальное его содержание (~82 %) отмечено для наиболее тонкой фракции со средним размером частиц 50 мкм. С повышением давления прессования образцов содержание волластонита в продуктах обжига растет незначительно [47].

В системе $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ взаимодействие протекает в несколько стадий: первоначальным продуктом реакции является двухкальциевый силикат, который постепенно насыщается кремнеземом, переходя в менее основные соединения – ранкинит и волластонит.

Наибольшая интенсивность линий ранкинита наблюдается в низкоосновных смесях ($\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,7 - 0,8$), а затем остается практически постоянной. В продуктах реакции отмечаются также линии низкотемпературного кристобалита и CaO , что свидетельствует о неполном протекании реакции. Максимальный выход волластонита наблюдается при некотором избытке CaO ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,2$) при температуре 1200 °С, но волластонит не является при этом единственным компонентом, так как в смеси присутствуют β – C_2S , C_3S_2 , SiO_2 . При температу-

рах 1150 – 1200 °С продукт содержит обе модификации волластонита. Для смеси кремнеземистого известняка и трепала наибольшей интенсивностью обладает волластонит. Выход этого минерала растет с повышением отношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ в смеси и достигает максимальной величины для составов с $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1 - 1,1$ при температуре 1100 – 1150°С. Повышение температуры обжига смеси состава $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:1$ приводит к полному исчезновению $\beta - \text{C}_2\text{S}$ при температуре синтеза 1150 °С. В этих условиях наблюдается максимальный выход волластонита. При 1200 °С в продуктах обжига присутствует смесь двух модификаций волластонита. Независимо от характера исследуемого сырья, начиная от температуры 1000 °С, для смесей состава $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,7-1,2$ преобладающей фазой является волластонит.

Установлено, что и природная, и синтетическая добавки повышают пористость керамики при температуре обжига 900 – 1100 °С, что обусловлено кристаллообразованием и уменьшением доли жидкой фазы. Однако введение синтезированного волластонита дает возможность получить менее пористые изделия (водопоглощение 4 – 11 %, открытая пористость 9 – 23 %).

Перспективным сырьем для получения керамических масс с малой усадкой, низкой температурой спекания являются различные отходы промышленности, в том числе шлаки, шламы, химический состав которых соответствует или ориентируется на химический состав волластонита, рассматриваются как его заменитель.

С учетом теоретических предпосылок и исследований по синтезу волластонита наиболее перспективным для направленного синтеза данного минерала является нефелиновый шлам с соответствующей подшихтовкой другими сырьевыми материалами (песок, глина и др.).

Перспективность использования нефелинового шлама Ачинского глиноземного комбината в керамических материалах оценивалась по результатам анализа природы шлама и физико-химических особенностей поведения его основных фазовых составляющих при термическом синтезе.

Основными химическими компонентами нефелинового шлама являются CaO и SiO₂, соответствующие молярному отношению CaO:SiO₂ = 2:1 и составляющие в сумме 85 – 88 %. По составу нефелиновый шлам следует считать основным материалом: $(CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3) > 1,5$ [46].

Пределы фазовых взаимодействий и фазовых высокотемпературных соотношений в ряде основных силикатных систем определяется, как правило, химическим составом нефелинового шлама и, в меньшей степени, его фазово-минералогической характеристикой [48]. Область составов нефелинового шлама соответствует определенному объему составов в системе CaO – SiO₂ – Al₂O₃ – Fe₂O₃, если рассматривать состав нефелинового шлама в этой четырехкомпонентной системе. При установившемся стабильном технологическом процессе переработки нефелинов область колебания составов шлама мала, отклоняясь от среднего состава не более, %: 3 – 4 CaO; 1 – 3 SiO₂; 1 – 2 Al₂O₃; 1 – 2 Fe₂O₃.

Из анализа физико-химических систем: Na₂O – CaO – SiO₂, K₂O – CaO – SiO₂, MgO – CaO – SiO₂, CaO – SiO₂, CaO – SiO₂ – Al₂O₃, CaO – SiO₂ – Fe₂O₃, CaO – SiO₂ – Cr₂O₃, CaO – SiO₂ – Mn₂O₃ и др. следует, что высокотемпературные взаимодействия на основе нефелинового шлама в этих системах могут привести к образованию как высокоосновных, так и низкоосновных спеков.

Образование высокоосновных спеков на основе нефелинового шлама имеет сравнительно ограниченные возможности. В то же время возможность реализации спеков с основностью < 2 весьма значительны и перспективны для получения спеков в силикатных системах, в которых существуют области кристаллизации низкоосновных силикатов, алюмосиликатов и т.п. Например, на основе нефелинового шлама с соответствующей подшихтовкой могут быть получены спеки, содержащие фазы CS, C₃S₂, C₂A_S, CMS₂. Направленная кристаллизация волластонита при получении стеклокристаллических материалов, основанная на кристаллизации низкоосновных силикатов кальция подтверждает выбранную рабочую гипотезу исследований [46].

Специфический химический и гранулометрический составы, а также некоторые технологические свойства нефелинового шлама (например, высокие

морозостойкость и водостойкость) определяют возможность его применения в технологии керамики. Силикатно-кальциевый состав нефелинового шлама, его высокая основность, низкое содержание щелочей и соединений железа, а также его фазовая характеристика (70 – 90 % C_2S) обуславливает возможность использования шлама в сочетании с глиной в качестве кислого компонента при формировании спека геленито-анортитового типа при 800 – 900 °С [48].

Гранулометрия и физические свойства нефелинового шлама позволяет получать сырьевую массу с хорошими формовочными свойствами при изготовлении изделий по полусухому способу. Процессы формирования геленита и анортита в системе глина – нефелиновый шлам (при соотношении 10/90 – 90/10 соответственно) определяют высокие технические свойства керамики. Установлено, что прочность образцов на основе шламов и глины увеличивается с повышением температуры обжига и с увеличением доли глины в шихте. Оптимальный состав шихты при соотношении шлам:глина = 1:1 обеспечил получение образцов с прочностью 46 Мпа. В результате проведенных исследований показана возможность получения стеновых обжиговых изделий на основе нефелинового шлама естественного гранулометрического состава (модуль крупности 1,5 – 2,5) и пластичной глины путем полусухого прессования и последующего обжига изделий при 800 – 1000 °С.

1.6 Традиционные сырьевые материалы, используемые для производства керамики

Сырьевые материалы, используемые при изготовлении изделий строительной керамики, делят на две группы: глинистые (пластичные) и непластичные [49].

Глинистым веществом называют наиболее дисперсную фракцию глинистой породы, которая представляет собой комплекс глинообразующих минералов, придающих ей свойство пластичности. Главнейшими из глинообразующих минералов являются каолинит, иллит (гидрослюда) и монтмориллонит.

Каолинитовая группа включает наиболее часто встречающийся минерал – каолинит, а также диккит и нанкрит с одинаковым химическим составом: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Каолинит не способен присоединять и прочно удерживать большое количество воды. При сушке он сравнительно легко отдает присоединенную воду, малочувствителен к сушке и обжигу. Размеры частиц каолинита – 1–5 мкм.

Монтмориллонитовая группа ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) состоит из монтмориллонита, нонтронита, бейделлита. Монтмориллонит способен интенсивно поглощать довольно большое количество воды, прочно ее удерживать и с трудом отдавать при сушке, а также сильно набухать при увлажнении с увеличением в объеме до 16 раз.

Такие глины высокопластичны, дают значительную воздушную усадку, имеют повышенную склонность к трещинообразованию в процессе сушки и вспучиванию в процессе обжига.

Гидрослюды – это иллит и гидромусковит. Он является продуктом многолетней гидратации слюд. Размеры частиц гидрослюды порядка 1 мкм. Они умеренно – или средне – пластичны, имеют пониженную температуру спекания, широко применяются для производства строительной керамики.

Примесями являются все компоненты глинистой породы, не входящие в состав глинообразующих минералов.

Кварцевые примеси встречаются в глине в виде кварцевого песка и тонкодисперсной кварцевой пыли. Крупный кварцевый песок улучшает сушильные свойства глин, а мелкий – ухудшает их. Обжиговые свойства глин кварцевые примеси ухудшают, понижая трещиностойкость обожженных изделий при их охлаждении. Кроме того, они понижают их прочность, а иногда и морозостойкость.

Карбонатные примеси (кальцит, доломит) встречаются в глинах в виде тонкодисперсных равномерно распределенных пылеватых частиц, рыхлых примазок и скоплений, в виде плотных каменистых включений.

Тонкодисперсные карбонатные примеси, разлагаясь при обжиге, обуславливают повышенную пористость керамического черепка и понижение его прочности.

Железистые примеси встречаются в виде тонкодисперсных, равномерно распределенных минералов лимонита, в виде гидроокиси железа и включений пирита. Тонкодисперсные железистые примеси придают глине окраску – от светло – коричневой до темно – красной, а обожженному керамическому черепку – от кремовой и бледно – розовой до красной.

Щелочные и щелочноземельные оксиды в примесях глин присутствуют обычно в виде полевошпатового песка и растворимых солей.

Последние при сушке изделия выступают на его поверхности, а после обжига оплавляются, образуя на поверхности изделия налеты различных цветов, ухудшая внешний вид, а в ряде случаев и эксплуатационные свойства изделий.

Органические примеси (остатки растительного происхождения) обычно содержатся в глинах от 1 до 10 %. При обжиге изделия они сгорают, выделяя газы, что может привести к образованию черной сердцевины в черепке изделия, а в ряде случаев – к вспучиванию черепка.

Непластичные материалы, в зависимости от их роли в технологическом процессе делят на отощающие и флюсы (плавни).

Отощающие материалы вводят в массу для уменьшения усадки при сушке и обжиге изделий, чтобы сохранить форму изделия в процессе ее изготовления, облегчить и ускорить процессы сушки и обжига изделий.

Флюсы (плавни) улучшают спекание керамического черепка при обжиге, снижают температуру обжига изделий. В процессе сушки изделий плавни обычно играют роль отощающих материалов. В качестве плавней в состав массы для изготовления изделий строительной керамики вводят полевые шпаты, пегматиты, нефелиновые концентраты, перлиты, стеклобой [50].

Выводы по литературному обзору

1. Синтез волластонита наиболее предпочтителен для создания малоусадочных и высокопрочных структур, при максимальном выходе в интервале 1000 – 1150 °С;
2. Область изменения молярного соотношения CaO/SiO_2 , необходимого для исследования находится в пределах от 0,6 до 0,8;
3. Основными факторами, намеченными в исследованиях для изучения их влияния на процессы структурообразования волластонитовых масс является температура обжига (1000 – 1150 °С), продолжительность выдержки (0,5 – 2 часа), дисперсность сырьевых материалов (1000 – 4000 см²/г), давление формования (30 – 50 Мпа).

2 Методическая часть

2.1 Получение керамических материалов

2.1.1 Подготовка и исследование исходных сырьевых материалов

В качестве исходных сырьевых материалов использовали: глину Кантатского месторождения, нефелиновый шлам, горелую землю и воду. Способ подготовки и переработки сырья для технологических испытаний определяется свойствами глин. Глины средней пластичности и суглинки, хорошо размокающие в воде, поступали на ручную сортировку для отделения каменистых включений, которые удаляются из сырья, затем увлажняются водой до формовочной влажности. Измельчение исходных сырьевых материалов осуществили на щековой дробилке ЩД – 6.

Принципиальная схема (а) и внешний вид устройства (б) представлен на рисунке 2.1.

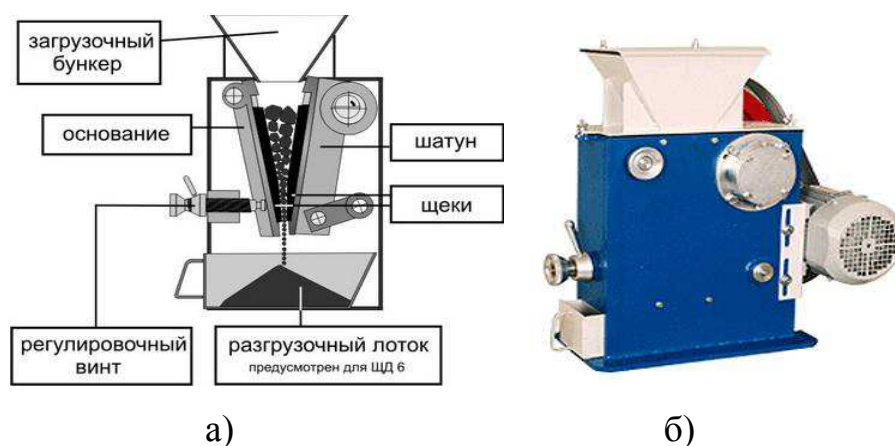


Рисунок 2.1 – Щековая дробилка ЩД – 6

Затем глину и кварц-полевошпатовые пески измельчили в кольцевой мельнице. Стандартная кольцевая мельница предназначена для измельчения образцов от 1 до 1000 грамм. Она имеет мощный стальной корпус с надежной звукоизоляцией и удобным выносным блоком управления и может быть зафик-

сирована на полу. В стандартной кольцевой мельнице, в качестве запорной системы применяется пневматический замок, использование которого в вибрационной среде, увеличивает срок службы головки минимум вдвое, при прочих равных условиях. Используются истирающие головки из хромистой, углеродистой, карбид-вольфрамовой стали, агата, циркониевой керамики. Внешний вид стандартной кольцевой мельницы Rocklabs представлен на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Внешний вид стандартной кольцевой мельницы Rocklabs

Фракционирование проведено на ситовом анализаторе ВПТ – 220.

Принципиальная схема и внешний вид устройства представлен на рисунке 2.3. Технические характеристики анализатора приведены в таблице 2.3.

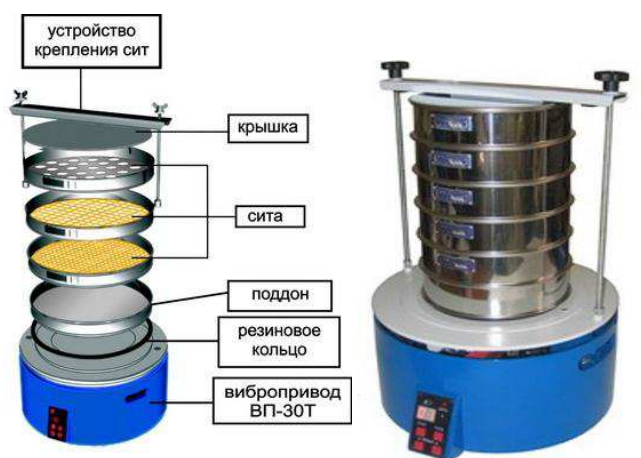


Рисунок 2.3 – Анализатор ситовый А20 с виброприводом ВП – 30Т

Для получения массы определенного вещественного состава подготовленные компоненты взвешивали на лабораторных весах VIBRA AJH-220 SE в определенном процентном соотношении.

2.1.2 Сушка и высокотемпературный обжиг

Сушка массы проходила в естественных условиях.

Обжиг осуществлялся в муфельной печи SNOL 30/1300, по режимам, предусматривающим максимальную температуру обжига 1100 – 1125 °С, со скоростью нагрева 5 град/мин. После охлаждения образцов в печи исследовали их физико-механические свойства.



Рисунок 2.4 – Муфельная печь SNOL 30/1300

После завершения процесса образцы остывали в печи до комнатной температуры.

Процесс обжига керамических материалов можно разделить на несколько периодов:

- досушка сырца (20 – 200 °С) – удаление механически примешанной влаги;
- прогрев изделий до максимальной температуры;
- выдержка при максимальной температуре;
- охлаждение изделий.

Режим обжига для керамических изделий запроектирован с учётом минералогического характера сырья и данных дилатометрического исследования.

В лабораторных условиях обжиг обычно ведут в течение 6 – 7 ч. В первый период подъем температуры до 200 °С для всех глин, независимо от минералогического типа сырья, должен быть одинаково осторожным (не более 2°С в минуту), так как этот период является наиболее опасным.

Во второй период, начиная с температуры 200 до 800 °С, скорость подъема температуры колеблется с учётом данных дилатометрической кривой от 4 до 6 °С в минуту, а в период образования новых кристаллических фаз с 800 °С до максимальной температуры скорость подъема температуры должна быть не более 1,5 °С в минуту. Выдержка при конечной температуре рекомендуется не менее 1ч.

2.1.3 Исследование микроструктуры обожженных образцов

Подготовка микрошлифов осуществлялась следующим образом. Подготовку микрошлифа начинали с нанесения воды на грубую наждачку и круговыми движениями добивались от образца меньшей шероховатости, После 4 – 6 минут начинали использовать более мягкую наждачную шкурку с последовательным шестикратным уменьшением зернистости от 100 до 2500. На полировальном станке Saphir – 520 показанном на рисунке 2.5 при помощи воды и алмазной пасты добивались от образца зеркальной поверхности.



Рисунок 2.5 – Полировальный станок Saphir – 520

Исследование структуры порошков и микроструктуры спеченных керамических материалов осуществляли с помощью светового инвертированного микроскопа универсального применения AxioObserver A1 Carl Zeiss. Внешний вид устройства представлен на рисунке 2.6.



Рисунок 2.6 – Световой инвертированный микроскоп универсального применения AxioObserver A1 Carl Zeiss

Элементный и фазовый состав сырьевых материалов определяли соответственно рентгеноспектральным анализом на спектрометре Lab Center XRF-1800 Shimadzu (Япония) и рентгенофазовым анализом на дифрактометре XRD-6000 Shimadzu.



(а)



(б)

Рисунок 2.7 – Lab Center XRF-1800 Shimadzu (Япония) (а) и XRD-6000 Shimadzu (б)

2.2 Методы испытаний

В качестве количественных характеристик степени спеченности фарфоровых масс выбраны кажущаяся плотность, водопоглощение и линейная усадка.

Определение плотности

Для определения кажущейся плотности спеченных фарфоровых масс использована формула:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (2.1)$$

где m – масса образца, г;

V – объем образца, см³.

Определение водопоглощения

Водопоглощение определяют при погружении образцов в воду при атмосферном давлении и нормальной температуре по ГОСТ 530-95. Уровень воды должен быть выше образцов не менее чем на 50 мм. Для насыщения образцов водой их оставляют в емкости с водой на час. После указанного времени извлекают, протирают влажной мягкой тканью или губкой для удаления с поверхности капель влаги и взвешивают. Результаты взвешивания округляют до 0,1 г.

Водопоглощение определяют по формуле:

$$W = \frac{m_1 - m}{m} \cdot 100, \quad (2.2)$$

где m_1 – масса образца, насыщенного водой, г;

m – масса высушенного образца, г.

Результат вычисления округляют до 0,1 %.

Определение усадки

Для определения линейной усадки необходимо знать размеры проб до обжига и после обжига. Тогда по формуле найдем линейную усадку каждого образца:

$$\frac{h_1 - h_0}{h_0} \cdot 100, \quad (2.3)$$

где h_0 – высота образца до обжига, мм;

h_1 – высота образца после обжига, мм.

Определение морозостойкости

Для определения морозостойкости по степени повреждения используют целые неповрежденные плитки.

Образцы насыщают водой таким же способом, что и при определении водопоглощения.

Насыщенные образцы помещают в контейнер так, чтобы они не соприкасались. При размещении образцов в несколько рядов по высоте отдельные ряды разделяют прокладками высотой не менее 20 мм.

Общий объем контейнера с образцами не должен превышать 50 % объема морозильной камеры. Образцы замораживают не менее 2 ч при температуре в морозильной камере от $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Одно замораживание и оттаивание составляет один цикл испытаний. В случае временного прекращения испытаний образцы после оттаивания должны храниться в воздушной среде.

Образцы осматривают через каждые 5 циклов, если требуемое количество циклов менее 35, и через каждые 10 циклов, если большее количество циклов. Выявление повреждений образцов (разрушение, образование трещин, расслоение и т.п.) проводят после их оттаивания.

Образцы считают морозостойкими, если после требуемого числа циклов не было обнаружено их повреждение. Если повреждение образцов наступило раньше, указывают то количество циклов, при котором было обнаружено повреждение.

Определение предела прочности на сжатие и при изгибе

Высушенный образец (плитку) устанавливают на две опоры лицевой поверхностью вверх и в середине образца прикладывают нагрузку. При этом образцы располагают перпендикулярно направлению рифления монтажной поверхности.

Расстояние между опорами выбирают в зависимости от размеров образца и регулируют в пределах от 80 до 90 % его длины.

Нагружение испытуемого образца проводят равномерно, без толчков до разрушения.

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

Предел прочности при изгибе в МПа вычисляют по формуле:

$$\sigma = \frac{3Pl}{bh^2}, \quad (2.4)$$

где P – нагрузка в момент разрушения образца, Н;

l – расстояние между опорами, см;

b – ширина образца, см.

Предел прочности при сжатии $R_{сж}$, МПа, образца вычисляют по формуле:

$$R_{сж} = \frac{P}{F}, \quad (2.5)$$

где P – наибольшая нагрузка, установленная при испытании образца, Н;

F – площадь поперечного сечения образца, вычисляемая как среднее арифметическое значение площадей верхней и нижней его поверхностей, м.

При вычислении предела прочности при сжатии образцов из двух целых кирпичей толщиной 88 мм или из двух их половинок результаты испытаний умножают на коэффициент 1,2.

2.3 Планирование эксперимента

Это процедура выбора числа и условий проведения опытов, необходимых и достаточных для решения поставленной задачи с требуемой точностью.

При планировании эксперимента не безразлично, какими свойствами обладает объект исследования. Укажем два основных требования, с которыми приходится считаться. Прежде всего, существенно ли воспроизводятся на объекте результаты эксперимента. Выберем некоторые уровни для всех факторов и в этих случаях проведем эксперимент. Затем повторим его несколько раз через равные промежутки времени и сравним значения параметра оптимизации. Разброс этих значений характеризует воспроизводимость результатов. Если он не превышает некоторой заранее заданной величины, то объект удовлетворяет требованиям воспроизводимости результатов, а если превышает, то не удовлетворяет этому требованию.

Планирование эксперимента предполагает активное вмешательство в процесс и возможность выбора в каждом опыте тех уровней факторов, которые представляют интерес. Поэтому такой эксперимент называется активным. Объект, на котором возможен активный эксперимент, называется управляемым. Это и есть второе требование к объекту исследования.

Факторы

Фактором называется измеряемая переменная величина, принимающая в некоторый момент времени определенное значение. Фактор считается заданным, если вместе с его названием указана область его применения. Под областью определения понимается совокупность всех значений, которые в принципе может принимать данный фактор.

При планировании эксперимента факторы должны быть управляемыми. Это значит, что экспериментатор, выбрав нужное значение фактора, может его поддерживать постоянным в течение всего опыта. В этом состоит особенность «активного эксперимента». Планировать эксперимент можно только в том случае, если уровни факторов подчиняются воле экспериментатора.

Требования к факторам: управляемость и однозначность. Управлять фактором – значит установить нужное значение и поддерживать его постоянным в течение опыта или менять по заданной программе.

Факторы должны непосредственно воздействовать на объект исследования. Они должны быть однозначными, т.е. не являться функцией других факторов.

При планировании эксперимента обычно изменяется несколько факторов. Поэтому очень важно сформулировать требования, которые предъявляются к совокупности факторов. Прежде всего, требования совместимости. Совместимость факторов означает, что все их комбинации осуществимы и безопасны.

При планировании эксперимента важна независимость факторов, т.е. возможность установления фактора на любом уровне вне зависимости от уровней других факторов. Если это условие невыполнимо, то невозможно планировать эксперимент. Второе требование – отсутствие корреляции между факторами. Достаточно, чтобы связь не была линейной.

Требования к совокупности факторов: совместимость и отсутствие линейной корреляции. Выбранное множество факторов должно быть достаточно полным. Если какой – либо существенный фактор пропущен, то это приведет к неправильному определению оптимальных условий или большой ошибке опыта. Факторы могут быть количественными и качественными.

Точность фиксации факторов должна быть высока. Степень точности определяется диапазоном изменения факторов.

Полный факторный эксперимент

Первый этап планирования эксперимента для получения линейной модели основан на варьировании факторов на двух уровнях. В этом случае, если число факторов известно, можно сразу найти число опытов, необходимое для реализации всех возможных сочетаний уровней факторов. Простая формула, которая для этого используется:

$$N = 2^K, \quad (2.5)$$

где N – число опытов;

2 – число уровней;

K – число факторов.

В общем случае эксперимент, в котором реализуются все возможные сочетания уровней факторов, называется полным факторным экспериментом. Если число уровней каждого фактора равно двум, то имеем полный факторный эксперимент типа 2^K .

В планировании эксперимента используются кодированные значения факторов: $+1$ и -1 . Условия эксперимента можно записать в виде таблицы, где строки соответствуют различным факторам. Такие таблицы называются матрицами планирования эксперимента.

Матрица планирования эксперимента с двумя факторами представлена в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Матрица планирования эксперимента 2^3

Номер опыта	X_1	X_2	X_3	Y
1	+1	+1	+1	Y_1
2	-1	+1	+1	Y_2
3	+1	-1	+1	Y_3
4	-1	-1	+1	Y_4
5	+1	+1	-1	Y_5
6	-1	+1	-1	Y_6
7	+1	-1	-1	Y_7
8	-1	-1	-1	Y_8

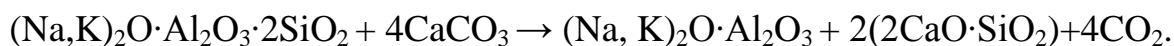
3 Экспериментальная часть

Исходным сырьем для проведения исследований являлась тугоплавкая глина Кантатского месторождения, в сочетании с техногенным продуктом в виде нефелинового шлама Ачинского глиноземного комбината. Для выявления особенностей формирования фазового состава и структуры керамической облицовочной керамики на основе нефелинового шлама провели исследование химического, минералогического состава нефелинового шлама и других сырьевых материалов.

Фазовый состав материалов и спеченных масс определяли рентгенофазовым анализом на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD-6000. фиксировали с помощью кварцевого дилатометра DIL 402C on 19 TASC 414 – 4 фирмы Netzch. Термогравиметрический анализ выполнен на термоанализаторе STA 449 C on 18 TASC 414 – 4 фирмы Netzch.

3.1 Исследование химического, минералогического и гранулометрического состава нефелинового шлама

Нефелиновый шлам Ачинского глиноземного комбината, является продуктом выщелачивания нефелино-известковых спеков, образовавшихся по реакции:



В следствии этого образуется алюминатный раствор и нефелиновый (белитовый) шлам [51,52,53].

Химический состав нефелинового шлама Ачинского глиноземного комбината представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Химический состав нефелинового шлама

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂
Нефелиновый шлам для складирования	28,89	4,53	3,94	52,51	1,55	2,84	2,25	0,89	0,25	0,34
Нефелиновый шлам после выщелачивания	29,88	3,77	3,98	54,41	1,58	1,71	1,3	0,62	0,32	0,35

Минералогически нефелиновый шлам представлен β-ортосиликатом кальция (β – 2CaO·SiO₂), α – ортосиликатом кальция (α-2CaO·SiO₂), 2CaO·Fe₂O₃, четырехкальциевым гидроалюминатом (4CaO·Al₂O₃·15H₂O), трехкальциевым алюминатом (3CaO·Al₂O₃·6H₂O), кальцитом (CaCO₃), арагонитом (CaCO₃), как показано на рисунке 3.1-3.3.

Результаты рентгеноструктурного фазового анализа показали, что основной кристаллической фазой, содержащейся в нефелиновом шламе, является двухкальциевый силикат Ca₂SiO₄ в фазе белита β – Ca₂SiO₄. Рентгенограммы нефелинового шлама представлены на рисунке 3.1 и 3.2. Результаты рентгеноструктурного фазового анализа позволили выявить содержание основных кристаллических фаз в нефелиновом шламе, колеблющееся в зависимости от условий и времени его хранения.

Установлено, что по мере нахождения шлама в отвалах происходит существенное увеличение количества карбоната кальция за счет естественной гидратации двухкальциевого силиката Ca₂SiO₄, что так же подтверждается результатами термогравиметрического анализа представленного на рисунке 3.3.

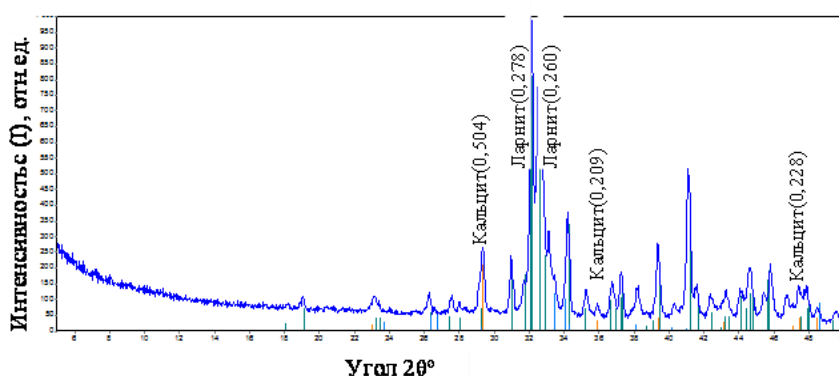


Рисунок 3.1 – Рентгенограмма нефелинового шлама после выщелачивания

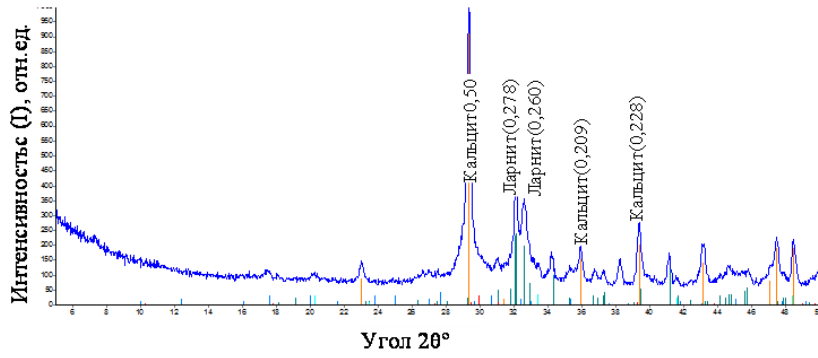
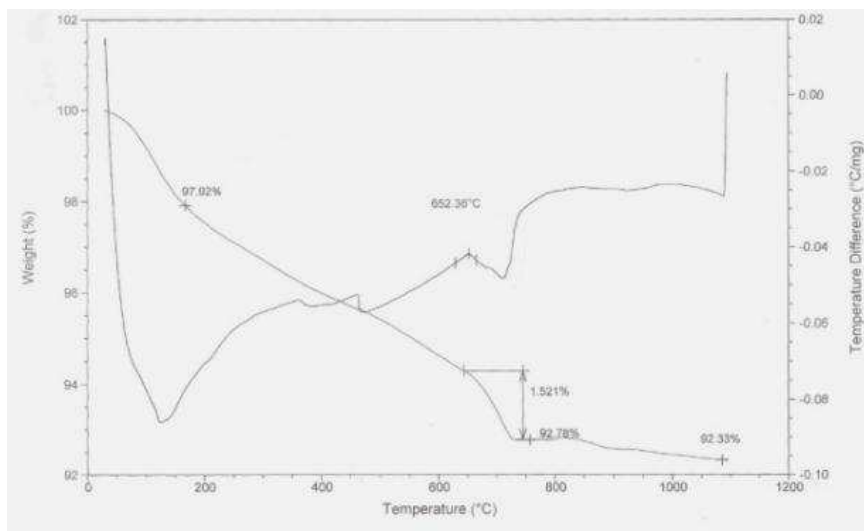
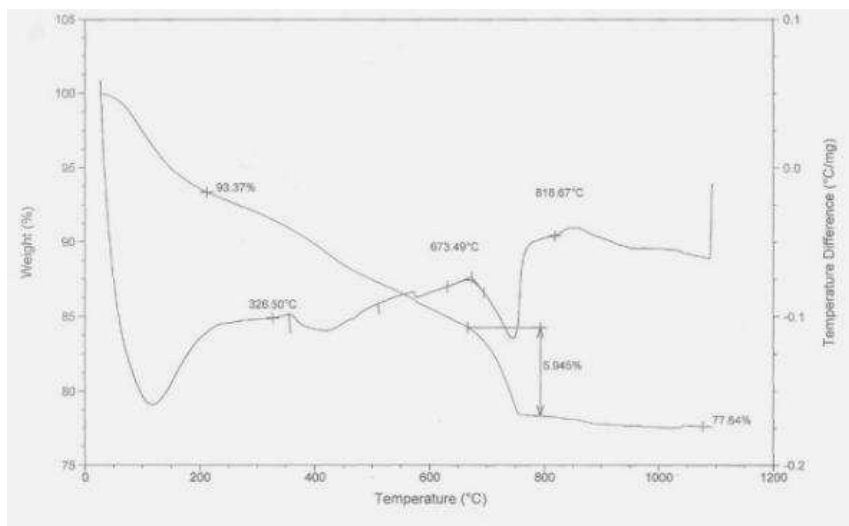


Рисунок 3.2 – Рентгенограмма нефелинового шлама со шламового поля



a



б

Рисунок 3.3 – Термограммы нефелинового шлама: *a* – образец после выщелачивания; *б* – образец со шламового поля.

Анализ термограммы нефелинового шлама позволил выявить следующее. Эндотермический эффект при температурах 125 °С соответствует периоду удаления физически связанной воды. Химически связанная вода из гидросиликатов, гидроалюминатов, гидроферритов удаляется при температуре 450–500 °С, о чем свидетельствует соответствующий эндотермический эффект. Существенный эндотермический эффект, а также значительная потеря массы исследуемых материалов (до 1,5–5,9 %) на кривых рисунка 3.2 свидетельствует о процессе разложения карбоната кальция, находящегося в шламе в существенных количествах.

Представленные в таблице 3.2 и на рисунке 3.4 данные свидетельствуют, что в процессе обжига лежалого нефелинового шлама образуются кристаллические фазы волластонита, геленита, акерманита.

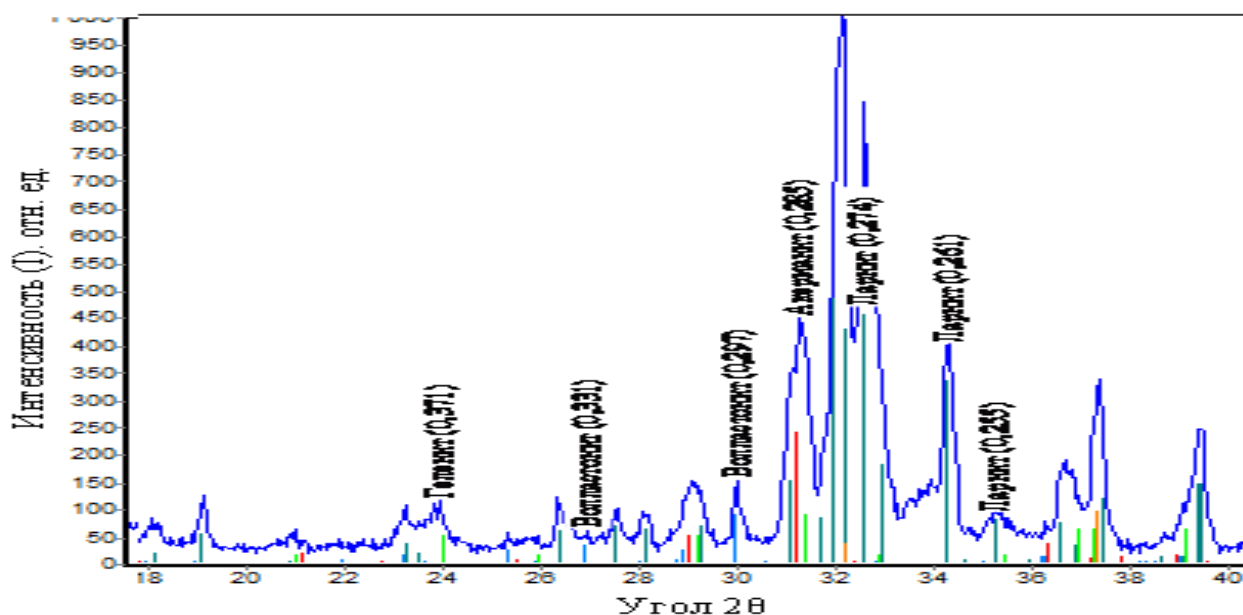


Рисунок 3.4 – Рентгенограмма обожженного образца нефелинового шлама со шламового поля

Таблица 3.2 – Содержание основных кристаллических фаз в обожженном лежалом нефелиновом шламе

Кристаллические фазы	Содержание кристаллических фаз, масс.%
Ларнит	69,0
Волластонит	10,3
Акерманит	9,57
Геленит	8,97
Оксид кальция	2,11

Этот факт дает основание предположить, что на стадии спекания керамических масс содержащих нефелиновый шлам будет происходить направленный синтез кристаллических фаз, таких как анортита, геленита, и прежде всего волластонита.

Гранулометрический состав нефелинового шлама в таблице 3.3, характеризуется преобладающим содержанием фракций $0,5+0,315$ мм и $-0,315+0,08$ мм, в сумме превышающим 50 масс. %. Это позволяет использовать его для получения строительных материалов без дополнительного измельчения. Микрофотография частиц нефелинового шлама представлена на рисунке 3.5.

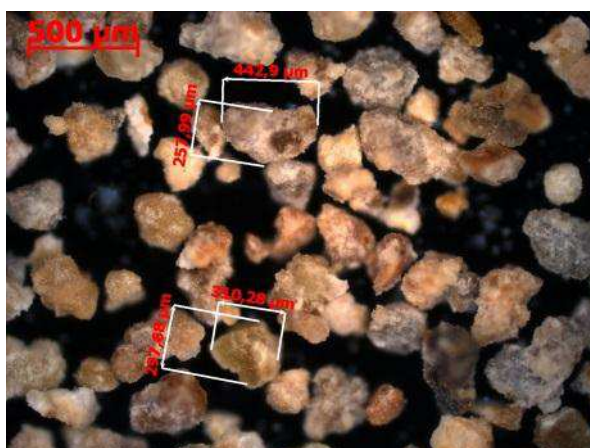


Рисунок 3.5 – Микрофотография частиц нефелинового шлама

Таблица 3.3 – Фракционный состав нефелинового шлама

Материал	Содержание фракций, %							
	-2,5 мм	+1	-1+0,8 мм	-0,8 +0,5 мм	-0,5 +0,315 мм	-0,315 +0,08 мм	-0,08 +0,056 мм	менее 0,056 мм
Нефелиновый шлам	10,3		6,4	16,1	24,7	35,4	2,9	3,9

Анализ результатов химического, минералогического и гранулометрического состава нефелинового шлама Ачинского глиноземного комбината позволяет выявить перспективность его использования при производстве облицовочных керамических материалов, сопровождающемся высокотемпературным синтезом новых кристаллических фаз, позволяющих получать материалы с высоким уровнем физико-механических свойств удовлетворяющими требования ГОСТ 13996-93.

3.1.1 Характеристика глинистого сырья

Исследование проводили на керамических массах на основе глины Кантатского месторождения.

Кантатское месторождение приурочено к отложениям сымской свиты. Полезная толща представлена огнеупорными и тугоплавкими глинами, образующими пластообразную залежь, пологопадающую на север под углами 3-5 градусов. Мощность залежи глин изменяется от 3-5 м до 8-10 м. Редко среди глин встречаются линзы мелкозернистого кварц-полевошпатового песка мощностью от 0,1 до 1,0 м. Сверху залежь глин перекрывается песчано-гравийно-галечниковыми отложениями неогена и бурыми суглинками и глинами четвертичного возраста. Мощность вскрышных пород колеблется от первых метров до 10-20м и в среднем составляет 10,23 м.

Тугоплавкие глины слагают обычно нижнюю часть полезной толщи. Мощность их изменяется от 0,4-7,75 м ,средняя 2,96. Цвет глин серый, светло-серый, желтый, серовато-белый, нередко с зеленоватым оттенком. Эти глины

элевритистые, в нижней части залежи запесочены и имеют желтоватый оттенок за счёт присутствия гидроокислов железа.

По минералогическому составу тугоплавкие глины каолинито-гидрослюдистые.

По содержанию тонкодисперсных фракции ($<0,001\text{мм}$) тугоплавкие глины относятся к средне- и высокодисперсному глинистому сырью. Содержание тонкодисперсных фракции колеблется от 36,8 до 84,0 %.

По пластичности глины относятся к группам средне – и высокопластичные (число пластичности 22,74 – 26,21). Преобладают среднепластичные глины.

Лабораторные керамические испытания показали, что тугоплавкие глины сильно – и среднеспекающиеся, низко – и среднетемпературного спекания. Цвет обожженных при температуре 1000-1150 °С образцов желтый, желто – красный и красный.

В таблице 3.4 представлена характеристика глинистого сырья.

Таблица 3.4 – Характеристика глинистого сырья

Наименование показателей качества	Средняя величина показателя	
	Кубековское месторождение	Кантатское месторождение
Средняя плотность, т/м ³	1,90	2,00
Коэффициент разрыхления	1,35	1,30
Средний химический состав, масс. %:		
SiO ₂	55,96	66,8
Al ₂ O ₃ +TiO ₂	13,92	18,03
CaO+MgO	8,11	2,45
Fe ₂ O ₃	5,30	3,53
K ₂ O+Na ₂ O	4,14	1,55
SO ₃	0,02	0,03
Число пластичности	10,13	18,00
Огнеупорность, °С	До 1350	1350-1580

3.2 Разработка составов керамических масс облицовочной керамики и исследование процессов образования волластонита

В работе выбрано направление исследования использования нефелинового шлама для получения облицовочных керамических материалов. Силикатно-кальциевый состав нефелинового шлама (суммарное содержание CaO и SiO₂ до 80-85 масс. %), а также его фазовая характеристика с преобладающей фазой двухкальциевого силиката определяет возможность получения в сочетании с глиной малоусадочных высокопрочных структур за счет направленного синтеза кальцийсодержащих минералов, таких как волластонит CaO·SiO₂, анортит CaO·Al₂O₃·2SiO₂, диопсид CaO·MgO·SiO₂, геленит 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ и др. Наиболее предпочтительным является синтез волластонита ввиду образования в структуре конечного продукта каркаса из разнонаправленных игольчато-волоконистых кристаллов [53,54,55].

Синтез волластонита возможен за счет непосредственного взаимодействия свободного оксида кремния SiO₂ с свободным оксидом кальция CaO и карбонатом кальция CaCO₃, а также за счет взаимодействия двухкальциевого силиката (белита) с кремнеземом с образованием β-волластонита по реакции $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 = 2\text{CaSiO}_3$ в интервале температур 800–1100 °С.

Основное влияние на выход волластонита оказывают молярное соотношение CaO/SiO₂, дисперсность сырьевых материалов, температура и продолжительность изотермической выдержки, а также способ и давление формования.

Оценку степени спеченности керамического материала проводили на образцах на основе нефелинового шлама в сочетании с каолинит-гидролюдистой глиной Кантатского месторождения и кварцевым песком. Оценку процессов силикатообразования в зависимости от изменения молярного соотношения CaO/SiO₂ проводили по таким показателям керамических образцов как водопоглощение (%) и предел прочности при изгибе (МПа).

Составы опытных масс свойства обожженных образцов представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Составы опытных масс и свойства обожженных образцов

Но- мер Со- става	Расчетный химический состав шихты, масс. %									Моляр- ное отно- шение CaO/Si O ₂	Водопогло- щение, %	Предел проч- ности при изгибе, МПа
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Ti O ₂	Fe ₂ O ₃	Ca O	Mg O	K ₂ O+ Na ₂ O	SO ₃	п.п п			
1	41, 19	9,24	0,0 6	3,21	35, 13	1,3 5	4,3 1	0,1 6	3,1 9	0,91	13,0	24,0
2	41, 82	12,8	0,0 6	3,49	30, 39	1,2 6	6,5 8	0,2 2	4,1 9	0,78	16,7	27,5
3	46, 13	9,82	-	4,24	29, 6	1,2 7	4,2 9	0,1 6	4,2 6	0,67	11,8	22,5
4	49, 17	10,2 2	-	3,63	28, 89	1,2 4	2,3 3	0,1 2	3,9 8	0,63	11,6	18,0
5	46, 0	9,49	-	4,85	27, 30	1,4 3	5,7 3	0,2 0	4,9 6	0,63	15,0	21,0
6	46, 67	9,91	-	3,81	28, 70	1,4 6	3,5 8	0,1 6	5,5 9	0,66	14,4	24,3
7	58, 76	13,4 0	-	4,70	28, 97	1,8 8	4,6 3	0,2 5	7,3 0	0,71	14,0	25,8
8	48, 90	11,1	-	3,90	24, 10	1,5 0	3,8 0	0,2 1	6,1 8	0,53	9,5	18,0

Процесс роста водопоглощения и соответствующий этому рост прочности образцов при изгибе на рисунке 3.6 наиболее интенсивно происходит в интервале соотношения CaO/SiO₂ от 0,4 до 0,9, что очевидно совпадает с ростом процесса кристаллизации волластонита и достоверно установлено проведенными ранее исследованиями [56].

Рост водопоглощения связан с формированием каркаса из разнонаправленных игольчато-волокнистых кристаллов волластонита, определяющего повышенную пористость, и как следствие, повышенное водопоглощение образцов. Интенсивность наивысшей пористости практически совпадает с пиком максимальной прочности при соотношении CaO/SiO₂ от 0,9 до 1. Приведенный экспериментальный материал позволяет определить оптимальную область соотношения CaO/SiO₂ (0,55 – 0,65), обеспечивающую достаточно высокий выход волластонита при соответствующей этому высокой прочности образцов на изгиб (18 – 22,5 МПа). При этом показатели водопоглощения соответствуют тре-

бования стандартов для облицовочных керамических материалов (менее 12 %) [56].

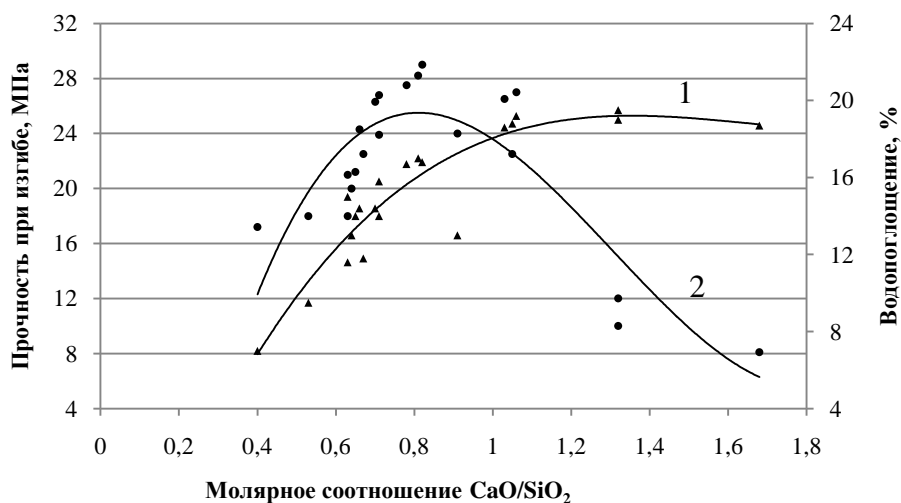


Рисунок 3.6 – Зависимость водопоглощения (1) и прочности при изгибе (2) образцов от молярного соотношения CaO/SiO₂ при температуре обжига 1100 °С

Для изучения процессов формирования кристаллизационных структур в процессе обжига использовали дилатометрию в сочетании с рентгеноструктурным и термическим методами анализа с целью оценки общей усадки керамических масс.

Исследование процесса спекания проводили на керамических шихтах, содержащих масс. %: глина кантатская – 38; нефелиновый шлам – 54; отработанная формовочная смесь – 8.

На рисунке 3.7 представлены дилатометрические кривые спекания образцов с нефелиновым шламом фракций: -0,315+0,08; -0,08+0,056 и менее 0,056 мм в сочетании с кантатской глиной и отработанной формовочной смесью фракции менее 0,056 мм.

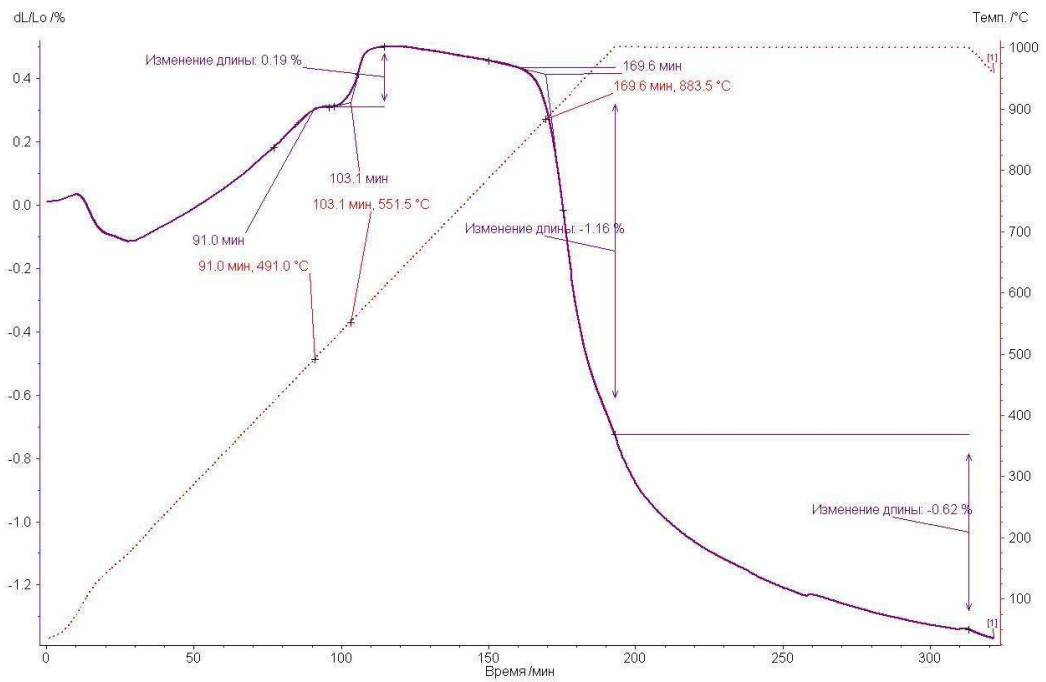


Рисунок 3.7 – Дилатометрическая кривая спекания керамического образца с нефелиновым шламом фракционного состава $a - 0,315 + 0,08$ мм

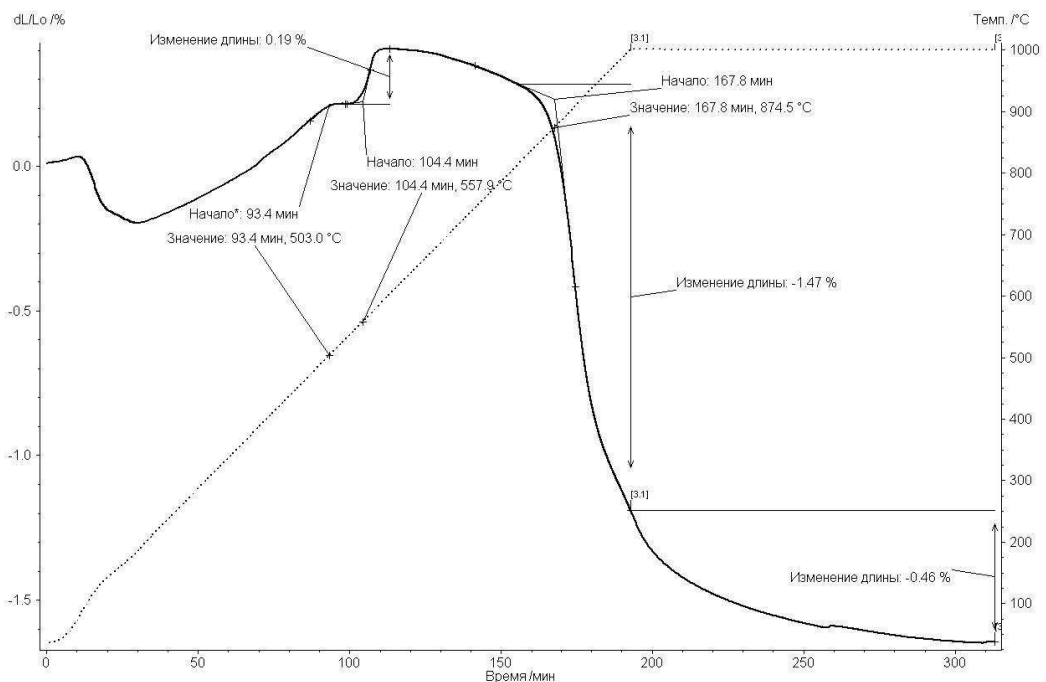


Рисунок 3.7 б – Дилатометрическая кривая спекания керамического образца с нефелиновым шламом фракционного состава $- 0,08+0,056$ мм

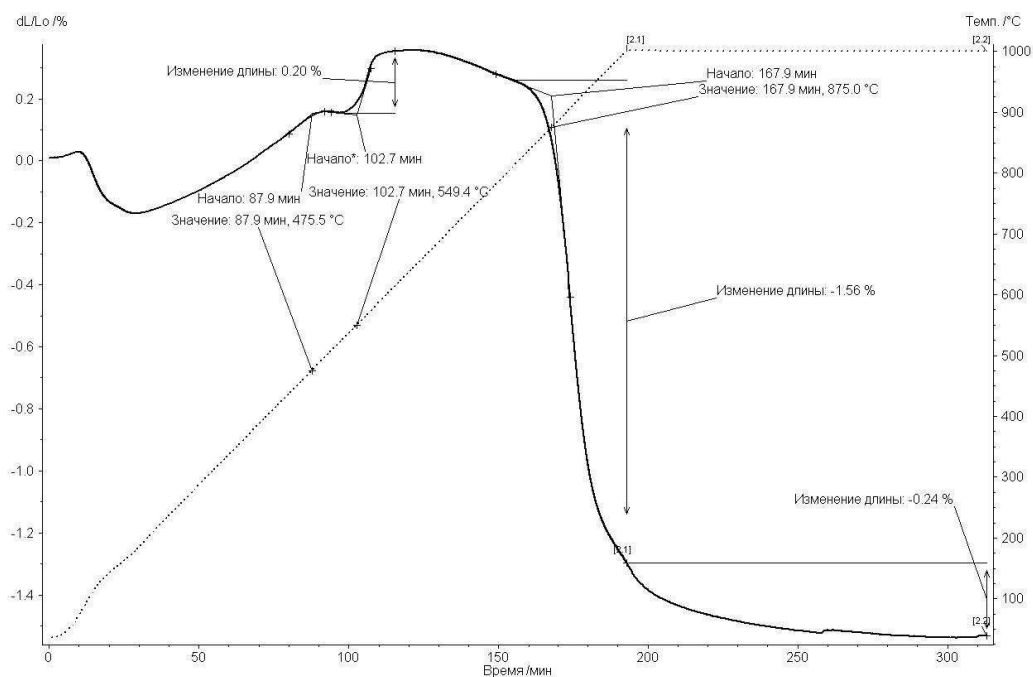


Рисунок 3.7 в – Дилатометрическая кривая спекания керамического образца с нефелиновым шламом фракционного состава менее 0,056 мм

В процессе нагрева от 20 до 200 $^{\circ}\text{C}$ после незначительного теплового расширения наблюдается усадка образца на 0,2–0,25 %, связанная с удалением физически связанной воды и с переходом керамической массы в высушенное состояние. Далее в процессе нагрева происходит тепловое расширение образца, сопровождающееся практически линейным увеличением его геометрических размеров. При достижении температуры 573 $^{\circ}\text{C}$ происходит скачкообразное увеличение (на 0,19–0,21 %) размеров образцов, связанное с полиморфным превращением кварца из β - в α -модификацию. Начало интенсивной усадки образцов фиксируется при температуре 875–885 $^{\circ}\text{C}$. Для интерпретации результатов дилатометрических измерений, построили график зависимости относительной усадки от продолжительности спекания принимая за нулевую точку начало усадки при температуре 750 $^{\circ}\text{C}$ рисунок 3.8. Кривые усадки разбиты на два участка, пунктирная линия на рисунке 3.8. Участок 1 соответствует усадке образцов в интервале температур 750–1000 $^{\circ}\text{C}$, участок 2 – усадке образцов при изотермической выдержке при температуре 1000 $^{\circ}\text{C}$ в течении двух часов.

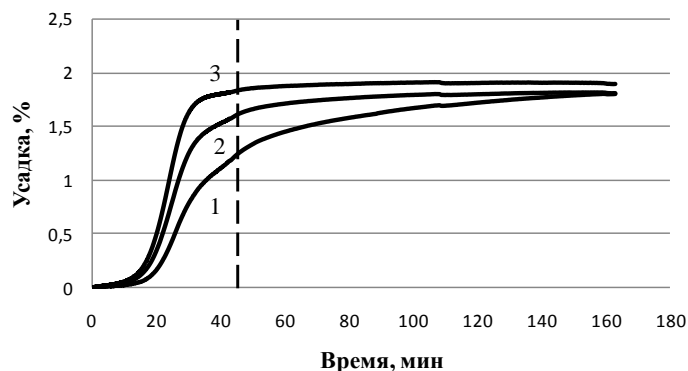


Рисунок 3.8 – Изменение относительной линейной усадки во времени шихт с нефелиновым шламом различного гранулометрического состава: 1 – фр. $-0,315+0,08$ мм; 2 – фр. $-0,08+0,056$ мм; 3–фр. менее $0,056$ мм

Результаты измерения относительной усадки образцов на участке 1 и 2, а также общей огневой усадки представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Усадка керамических образцов в зависимости от фракционного состава нефелинового шлама

Фракция нефелинового шлама	Усадка образца, %		Общая усадка, %
	Участок 2	Участок 1	
$-0,315+0,08$	0,62	1,16	1,78
$-0,08+0,056$	0,24	1,56	1,8
$-0,056$	0,08	1,79	1,87

Как следует из рисунка 3.8, кривые усадки имеют различный характер, зависящий от фракционного состава нефелинового шлама при одинаковом вещественном составе исследуемой керамической шихты. Следует также отметить, что наиболее интенсивная усадка происходит на неизотермическом участке 1. При изменении используемой фракции нефелинового шлама от $-0,315+0,08$ до $-0,08+0,056$ и далее до $-0,056$ мм усадка на данном участке за равный промежуток времени увеличивается от 1,16 до 1,79 % . Характер усадки при изотермической выдержке также зависит от фракционного состава нефелинового шлама, участок 2. При изменении используемой фракции нефелинового

шлама от $-0,315+0,08$ до $-0,08+0,056$ и далее до $-0,056$ мм усадка на данном участке за равный промежуток времени уменьшается от 0,62 до 0,08 %.

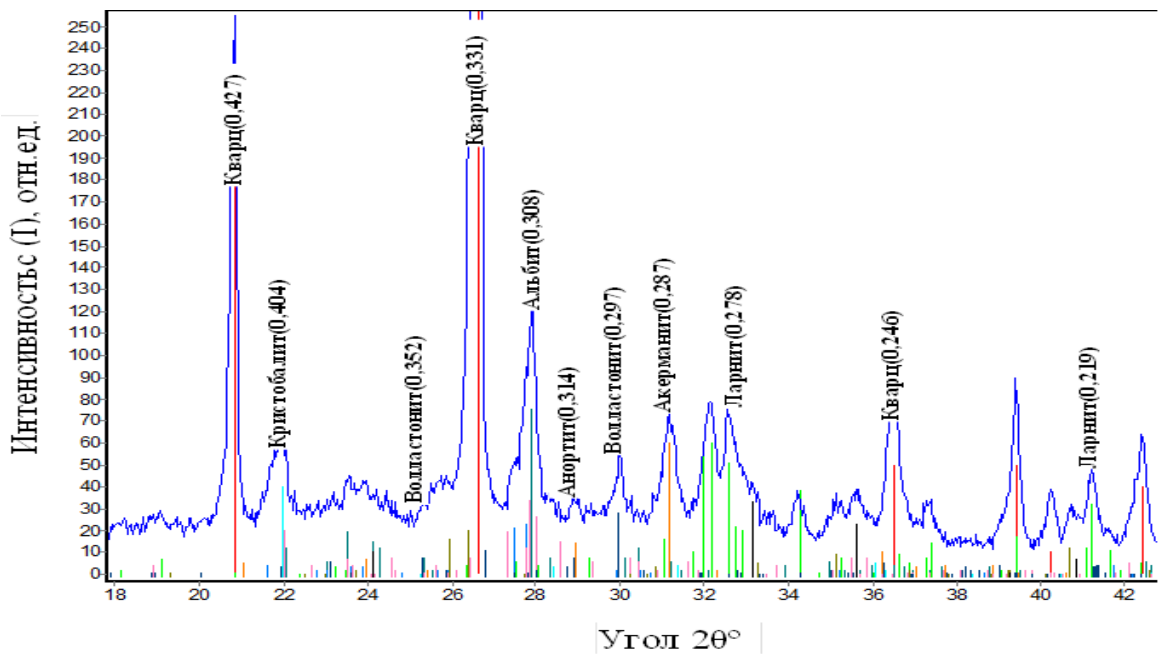
Общая огневая усадка образцов с изменением используемых фракций нефелинового шлама увеличивается от 1,78 до 1,87 %.

Изменение фракционного состава нефелинового шлама, входящего в шихту в сочетании с глиной Кантатского месторождения и отработанной формовочной смесью фракции менее 0,056 мм, приводит к изменению характера усадки образцов во времени, а также к изменению механизма спекания керамической системы в целом.

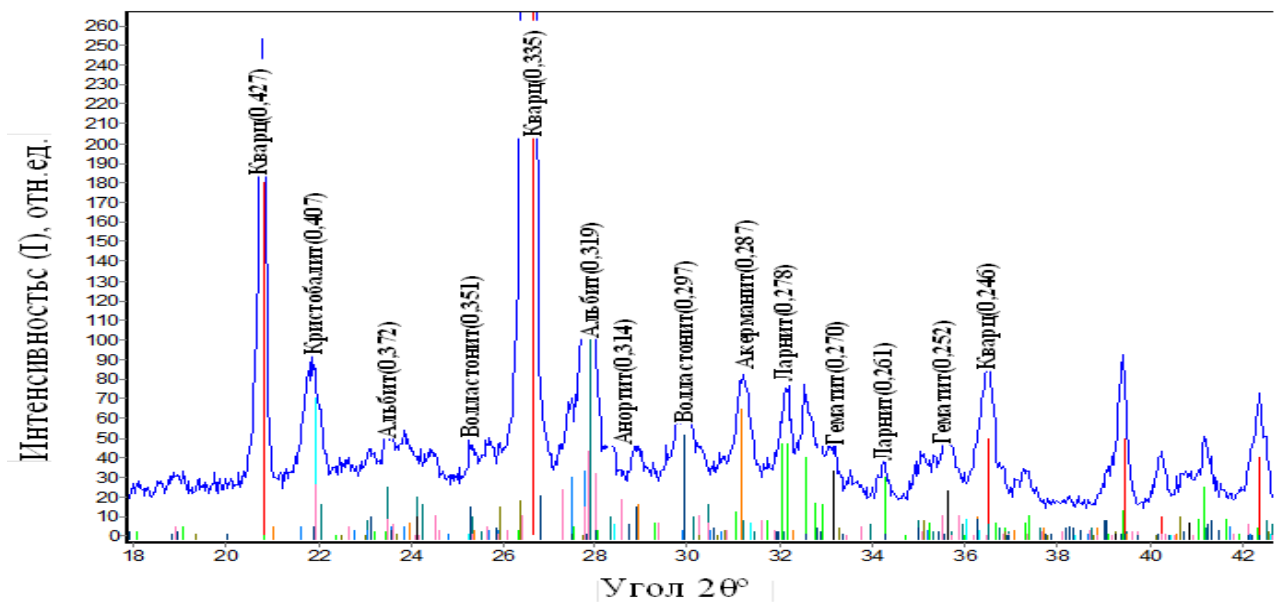
Изменение усадки образцов в зависимости от размера частиц нефелинового шлама можно объяснить с точки зрения упаковки частиц на стадии образования коагуляционно-конденсационных структур. Шихта, содержащая крупную фракцию нефелинового шлама ($-0,315 + 0,08$) мм, образует более плотно упакованную систему по сравнению с шихтами, содержащими фракции нефелинового шлама ($-0,08 + 0,056$) и ($-0,056$) мм и дает меньшую усадку на стадии начального спекания системы, связанную со значительным перераспределением частиц, направленным на уменьшение занимаемого ими объема, особенно в присутствии жидкой фазы.

Помимо плотности упаковки керамической шихты усадка зависит от процессов образования новых кристаллических фаз и реализующегося механизма спекания при переходе от коагуляционной к конденсационно-кристаллизационной структуре.

Содержание кристаллических фаз в обожженных образцах на основе нефелинового шлама различного фракционного состава представлено в таблице 3.7. Рентгенограммы образцов представлены на рисунке 3.9.

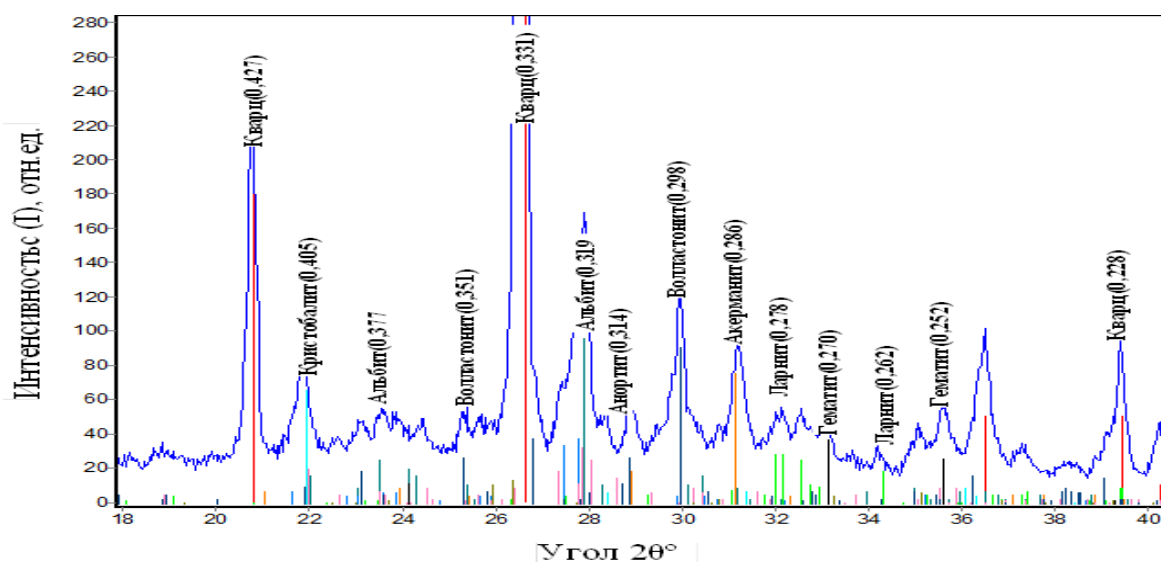


a



б

Рисунок 3.9 – Рентгенограммы обожженных керамических образцов с нефелиновым шламом различного фракционного состава: а – фр. $-0,315 + 0,08$; б – фр. $-0,08 + 0,056$ мм



В

Рисунок 3.9 – Рентгенограмма обожженного керамического образца с нефелиновым шламом фракционного состава менее 0,056 мм

Таблица 3.7 – Содержание основных кристаллических фаз в обожженных образцах с нефелиновым шламом различного фракционного состава

Содержание кристаллических фаз, масс. %	Фракция нефелинового шлама, мм		
	-0,315+0,08	-0,08+0,056	-0,056
Кварц	53,1	49,2	48,7
Альбит	6,13	7,57	7,12
Анортоклаз	3,95	5,24	5,82
Ларнит	14,3	10,3	6,12
Акерманит	4,13	4,15	4,74
Кристобалит	1,35	2,19	2,01
Анортит	5,83	6,83	5,03
Волластонит	5,52	9,50	16,2
Силлиманит	3,21	2,67	1,76
Гематит	2,36	2,18	2,36

Синтез волластонита возможен за счет непосредственного взаимодействия свободного оксида кремния SiO_2 с свободным оксидом кальция CaO и карбонатом кальция CaCO_3 , а так же за счет взаимодействия двухкальциевого силиката (ларнита) с кремнеземом по реакции $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 = 2\text{CaSiO}_3$ (β – волластонит) [56,57]. Протекание данных реакций в температурном интервале

800–1100 °С подтверждается термодинамическими расчетами. Кинетика реакций в дисперсных системах, протекающих в твердой фазе, зависит от количественного соотношения участвующих компонентов и от площади контакта между частицами. Кинетически наиболее вероятно образование волластонита за счет взаимодействия ларнита с оксидом кремния, так как содержание ларнита в исходном нефелиновом шламе доходит до 80–85 масс. %. Оксид кремния образуется в процессе разложения глинистых минералов. Кроме того, источником $\text{SiO}_{2\text{св}}$ являются примеси в глинистом сырье и подшихтовочный компонент в виде песка. С уменьшением размеров частиц нефелинового шлама происходит увеличение содержания волластонита от 5,52 до 16,2 масс. % и уменьшение содержания ларнита от 14,3 до 6,12 масс. %, при этом наблюдается незначительное уменьшение с 53,1 до 48,7 масс. % содержания кварца. С повышением тонины помола нефелинового шлама увеличивается площадь поверхности и свободная энергия его частиц (состоящих преимущественно из фазы ларнита), способствующая твердофазному синтезу волластонита.

Микроструктура образцов облицовочной керамики на основе нефелинового шлама регулируемого фракционного состава, обожженных при температуре 1100 °С представлена на рисунке 3.10.

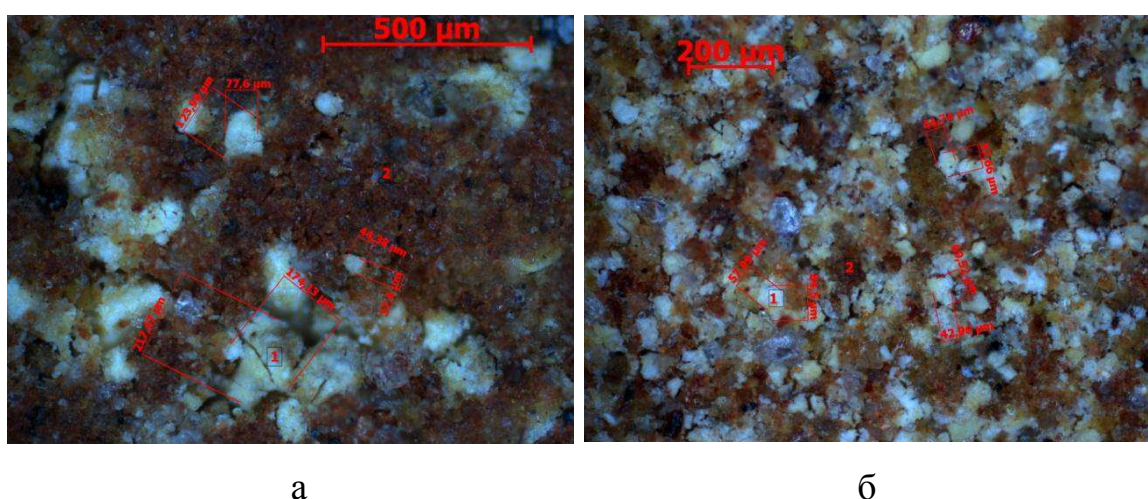
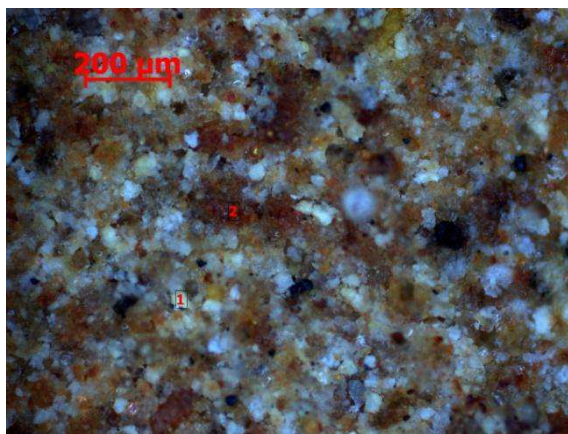


Рисунок 3.10 – Микроструктура облицовочной керамики на основе нефелинового шлама: *а* – фр. -0,315+0,08 мм; *б* – фр. -0,08+0,056 мм



В

Рисунок 3.10 – Микроструктура облицовочной керамики на основе нефе
ого шлама: *v* – фр. -0,056 мм

3.3 Оптимизация параметров получения облицовочного керамиче- ского материала

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

3.3.1 Выбор параметров оптимизации управляемых факторов

В качестве параметров оптимизации выбраны физико - механические по-
казатели керамических материалов: водопоглощение, % (Y_1), кажущаяся плот-
ность, $г/см^3$ (Y_2) и содержание волластонита ($\beta - CaSiO_3$), масс. % (Y_3) по-
скольку водопоглощение, кажущаяся плотность керамических материалов яв-
ляются важными показателями их эксплуатационных свойств, обеспечивающих
долговечность изделий. В качестве факторов воздействия в условиях лаборато-
рии выбраны: молярное отношение CaO/SiO_2 (X_1); время выдержки, мин (X_2);
температура обжига, °C (X_3); давление формования, МПа (X_4), поскольку эти
факторы в большой степени воздействуют на представленные параметры опти-
мизации.

Соотношение CaO/SiO₂

Соотношение CaO/SiO₂ 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.

Для достижения данных соотношений рассчитали вещественный состав керамической шихты согласно химическому составу исходного компонента. Составы опытных масс приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Составы опытных масс

Молярное отношение CaO/SiO ₂	Содержание сырьевых компонентов, масс. %		
	Нефелиновый шлам	Глина	Отработанная формовочная смесь
0,4	30	62	8
0,6	44	48	8
0,8	54	38	8

Расчетные химические составы шихт при различном соотношении CaO/SiO₂ представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Расчетный химический состав шихты, масс. %

Молярное отношение CaO/SiO ₂	Содержание, масс. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	K ₂ O+ Na ₂ O	SO ₃
0,4	60,8	11,9	21,3	2,4	1,18	0,9	1,5	0,02
0,6	54,39	9,7	30,6	1,9	1,2	0,7	1,5	0,01
0,8	49,9	8,1	37,2	1,5	1,2	0,6	1,4	0,02

Нижний и верхний уровни варьирования определены на основе патентно-информационного поиска.

Давление формования

Давление формования оказывает влияние на плотность и прочность получаемых изделий. Опытным путем установлено, что зависимость прочности изделий из одной и той же массы от величины давления прессования выражается формулой:

$$\sigma = AP^b, \quad (3.1)$$

где σ – прочность изделия;

P – давление прессования;

A и b – константы.

Прессование исследуемого материала проводилось методом полусухого прессования. Полусухой способ прессования – это прессование из малопластичных или совсем непластичных масс с влажностью 3 – 8%.

Вода при прессовании не сжимается. Она способствует передаче давления. Предельная величина удельного давления прессования, при котором наступает наибольшее уплотнение порошка – критическое давление – резко уменьшается при повышении влажности. Однако увеличение количества воды в массе выше некоторого оптимального количества недопустимо, так как удаляемая при обжиге влага увеличивает пористость сырца. Также переувлажненные массы легко перепрессовываются. Влажность масс при формовании поддерживалась на фиксированном уровне 8%

Давление, необходимое для получения при прессовании сырца той или иной плотности, зависит от состава массы, ее зернистости, влажности, формы, размеров изделий и определяется приближенно опытным путем.

Зависимость между пористостью сырца и давлением прессования по А.С.Бережному определяется по формуле:

$$\varepsilon = a - b \cdot \lg P \quad (3.2)$$

где ε – истинная пористость, %;

a и b – константы (безразмерные величины);

P – давление, кг/см².

При спекании в равных условиях пористых тел, спрессованных из определенного порошка при разных давлениях и обладающих разной начальной пористостью, наблюдается практически одинаковое сокращение объема пор во всех телах $v_c/v_n = const$ (v_c – объем пор после спекания, v_n – объем пор до спекания). Но начиная с некоторого значения плотности образца (критической плотности) начинает резко увеличиваться соотношение v_c/v_n , достигая единицы и выше. Это связано с противодействием усадке повышенного газового давления в замкнутых порах, которое возникает при высоких давлениях прессования, развиваются процессы, вызывающие расширение. Поэтому необходимо проводить прессование при давлениях, в пределах которых наблюдается постоянство соотношения v_c/v_n .

Прессование керамических материалов проводится при давлениях с 20 до 50 МПа, верхнее ограничение давления определяется возможностями оборудования для прессования.

Температура спекания

Спекание прессовок – одна из основных технологических операций порошковой металлургии. Полезные свойства изделий получают после значительного уплотнения спекаемого материала. Практическая задача спекания состоит в получении изделий с заданной или допустимой пористостью.

Спекание материала протекает с участием жидкой фазы. Жидкая фаза на контакте твердых частиц может находиться вследствие различных причин: плавления примесей (добавок), образования низкоплавких эвтектик, «контактного плавления», плавления тонкодисперсных частиц и др. Количество жидкой фазы для ее участия в спекании должно быть достаточным, чтобы заполнить

некоторый объем пор. Жидкая фаза распространяется по поверхности твердой фазы по двум механизмам: поверхностной диффузией и растеканием.

Источником жидкой фазы являются легкоплавкие эвтектики, которые образуют CaO и MgO при взаимодействии с SiO₂ и TiO₂.

В процессе спекания в пределах температур 150 – 200 °С выделяется остаточная влага (вода затворения, гигроскопическая вода). В этот период обжига при недостаточной тяге и большом выделении паров воды может иметь место их конденсация на изделиях, которая приводит к образованию посечек и трещин.

При дальнейшем нагревании изделий при температуре 400 – 600 °С в глине происходит разложение каолинита с выделением химически связанной воды. В температурной интервале 600 – 900 °С происходит равномерное и небольшое объемное изменение, в общем соответствующее линейной усадке в пределах 2 – 2,5 %, и дальнейшее повышение прочности изделий. В этом же температурном интервале происходит окисление углеродистых примесей и сульфидов, разложение карбонатов кальция и магния и некоторых других примесей.

При 800 °С начинается спекание, сопровождающееся уменьшением пористости. Спекание при обжиге происходит за счет жидкой фазы, появляющейся в неравновесных условиях уже при сравнительно низких температурах (800 – 1000 °С). Спеканию способствует тонкое измельчение составляющих масс.

Увеличение в объеме, наблюдаемое при температуре выше 1300 °С, вызывается вспучиванием глины, обусловленным выделением газообразных продуктов и их расширением; оно наблюдается при обжиге выше температуры спекания. Обжиг образцов следует проводить при температуре 1100 – 1150 °С.

Продолжительность выдержки

Цикл обжига керамических изделий состоит из периодов нагревания, выдержки в области максимальных температур и охлаждения. Конечная температура обжига и продолжительность выдержки обуславливается комплексом тре-

бований к свойствам изделия. Скорость процессов спекания в обжиге сильно возрастает с температурой. Чаще всего главное требование к выдержке заключается именно в достижении определенной степени спекания. Однако в иных случаях требуемая температура и продолжительность выдержки определяются необходимостью завершения химических реакций или фазовых превращений.

В ряде случаев возможно значительно варьировать соотношение температуры и продолжительности выдержки, получая в конечном счете аналогичный результат. Задаваемый температурный интервал обжига изделий из одной и той же массы может иногда меняться в пределах 100 °С и даже более. Так как для завершения спекания температура обжига является более действенным фактором, чем время выдержки, то снижение температуры обжига в допустимых пределах требует очень значительного удлинения выдержки, например с 0,25 – 0,5 до 5 – 8 ч и более. С технико-экономической точки зрения (расход топлива, производительность печей) более рационален относительно короткий обжиг при более высоких температурах.

Режим выдержки выбирают с учетом не только физико-химической характеристики материала, но и в зависимости от формы и размеров изделий. Роль этого фактора определяется тем, что продолжительность варьирования температуры в теле изделия пропорциональна квадрату его толщины, то есть наименьшего линейного размера по сечению.

Период нагревания является весьма сложной стадией обжига. Основная задача в этот период заключается в том, чтобы нагреть изделие до требуемой максимальной температуры, избежав при этом его разрушения (повреждения). Опасность разрушения изделия вызывается в основном объемными изменениями при нагревании и в ряде случаев интенсивными процессами массообмена.

Период охлаждения для ряда керамических материалов (особенно полученных на основе твердофазного спекания) не сопровождается существенными физико-химическими процессами, если не считать нормального термического сжатия. При этом в теле охлаждаемого изделия возникают временные термиче-

ские напряжения, обратные по знаку напряжениям, обусловленным расширением при нагревании.

Фактическая длительность обжига различных типов керамических изделий в промышленных печах почти всегда намного превышает минимальную продолжительность, требуемую для получения бездефектной продукции. В настоящее время во многих отраслях керамических производств ведут работы по сокращению продолжительности обжига изделий.

Факторы, влияющие на процесс получения облицовочного керамического материала, и интервалы их варьирования приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – 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
Время выдержки, мин	120	60	180	60
Температура обжига, °С	1125	25	1150	1100
Давление формования, МПа	35	5	40	30

Для определения числа опытов, необходимых для реализации всех возможных сочетаний уровней факторов пользовались следующей формулой:

$$N=2^k, (N=2^4=16), \quad (3.3)$$

где N – число опытов;

k – число факторов;

2 – число уровней.

При составлении матрицы планирования приняты два уровня, поэтому был реализован полный факторный эксперимент 2^4 . Знак «+» означает нахождение данного фактора на верхнем уровне, а «-» – на нижнем уровне.

Таблица 3.11 – Матрица планирования и результаты эксперимента

Опыт	План эксперимента								Отклик		
	в безразмерном				в натуральном масштабе				W, %	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	Содержа- ние фазы волласто- нита, масс. %
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	CaO:Si O ₂	t, ми н	T, °C	P _{прес} , М Па			
1	+	+	+	+	0,8	180	1150	40	7,67	1,77	44,8
2	-	+	+	+	0,4	180	1150	40	4,41	1,93	12,3
3	+	-	+	+	0,8	60	1150	40	12,7	1,75	40,6
4	-	-	+	+	0,4	60	1150	40	9,21	1,87	10,3
5	+	+	-	+	0,8	180	1100	40	19,5	1,7	22,8
6	-	+	-	+	0,4	180	1100	40	12,5	1,85	11,03
7	+	-	-	+	0,8	60	1100	40	20,1	1,71	20,2
8	-	-	-	+	0,4	60	1100	40	15,2	1,83	9,03
9	+	+	+	-	0,8	180	1150	30	8,12	1,74	42,6
10	-	+	+	-	0,4	180	1150	30	4,31	1,9	11,7
11	+	-	+	-	0,8	60	1150	30	13,1	1,72	38,6
12	-	-	+	-	0,4	60	1150	30	9,36	1,87	9,8
13	+	+	-	-	0,8	180	1100	30	20,0	1,67	21,7
14	-	+	-	-	0,4	180	1100	30	14,4	1,79	10,5
15	+	-	-	-	0,8	60	1100	30	21,4	1,65	19,2
16	-	-	-	-	0,4	60	1100	30	14,1	1,82	8,6
0	0	0	0	0	0,6	120	1125	35	15,3	1,77	30,4
0	0	0	0	0	0,6	120	1125	35	15,0	1,79	31,5
0	0	0	0	0	0,6	120	1125	35	14,5	1,78	32,5

3.3.2 Определение коэффициентов уравнения регрессии

Вычисление коэффициентов уравнения регрессии производили по формуле:

$$b_i = \frac{\sum_{u=1}^N X_{iu} \cdot Y_u}{N} \quad (3.4)$$

$$b_{ij} = \frac{\sum_{u=1}^N X_{iu} X_{ju} Y_u}{N} \quad (3.5)$$

Результаты расчета коэффициентов уравнения регрессии приведены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Значения коэффициентов уравнения регрессии

Параметры оптимизации	Коэффициенты уравнений регрессии														
	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₁₂	b ₁₃	b ₁₄	b ₂₃	b ₂₄	b ₃₄	b ₁₂₃	b ₁₂₄	b ₂₃₄	b ₁₂₃₄
Водопоглощение, %	12,92	2,46	-1,53	-4,29	-0,22	0,004	-0,65	-0,12	-0,97	-1,00	0,11	-0,04	0,21	0,15	-0,25
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,79	-0,07	-0,08	0,03	0,02	-0,02	-0,02	0,03	0,08	0,02	-0,04	-0,04	-0,07	0,006	0,003
Содержание волластонита	20,86	10,45	1,32	5,48	0,52	0,34	4,86	0,26	0,19	0,03125	0,14	0,19	0,00625	0,00625	0,00625

После расчета коэффициентов проверяют их значимость.

3.3.3 Проверка значимости коэффициентов уравнения регрессии

Для проверки значимости коэффициентов необходимо получить расчетное значение критерия Стьюдента и сравнить его с табличным:

$$t_{\text{расч}} = |b_i| / S_{bi}, \quad (3.13)$$

Построчная дисперсия:

$$S_{bi} = \sqrt{\frac{S^2_{\{y\}}}{N}}, \quad (3.14)$$

Дисперсия параметра оптимизации (суммарная дисперсия воспроизводимости) рассчитывают по формуле:

$$S^2_{\{y\}} = \frac{S_1^2 f_1 + S_2^2 f_2 + \dots + S_N^2 f_N}{f_1 + f_2 + \dots + f_N} = \frac{\sum_{u=1}^N S_u^2 f_u}{\sum_{u=1}^N f_u}, \quad (3.15)$$

Коэффициент значим, если расчетное значение критерия Стьюдента больше табличного: $t^{\text{расч}} > t_{\alpha;fy}$

Табличное значение критерия Стьюдента берется из таблиц в зависимости от выбранного уровня значимости α и от числа степеней свободы при определении дисперсии опыта f_y .

При уровне значимости $\alpha = 0,05$ и $f_y = 4$ табличное значение критерия Стьюдента $t^{табл} = 2,78$

Расчетные значения критерия Стьюдента для коэффициентов $b_4, b_{12}, b_{14}, b_{34}, b_{123}, b_{124}, b_{23}$ и b_{1234} для первого параметра оптимизации (Y_1) оказались меньше табличного значения, значит, эти коэффициенты считаются незначимыми, для второго (Y_2) $b_2, b_{12}, b_{13}, b_{14}, b_{23}, b_{34}, b_{123}, b_{124}, b_{234}$ и b_{1234} , а для третьего (Y_3) $b_0, b_1, b_2, b_3, b_{13}$. Незначимые коэффициенты можно отбросить и не включать их в уравнение регрессии. Таким образом, уравнения регрессии для параметров оптимизации (Y_1, Y_2, Y_3) имеют вид:

$$Y_1 = 12,92 + 2,46x_1 - 1,53x_2 - 4,29x_3 - 0,65x_{13} - 0,97x_{23} - x_{24};$$

$$Y_2 = 1,79 - 0,07x_1 + 0,03x_3 + 0,02x_4 + 0,02x_{24};$$

$$Y_3 = 20,86 + 10,45 x_1 + 1,32 x_2 + 5,48 x_3 + 4,86 x_{13}$$

После оценки значимости коэффициентов необходимо проверить адекватность полученных уравнений регрессии.

3.3.4 Проверка адекватности уравнений регрессии

Проверка гипотезы адекватности линейной модели проведена с помощью критерия Фишера – F. Критерий Фишера определяется по формуле:

$$F^{расч} = S_{ад}^2 / S_{\{y\}}^2 \quad (3.16)$$

где $S_{ад}^2$ – остаточная дисперсия, рассчитывается по формуле:

$$S_{ад}^2 = \frac{\sum_{u=1}^N (y_u^{расч} - y_u)^2}{f_{ад}} \quad (3.17)$$

Уравнение адекватно описывает эксперимент, если расчетное значение F – критерия не превышает табличного для выбранного уровня значимости:

$$F^{расч} < F_{\alpha; f_{ad}; f_y}$$

Число степеней свободы дисперсии адекватности

$$f_{ad} = N - L \tag{3.18}$$

где N – число опытов в плане эксперимента,

L – число значимых коэффициентов.

При уровне значимости $\alpha=0,05$, $f_y=4$ и при известном значении f_{ad} , определяем табличное значение критерия Фишера $F^{табл}$.

В связи с тем, что табличные значения критерия Фишера для параметров оптимизации Y_1 и Y_2 превышают экспериментальные, гипотезу об адекватности линейной модели можно считать верной с достоверностью 95 %.

Проведем анализ коэффициентов регрессии в полученных уравнениях.

Уравнение регрессии для водопоглощения имеет вид:

$$Y_1 = 12,92 + 2,46x_1 - 1,53x_2 - 4,29x_3 - 0,65x_{13} - 0,97x_{23} - x_{24};$$

Полученное уравнение показывает, что увеличение соотношения $CaO:SiO_2$ приведет к увеличению водопоглощения, так как коэффициент в уравнении имеет положительный знак. Коэффициенты перед x_2 , x_3 , x_{13} , x_{23} и x_{24} со знаком (-), это говорит о том, что при увеличении времени выдержки, температуры спекания, а так же при двойных взаимодействиях таких факторов, как соотношение $CaO:SiO_2$ и температуры спекания, времени выдержки и давления формования водопоглощение будет уменьшаться. Максимальное значение коэффициента по модулю стоит перед x_3 , что говорит о наибольшем влиянии на водопоглощение температуры спекания.

Уравнение регрессии для кажущейся плотности имеет вид:

$$Y_2 = 1,79 - 0,07x_1 + 0,03x_3 + 0,02x_4 + 0,02x_{24};$$

Коэффициент перед x_1 стоит со знаком (-), это показывает, что при увеличении соотношения CaO:SiO₂ кажущаяся плотность будет уменьшаться. Увеличение же температуры спекания, давления формования и взаимодействие времени выдержки и давления формования приведет к увеличению кажущейся плотности, так как коэффициенты регрессии имеют положительный знак.

Уравнение регрессии содержания волластонита в образцах имеет вид:

$$Y_3 = 20,86 + 10,45 x_1 + 1,32 x_2 + 5,48 x_3 + 4,86 x_{13}$$

Полученное уравнение показывает, что при увеличении соотношения CaO: SiO₂ (т.е. при увеличении количества отходов в шихте) содержание волластонита увеличивается. При увеличении времени выдержки и температуры спекания содержание волластонита увеличивается. Наибольшее влияние на содержание волластонита оказывает соотношение CaO: SiO₂, т.к. максимальное значение коэффициента по модулю стоит перед x_1 .

3.3.5 Определение абсолютной и относительной ошибки

Результаты экспериментов содержат погрешности, которые возникают вследствие того, что условия измерений в течение физического процесса измерения могут меняться.

Абсолютной погрешностью измерения ε называется разность между результатом измерения y и действительным значением Y измеряемой величины:

$$\varepsilon = y - Y \tag{3.19}$$

Относительной погрешностью измерения δ называется отношение (в том числе процентное) абсолютной ошибки ε к результату измерения y .

$$\delta = \varepsilon / y \quad (3.20)$$

Ошибки измерения можно классифицировать на следующие группы:

– Ошибки, вызванные объектом исследования: измерением объекта во времени (старение материала и т.д.); влиянием процесса измерения на состояние объекта; неоднородностью объекта в пространстве (переход от образца к образцу при разрушающем контроле).

– Ошибки оператора, связанные с уровнем его квалификации (обучение, сознание ответственности); психофизиологическим состоянием (усталость, болезнь и т.д.)

– Инструментальные, ошибки, связанные с погрешностями измерительных приборов и испытательных машин.

– Ошибки, обусловленные влиянием внешней среды (температура, загазованность и т.д.) на исследуемый объект и измерительную систему

– Методические ошибки, связанные, с одной стороны неправильными или упрощенными представлениями о закономерностях проявления некоторого свойства объекта, а с другой, – со степенью разработки методики проведения измерительных операций.

Средняя абсолютная ошибка эксперимента для водопоглощения (Y_1) $\varepsilon_{cp} = 0,6$, а относительная $\delta_{cp} = 5,56$. Средняя абсолютная ошибка эксперимента для кажущейся плотности (Y_2) $\varepsilon_{cp} = 0,02$, а относительная $\delta_{cp} = 1,19$. Средняя абсолютная ошибка эксперимента на содержание волластонита (Y_3) $\varepsilon_{cp} = 0,57$, а относительная $\delta_{cp} = 0,03$.

3.3.6 Построение линий равных значений параметров

Построение линий равных значений параметров оптимизации Y_1 и Y_2 основано на переходе от кодированных переменных к натуральным по формуле:

$$X = \frac{X_i - X_{iy}}{\lambda} \quad (3.21)$$

где X – кодированное значение фактора;

X_i – натуральное значение фактора;

X_{iy} – натуральное значение основного уровня;

λ – интервал варьирования.

Для удобства использования уравнения регрессии переведем в натуральный масштаб.

Уравнения регрессии в натуральной форме имеют вид:

$$Y_1 = 4,59 + 107,36 \text{CaO:SiO}_2 + 0,79t - 0,045T - 0,085 \text{CaO:SiO}_2 T - 0,00062tT - 0,003tP;$$

$$Y_2 = 0,516 - 0,35 \text{CaO:SiO}_2 + 0,0012T + 0,0038P - 0,00004t + 0,000012tP$$

$$Y_3 = 396,37 - 1041,25 \text{CaO:SiO}_2 + 0,022t - 0,36T + 0,97 \text{CaO:SiO}_2 T$$

По полученным уравнениям регрессии, для удобства, построены ниже следующие графики.

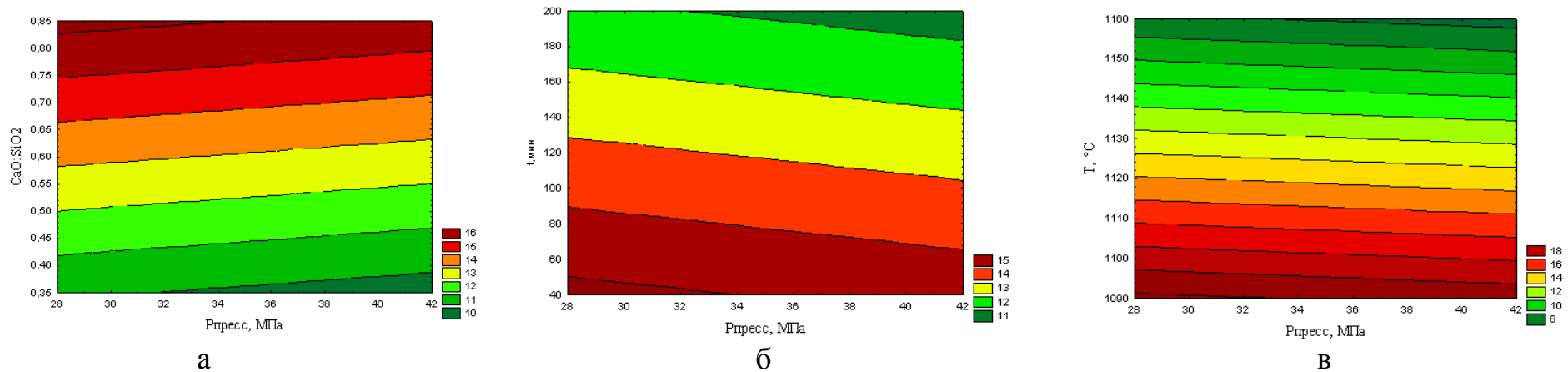


Рисунок 3.11 – Зависимость водопоглощения от давления формования и а – соотношения CaO:SiO₂, б – времени выдержки, в – температуры спекания

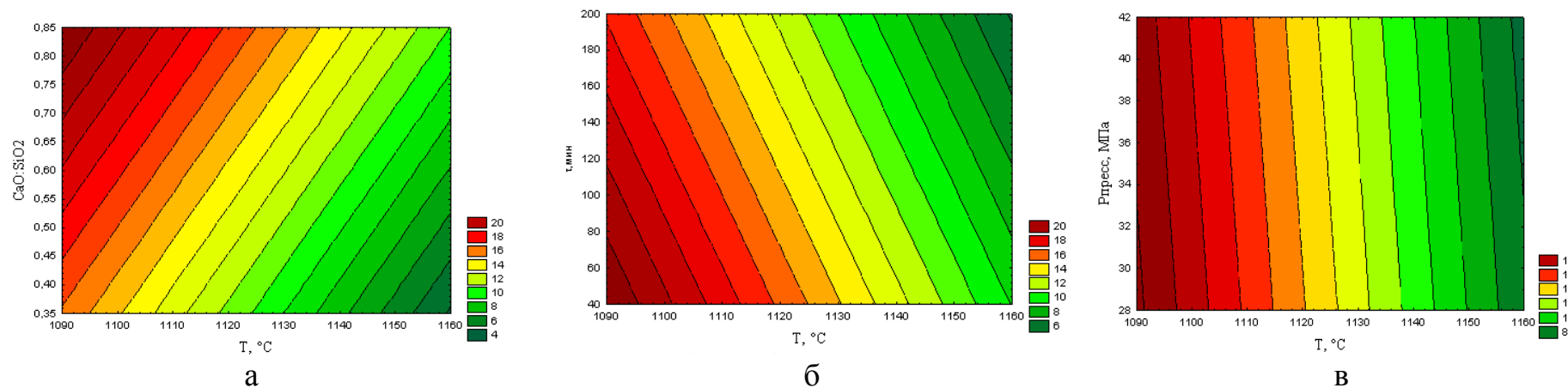


Рисунок 3.12 – Зависимость водопоглощения от температуры спекания и а – соотношения CaO:SiO₂, б – времени выдержки, в – давления формования

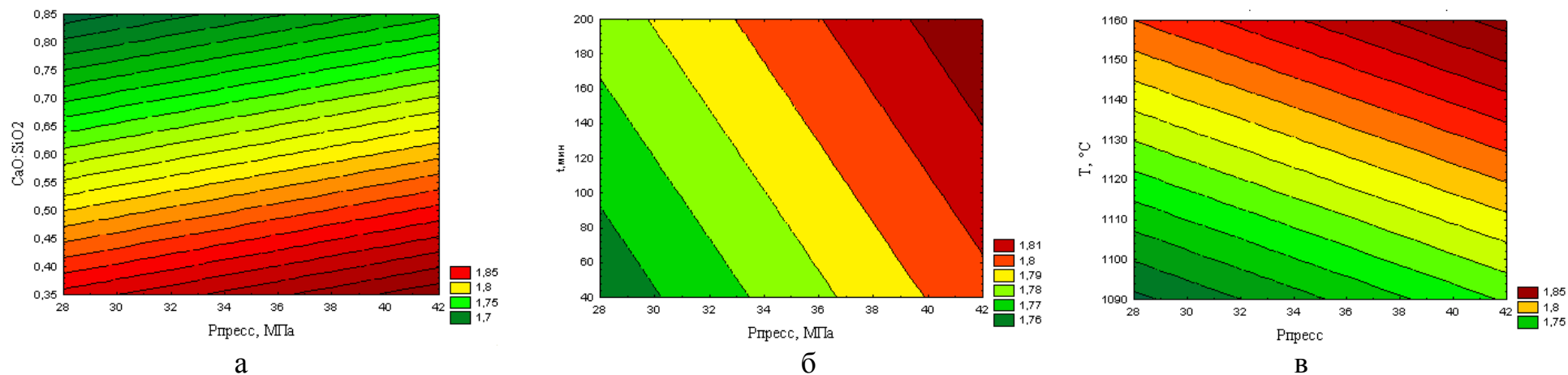


Рисунок 3.13 – Зависимость кажущейся плотности от давления формования и а – соотношения CaO:SiO₂, б – времени выдержки, в – температуры спекания

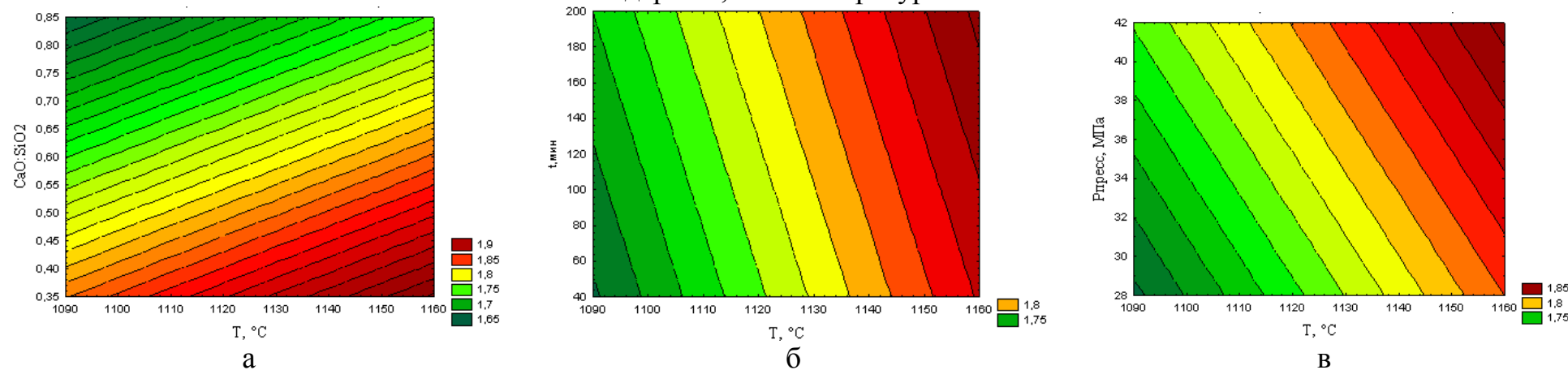


Рисунок 3.14 – Зависимость кажущейся плотности от температуры спекания и а – соотношения CaO:SiO₂, б – времени выдержки, в – давления формования

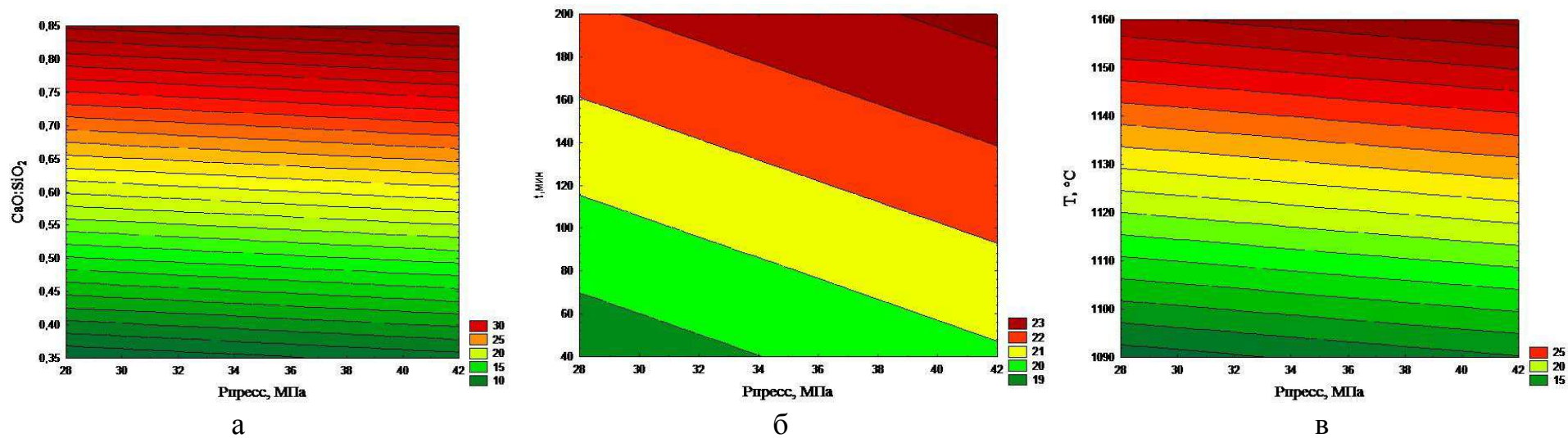


Рисунок 3.15 – Зависимость содержания волластонита от давления и а – соотношения CaO:SiO₂, б – времени выдержки, в – температуры спекания

Исследованы факторы, влияющие на водопоглощение, кажущуюся плотность, а именно: соотношение $\text{CaO}:\text{SiO}_2$, время выдержки, температура спекания и давление формования.

Проведено по 16 опытов в соответствии с принятой план-матрицей полного факторного эксперимента для четырех факторов на двух уровнях. Получены уравнения регрессии в безразмерном и натуральном масштабе, отражающие влияние всех факторов.

Установлено, что при любых условиях проведения эксперимента, наблюдается общая тенденция уменьшения водопоглощения и увеличения кажущейся плотности при уменьшении соотношения CaO/SiO_2 , увеличении, времени выдержки, температуры спекания и давления формования. Это можно объяснить следующим:

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.

С увеличением давления формования происходит увеличение плотности, снижение водопоглощения. Это объясняется тем, что при более высоком давлении достигается более плотная укладка зерен. 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.

Время термической обработки керамического материала при максимальной температуре оказывает большое влияние на физико-технические свойства готовой продукции. Согласно теории спекания, при увеличении продолжительности обжига пористость материала уменьшается за счет полного протекания определенных физико-химических процессов. Для получения материалов с

уровнем пористости близким к нулю требуется длительная изотермичекая выдержка. Согласно полученным данным при увеличении продолжительности спекания от 60 до 180 минут водопоглощение уменьшается, кажущаяся плотность увеличивается.

В результате проведенных экспериментов определили оптимальные технологические параметры получения облицовочных керамических материалов с физико-техническими характеристиками, соответствующими ГОСТ 13996 – 93 “Плитки керамические фасадные и ковры из них. Технические условия”

Область оптимальных составов и параметров, соответствующих водопоглощению менее 12 % и кажущейся плотности не менее 1,7 г/см³ ограничивается содержанием нефелинового шлама от 0,4 до 0,8, давлением формования от 30 до 40 МПа, температурой обжига T=1150 °С и продолжительностью выдержки от 60 до 180 мин.

Исследованы физико-механические показатели композиционной керамической фасадной плитки, полученной на оптимальных составах и технологических режимах в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Физико-механические показатели фасадной плитки оптимальных составов

Наименование показателя	Состав, масс. %	Требования ГОСТ 13996-93	
		Плитки стеновые	Плитки цокольные
	Нефелиновый шлам–54 Глина компановская–38 Отработанная формовочная смесь–8		
Водопоглощение, %	7,67	2–12	2–5
Прочность при изгибе, МПа	22,5	16	18

Образцы керамической фасадной плитки по физико-механическим показателям полностью соответствуют требованиям ГОСТа 13996-93.

3.4 Технологическая схема производства керамических плиток

На основании лабораторных исследований, данных патентно-информационного поиска и анализа современного оборудования разработаны предложения по технологической схеме производства керамических плиток.

Для производства керамических облицовочных материалов первоначально осуществляется переработка глинистого сырья и параллельно производится переработка кварцевого песка: грубое измельчение осуществляется в дезинтеграторных камневыделительных вальцах СМ – 1198; затем в дифференциальных вальцах тонкого помола осуществляется тонкое измельчение глины и кварцевого песка. Нефелиновый шлам целесообразно измельчать в вальцах с ребристыми и гладкими валками, для получения необходимого фракционного состава, осуществляем магнитную очистку компонента с последующим фракционированием и дозированием. Смешивание компонентов шихты осуществляется в барабанных смесителях с увлажнением массы до 5%. Подготовленная керамическая шихта поступает на участок формования. Формование керамических облицовочных материалов, осуществляется полусухим способом на коленчато-рычажных прессах СМК – 1085Б при давлении формования 30 МПа. Затем сформованные изделия поступают на поточно-конвейерные линии, подвергаются сушке с последующим обжигом при $T=1150$ °С. Для повышения эксплуатационных и декоративно – эстетических свойств облицовочных материалов, лицевую часть плитки покрывают глазурью различной цветовой гаммы. На сформованные и спеченные керамические плитки наносится слой глазури с последующей сушкой и повторным обжигом в туннельных печах при $T=700 - 900$ °С для обеспечения хороших характеристик глазурованного слоя и сохранения желаемого цвета и насыщенности. Продукция, прошедшая контроль качества упаковывается и поступает на склад хранения.

Технологическая схема производства керамических плиток представлена в приложении Б.

4 Охрана труда и окружающей среды

При выполнении научно-исследовательской работы приходится сталкиваться с рядом опасных и вредных факторов, которые требуют соблюдения охраны труда. К опасным и вредным факторам относятся: электрический ток, повышенная температура поверхностей оборудования и обрабатываемых материалов, тепловое излучение, запыленность, шум и другие. Все это может привести к травме человека и лишить его трудоспособности на долгое время.

Одной из целей исследования является предотвратить возможные неблагоприятные последствия его работы. Для этого нужно проанализировать условия проведения дипломной работы, куда входят:

- характеристика помещения (освещенность и микроклимат);
- токсикологическая характеристика используемых и образующихся веществ;
- противопожарная безопасность;
- электробезопасность и др.

Невозможно разработать абсолютно безопасный процесс или технику, но нужно стараться свести все вредные и опасные факторы к нулю.

Условия проведения эксперимента в отношении возможных опасных и вредных факторов

Данная дипломная работа проводилась в лаборатории кафедры «Композиционные материалы, физико-химия металлургических процессов СФУ». Целью настоящей дипломной работы является оптимизация технологических параметров. Основными материалами, которые использовались для получения облицовочных керамических материалов, являлись глина, суглинок, кварцевый песок, нефелиновый шлам.

Подготовка сырьевых материалов включает в себя:

- измельчение материалов в щековой дробилке ШД 6, кольцевой мельнице ROCKLABS, а так же измельчение материалов вручную в фарфоровой и агатовой ступке.
- рассеивание исходных компонентов шихты, осуществляется в вибросите.
- взвешивание компонентов шихты на электронных весах VIBRA AJH-220 SE.
- смешивание поводом в химической посуде.
- прессование на механическом прессе.
- обжиг в муфельной печи SNOL 30/1300.
- определение параметров водопоглощения и кажущейся плотности по ГОСТ 7025 – 91.

Перечень опасных и вредных факторов приведен в таблице 4.1

Таблица 4.1 – Опасные и вредные факторы при проведении исследования.

Операции технологического процесса	Наименование оборудования	Наименование опасного или вредного фактора	Единицы измерения	Величина фактора	Норматив ГОСТ, СНИП.
Измельчение	Дробилка Кольцевая мельница Фарфоровая и агатовая ступка	Шум	дБА	92	80
		Пыль	мг/м ³	4,5	6
		Вибрация	дБ	96	92
Рассев	Вибросито	Шум	дБА	98	80
		Пыль	мг/м ³	5	6
		Вибрация	дБ	90	92
		Электроток	В	220	12
Взвешивание	Электровесы	Электроток	В	220	12
		Пыль	мг/м ³	5	6
Смешивание	Химическая посуда	Пыль	мг/м ³	5	6
Прессование	Механический пресс	Пыль	мг/м ³	5	6
		Шум	дБа	98	80
		Электроток	В	220	12
Обжиг	Электропечь	Теплоизлучение	Вт/м ²	460	348
		Электроток	В	380	12

Продолжение таблицы 4.1

Определение водопоглощения и кажущейся плотности	Электровесы Микрометр	Электроток	В	220	12
Операции технологического процесса	Наименование оборудования	Наименование опасного или вредного фактора	Единицы измерения	Величина фактора	Норматив ГОСТ, СНИП.
Измельчение	Дробилка Кольцевая мельница Фарфоровая и агатовая ступка	Шум	дБА	92	80
		Пыль	мг/м ³	4,5	6
		Вибрация	дБ	96	92
Рассев	Вибросито	Шум	дБА	98	80
		Пыль	мг/м ³	5	6
		Вибрация	дБ	90	92
		Электроток	В	220	12
Взвешивание	Электровесы	Электроток	В	220	12
		Пыль	мг/м ³	5	6
Смешивание	Химическая посуда	Пыль	мг/м ³	5	6
Прессование	Механический пресс	Пыль	мг/м ³	5	6
		Шум	дБа	98	80
		Электроток	В	220	12
Обжиг	Электропечь	Теплоизлучение	Вт/м ²	460	348
		Электроток	В	380	12
Определение водопоглощения и кажущейся плотности	Электровесы Микрометр	Электроток	В	220	12

Все нормативные величины вредных факторов выбраны по: ГОСТ 12.1.003 – 99, ГОСТ 12.1.012 – 96, ГОСТ 12.1.009 – 99, ГОСТ 12.1.005 – 01

Физико-химическая и токсикологическая характеристика применяемых и образующихся веществ и материалов

В процессе работы использовались следующие материалы: глина, кварцевый песок, нефелиновый шлам.

Согласно ГОСТ 9169 – 78 глинистое сырье представляет собой горные породы, состоящие в основном из глинистых минералов – гидроалюмосиликатов (каолинита, монотермита, монтмориллонит, гидрослюда, галлуазит и пр.). Слово «гидро» означает воду, «алюмо» – оксид алюминия, «силикат» – оксид кремния. В общем виде химический состав глинистых минералов может быть представлен в следующем виде: $xAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$.

Глина является продуктом разложения и взаимодействия с водой полевошпатовых и некоторых других горных пород (граниты, гнейсы, порфиры, вулканические пеплы).

Нефелиновый шлам – побочный продукт производства глинозема из нефелиновых руд, сильно увлажненный (20 – 35 % влаги), содержащий 80 – 85 % двухкальциевого силиката. Химический состав нефелинового шлама, %: CaO: 54 – 58; SiO₂: 28– 32; Al₂O₃: 2 – 4; Fe₂O₃: 2 – 4; (Na₂O, K₂O): 2 – 3. Нефелиновый шлам относится к 4 классу опасности.

Кварцевый песок – это материал, получаемый дроблением и рассевом молочно – белого кварца, отличается мономинеральностью, однородностью, высокой межзерновой пористостью, а, следовательно – грязеемкостью.

Используемые материалы на организм человека, в течение длительного времени, заметного влияния не оказывают. Однако в работе производилось измельчение компонентов до размеров <0,056 мм. В этом случае, в процессе работы выделяется пыль, а запыленность оказывает вредное воздействие на организм человека. Пыль может вызвать глазные и кожные заболевания, болезни верхних дыхательных путей и легких. Для предотвращения загрязнения воздуха пылью порошков в лаборатории имеется искусственная вытяжная вентиляция. Так же необходимо использование халатов, масок или резиновых перчаток. В соответствии с ГОСТ 12.1.005 – 01 предельно допустимая концентрация (среднесуточная) нетоксичной пыли в воздухе ПДКс.с.=0,15мг/м³.

Санитарно – техническая обстановка помещения

Санитарно – техническая обстановка оценивается микроклиматом, уровнем шума и освещенностью в соответствии с ГОСТ 12.1.005 – 01.

Освещение

Исследовательская работа проводится в лаборатории, имеющую площадь 39,75 м², высоту 3,5 м. Естественное освещение осуществляется через боковые оконные проемы общей площадью ≈10,88 м².

Основные данные по лаборатории представлены в таблице 4.2

Таблица 4.2 – Характеристика лаборатории

Элементы, характеризующие помещение	Единицы измерения	Нормативные параметры	Существующие в лаборатории
1) Объем производственного помещения на одного работающего	м ³	15	69,51
2) Площадь на каждого работающего	м ²	4,5	19,86
3) Высота помещения	м	3,2	3,5
4) Площадь оконных проемов	%	20-80	25

Из таблицы 4.2 видно, что площадь оконных проемов в лаборатории меньше нормативного параметра.

Освещенность имеет важное значение для снятия точных показаний с приборов при проведении измерений.

Расчет естественного освещения

Данную работу стоит отнести к точной работе, так как наименьший размер объекта различения 0,03 – 1 мм. Это соответствует III разряду зрительной работы по СНиП 23 – 05 – 95. Для оценки качества естественного освещения, необходимо расчетное значение коэффициента естественной освещенности e_p сравнить с нормированным e_n , определенным с учетом характера зрительной

работы, системы освещения, района расположения здания на территории России.

Нормированное значение коэффициента естественной освещенности определяется по формуле:

$$e_n = e_n \cdot m_n \quad (4.1)$$

где n – номер группы обеспеченности естественным светом, Красноярск относится ко второй группе административных районов, $n=2$.

e_n – значение КЕО, при боковом освещении КЕО=1,5 %.

m_n – коэффициент светового климата, $m_n = 0,9$.

$$e_2 = 1,5 \cdot 0,9 = 1,35 \% \quad (4.2)$$

Расчетный коэффициент естественной освещенности при боковом освещении определяется по формуле:

$$e_p = 100 \cdot \frac{S_0}{S_n} \cdot \frac{\tau_0 \cdot r_1}{\eta_0 \cdot k_{\text{с.а.}} \cdot k_{\text{с}}}, \quad (4.3)$$

где S_0 – площадь световых проемов, м^2 ;

S_n – площадь пола помещения, м^2 ;

η_0 – световая характеристика помещения ($\eta_0 = 9$);

τ_0 – общий коэффициент светопропускания ($\tau_0 = 0,5$);

r_1 – коэффициент, учитывающий влияние отраженного света при боковом освещении ($r_1 = 2$);

$K_{\text{з.}}$ – коэффициент запаса ($K_{\text{з.}} = 1,3$);

$K_{\text{з.д.}}$ – коэффициент, учитывающий затемнение окон противостоящими зданиями ($K_{\text{з.д.}} = 1,4$).

$$e_p = 100 \cdot \frac{10,88}{39,75} \cdot \frac{0,5 \cdot 2}{9 \cdot 1,4 \cdot 1,3} = 1,67 \% \quad (4.4)$$

Таким образом, расчетный коэффициент естественного освещения больше нормативного ($1,67 > 1,35$), значит, в лаборатории обеспечена необходимая освещенность.

Расчет искусственного освещения

В лаборатории используются пять ламп (люминисцентных) мощностью 40 Вт.

Согласно данным СНиП 23 – 05 – 95 при III разряде работ, среднем контрасте и среднем фоне работ при одном общем освещении лаборатории наименьшая освещенность рабочего места 300 люкс.

Фактическая освещенность рассчитывается по формуле:

$$E = \frac{F \cdot N \cdot n}{S \cdot K} \quad (4.5)$$

где E – искусственная освещенность, лк;

F – мощность одной лампы, Вт;

S – площадь комнаты, м²;

n – коэффициент световой отдачи ($n = 18$);

K – коэффициент запаса для лабораторного помещения ($K = 1,3$)

N – количество ламп накаливания.

$$E = \frac{40 \cdot 5 \cdot 18}{39,75 \cdot 1,3} = 69,67 \text{ лк} \quad (4.6)$$

Этого освещения в лаборатории не достаточно для выполнения исследовательской работы. Необходимо дополнительное искусственное освещение (настольная лампа).

Рассчитаем какую мощность должны иметь установленные лампы, чтобы освещенность лаборатории соответствовала нормативному значению:

$$F = \frac{E \cdot S \cdot K}{N \cdot n} \quad (4.7)$$

$$F = \frac{300 \cdot 39,75 \cdot 1,3}{5 \cdot 18} = 172,25 < 200 \text{ Вт} \quad (4.8)$$

Тогда предполагаемая фактическая освещенность:

$$\dot{A} = \frac{200 \cdot 5 \cdot 18}{39,75 \cdot 1,3} = 348 \text{ лк.} \quad (4.9)$$

Данный расчет позволяет решить проблему недостаточного освещения при использовании пяти ламп накаливания мощностью 200Вт.

Микроклимат

Под микроклиматом помещения понимается климат внутренней среды этих помещений, который определяется действующими на организм человека сочетаниями температуры, влажности и скорости движения воздуха, а также температурой окружающих поверхностей.

Длительное воздействие на человека неблагоприятных метеорологических условий резко ухудшает самочувствие, снижает производительность труда и часто приводит к различным заболеваниям.

Температура воздуха: высокая температура способствует быстрой утомляемости работающего, может привести к перегреву организма, тепловому уда-

ру или профзаболеванию. Низкая температура воздуха может вызвать местное или общее охлаждение организма, стать причиной простудного заболевания.

Влажность воздуха оказывает значительное влияние на терморегуляцию организма человека. Высокая влажность воздуха высокой при температуре способствует перегреванию организма, при низкой же температуре она усиливает теплоотдачу с поверхности кожи, что приводит к переохлаждению организма.

Подвижность воздуха усиливает теплоотдачу, т.к. увеличивается скорость испарения с поверхности кожи человека. Подвижность воздуха положительно проявляется при высоких температурах, но отрицательно при низких.

Микроклиматические характеристики представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Оценка производственной обстановки (период года – холодный, категория работ – легкая) ГОСТ 12.1.005 – 01.

Факторы	Действительные значения	Нормативные значения
Микроклимат:		
температура воздуха, °С	20 - 22	20 - 23
относительная влажность, %	30 - 60	75
скорость движения воздуха, м/с	0,15	<0,2
Освещение:		
естественное, %	0,42	2
искусственное, лк	348	300
Уровень шума, дБА	75	80
Загрязненность:		
Пыль порошков, мг/м ²	2	4

Шум и защита от него

Шум определяют как совокупность аperiodических звуков различной интенсивности и частоты.

При формовании, измельчении и рассеивании материала опасным фактором является шум оборудования. Шум оказывает негативное влияние на организм человека: расстраивает ЦНС, вызывает изменение скорости дыхания и пульса, способствует нарушению обмена веществ, возникновению сердечно – сосуди-

стных заболеваний, гипертонической болезни, может привести к профессиональным заболеваниям, так же происходит снижение сопротивляемости организма инфекционным и простудным заболеваниям.

Под действием шума у человека изменяется активность головного мозга, снижается внимание и быстрота реакции, теряется слуховая чувствительность, увеличивается восприимчивость к простудным и инфекционным заболеваниям, снижается острота зрения, ухудшается качество работы.

Для предотвращения воздействия шума на организм человека необходимо экранировать источник шума, рабочее место или правильно ориентировать источник шума (осуществить защиту расстоянием).

В соответствии с ГОСТ 12.1.003 – 99 нормативный уровень шума – 80дБА.

Для создания нормальных условий труда в производственных помещениях обеспечивают нормативные значения параметров.

Воздухообмен

В соответствии со СНиП 2 – 04 – 05 – 97 определяем необходимое количество приточного воздуха.

Количество приточного воздуха определяется по формуле:

$$L_{\text{ПП}} = \frac{Q_{\text{Я}} - L_{\text{УХ}} \cdot C_{\text{В}} \cdot (t_{\text{РЗ}} - t_{\text{ПП}}) \cdot \rho_{\text{В}}}{\rho_{\text{В}} \cdot C_{\text{В}} \cdot (t_{\text{УХ}} - t_{\text{ПП}})} + L_{\text{УХ}} \quad (4.10)$$

где $Q_{\text{Я}}$ – избытки явной теплоты в помещении лаборатории, кВт;

$L_{\text{УХ}}$ – количество воздуха, удаляемого из рабочей зоны местными отсосами и общеобменной вентиляцией,

$C_{\text{В}}$ – теплоемкость воздуха ($C_{\text{В}} = 1,005$ кДж/(К кг));

$t_{\text{РЗ}}$ – температура рабочей зоны, °С;

$t_{\text{пр}}$ – температура приточного воздуха, °С;

$\rho_{\text{в}}$ – плотность воздуха ($\rho_{\text{в}}=1,29 \text{ кг/м}^3$);

t_{yx} – температура воздуха, удаляемого из верхней зоны помещения, °С.

$$t_{\text{yx}} = \frac{t_{\text{рз}} - (1 - m)t_{\text{пр}}}{m} \quad (4.11)$$

где m – коэффициент, определяемый в зависимости от отношения площади, занимаемой тепловыделяющим оборудованием $F_{\text{об}}$ к площади помещения F_n

В лаборатории для обжига заготовок используется электрическая печь площадью $1,05 \text{ м}^2$.

$$F_{\text{об}}/F_n = 1,55/39,75 = 0,04; m = 0,25 \quad (4.12)$$

$$t_{\text{yx}} = \frac{22 - (1 - 0,25) \cdot 20}{0,25} = 28 \text{ °С}. \quad (4.13)$$

Тепловыделение обжиговой печи:

$$Q_{\text{я}} = N \cdot n \cdot a \quad (4.14)$$

где N – мощность печи (3 кВт);

n – количество печей;

a – коэффициент, принимаемый для электрических печей – 0,7.

$$Q_{\text{я}} = 3 \cdot 1 \cdot 0,7 \cdot 0,1 = 0,21 \text{ кВт}.$$

Количество воздуха, удаляемого общеобъемной вентиляцией и местными отсосами:

$$L_{\text{yx}} = \frac{m \cdot Q_{\text{я}}}{\rho_{\text{в}} C_{\text{в}} \cdot (t_{\text{рз}} - t_{\text{пр}})} + (1 - m)L_{\text{yx}}^{\text{м}} = \frac{0,25 \cdot 0,21}{1,29 \cdot 1,005 \cdot (22 - 20)} + (1 - 0,25) \cdot 4,8 \cdot 10^{-3} = 0,09 \text{ м}^3/\text{с} \quad (4.15)$$

где L_{yx}^m - количество воздуха, удаляемого местными отсосами ($4,8 \cdot 10^{-3}$ м³/с).

Определим количество приточного воздуха:

$$L_{np} = \frac{0,21 - 0,09 \cdot 1,005(22 - 20) \cdot 1,29}{1,29 \cdot 1,005(28 - 20)} + 0,09 = 0,09 \text{ м}^3/\text{с} \quad (4.16)$$

Расчет кратности воздухообмена K :

$$K = \frac{3600 \cdot L_{np}}{V} \quad (4.17)$$

где V – объем помещения: площадь 39,75 м², высота 3,5м.

$$V = 39,75 \cdot 3,5 = 139,125 \text{ м}^3 \quad (4.18)$$

$$K = \frac{3600 \cdot 0,09}{139,125} = 2,3 \text{ 1/ч} \quad (4.19)$$

Мероприятия по защите от выявленных опасностей

При работе с печью опасными факторами являются: тепловое излучение и нагретая поверхность печи, что при воздействии на человека может вызвать ожоги разных степеней опасности. По действующим санитарным нормам температура нагретых поверхностей не должна превышать 45 °С. Наиболее эффективный способ защиты от излучения – экранирование с помощью шамотного кирпича. В результате температура наружных стенок печи не превышает 40 °С, что полностью исключает возможность термического ожога, уменьшает тепловое излучение. В соответствии с ГОСТ 12.1.005 – 01 нормативное значение тепловыделений 348 Вт/м².

Ещё одним вредным фактором является работа с мелкодисперсными порошками. В целях предупреждения попадания порошков в дыхательные пути мы используем меры индивидуальной защиты: халат, марлевую повязку и резиновые перчатки.

Противопожарная характеристика помещения, меры безопасности

Лабораторное помещение, в котором проводилась данная работа, по пожарной и взрывной безопасности, в соответствии со СНиП 2 – 09 – 02 – 97, можно отнести к категории "Г", которая характеризуется как производства, имеющие негорючие вещества и материалы в горячем, раскаленном состоянии, процесс обработки которых сопровождается выделением лучистой теплоты.

Лабораторию можно отнести к помещениям повышенной опасности, так как имеется токопроводящий железобетонный пол, высокая температура печи, возможность прикосновения к горячим металлическим частям оборудования.

Противопожарные меры безопасности делятся на организационные и технические.

Организационные мероприятия включают в себя:

- а) проведение противопожарного инструктажа и занятий по пожарной безопасности с рабочими и служащими;
- б) создание пожарной – технической комиссии, задачами которой является выявление возможных нарушений и недостатков работы в лаборатории, из-за которых могут возникнуть пожарные ситуации.

Технические мероприятия сводятся к умению использовать средства тушения пожара. Применять воду для тушения установок, находящихся под напряжением категорически запрещается во избежание поражения электрическим током через струю воды. По этим же причинам нельзя применять пену. Эффективное тушение пожаров в данном случае достигается применением газовых

углекислотных огнетушителей ОУ-2, в которых рабочим веществом является двуокись углерода имеющая низкую электропроводность.

Также, в лаборатории имеются пожарные щиты, снабженные необходимым инвентарем и углекислотными огнетушителями типа ОУ – 2. Средством пожаротушения являются так же ящики с песком, находящиеся около лаборатории.

Электробезопасность

Воздействие электрического тока на организм человека, может вызвать ожог, механические повреждения, электроофтальмию, сильные болезненные ощущения, повреждение всего организма вплоть до летального исхода. В соответствии с ГОСТ 12.1.038 – 01 нормативное значение электротока 12В.

Поражение электрическим током возможно при случайном прикосновении к токоведущим элементам оборудования. Для предотвращения данного поражения все электрические приборы находятся в изолирующей оболочке. Согласно ПУЭ все металлические части электроприборов заземлены. По ПУЭ и ГОСТ 12.1.030 – 01 в электроустановках переменного тока напряжением до 1000 В, в сети с изолированной нейтралью или с изолированным выводом источника однофазного тока, сопротивление заземляющего устройства не должно превышать 4 Ом. Для безопасности работы в лаборатории предусмотрены следующие мероприятия по защите от поражения электрическим током:

- для подачи питания на установки, выдерживающие большой ток, применяются медные провода;
- все установки отключаются общим рубильником, в котором имеются плавкие предохранители на случай короткого замыкания;
- оборудование окрашивается, что предотвращает протекание значительного тока в случае пробоя на корпусе;
- соединительные провода экранируются и изолируются на установках наносятся предупреждающие надписи (ГОСТ 12.4.026 – 01);

- применение метода защитного зануления;
- применение метода защитного отключения
- применение средств индивидуальной защиты.

Также необходимо соблюдать инструкцию по работе с электрооборудованием:

- а) к работе допускаются лица не моложе 18 лет, с образованием не ниже 11 классов после прохождения обучения и сдачи экзаменов по охране труда;
- б) работать разрешается только в спец. одежде;
- в) в случае пожара выключить установку и тушить твердой углекислотой;
- г) при обнаружении опасности для себя и окружающих, следует немедленно выключить установку и предупредить руководителя работ об опасности;
- д) проведение работ разрешается только при полной исправности установки.

Охрана окружающей среды

В настоящее время, в связи с быстрыми темпами развития многих отраслей промышленности, большое внимание уделяется охране природы и окружающей среды, которые существенно страдают от результатов человеческой деятельности. Поэтому необходимо разрабатывать новые или усовершенствовать существующие инженерно-технические средства защиты окружающей среды с целью максимального снижения массы, объема концентрации загрязнений, развеивать безотходные и малоотходные технологические циклы и производства.

Окружающая нас среда – характеризуется совокупностью факторов (физических, химических и биологических), способных при определенных условиях оказывать прямое или косвенное воздействие на деятельность и здоровье человека.

Для того чтобы предприятие уменьшило свой экологический вред до минимума, разрабатываются меры позволяющие добиться этого и требовать неуклонного их исполнения.

Необходимость охраны окружающей среды отражена в законодательстве государства. Поэтому совершенствование производства с экологической точки зрения просто необходимо. Активные методы борьбы с загрязнением окружающей среды могут осуществляться по следующим направлениям:

- минимизация отходов производства;
- замена не утилизированных отходов утилизируемыми отходами;
- замена токсичных отходов нетоксичными отходами;
- создание безотходной технологии на базе замкнутых технологических процессов, при которых отходы каждого предыдущего процесса являются сырьем для последующего процесса.

При внедрении результатов данной научно – исследовательской работы в производство, загрязнение окружающей среды происходит в основном за счет загрязнения воздуха пылью порошков. При этом наибольшую опасность представляет мелко – дисперсионная пыль, она не оседает в воздухе производственных помещений, находится во взвешенном состоянии и легко проникает в легкие человека, при этом может вызывать глазные и кожные заболевания, болезни верхних дыхательных путей и легких. В связи с этим, на производстве необходимо устанавливать пылеулавливатели для очистки воздуха от пыли, выбрасываемой в атмосферу. В качестве очистных устройств, применяем циклоны (степень очистки 95 – 96 %), которые надежны и просты в эксплуатации, имеют небольшие размеры и достаточно высокую степень очистки, не требуют больших капиталовложений и потребляют малое количество электроэнергии.

5 Экономическая часть

Смета затрат на выполнение работы

Смета затрат на проведение научно-исследовательской работы дает общий свод всех расходов, связанных с проведением данной работы. Смета затрат включает следующие элементы:

- материальные расходы;
- расходы на оплату труда;
- отчисления на социальные нужды;
- сумма начисленной амортизации;
- прочие расходы.

Материальные расходы

Материальные расходы приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1–Материальные расходы

Материал	Количество, кг	Цена, руб/кг	Стоимость, руб.
Нефелиновый шлам	2	5	10
Глина Кантатская	0,2	49	9,8
Песок	0,1	33	3,3
Спирт этиловый, л	0,1	110	11
Вата, упаковка	0,5	18	9
Пипетка медицинская, шт	1	3	3
Перчатки медицинские, пар	6	6	36
Маска, шт	6	3	18
ИТОГО			100,1

Затраты на электроэнергию C_3 , определяем по формуле (5.1).

$$C_3 = M \cdot T_{\phi} \cdot K_m \cdot K_t \cdot C_3, \quad (5.1)$$

где M – суммарная установленная мощность оборудования, кВт-час;

T_{ϕ} – фактически отработанное студентом время на этом оборудовании, час;

K_m , K_t – коэффициенты использования оборудования по мощности и времени соответственно, доли ед. ($K_m = 0,8$; $K_t = 0,8$);

C_e – цена за 1кВт-ч электроэнергии, руб/кВт-час.

Данные о затратах на технологическую энергию приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2– Энергетические затраты

Наименование оборудования	Мощность кВт	$T_{ф}$, ч	Цена 1 кВт, руб	Стоимость, руб
Дробилка щековая ШД 6	1,1	10	3,2	22,52
Кольцевая мельница ROCKLABS	1,1	3	3,2	6,75
Весы RV214 весы OHAUS	0,015	50	3,2	1,52
Пресс механический	1,2	25	3,2	61,44
Печь муфельная SNOL 30/1300	4,6	300	3,2	2826,24
Весы лабораторные VIBRA AJH-220 CE	0,015	45	3,2	1,38
Вибропривод ВПТ 220	0,5	4	3,2	4,09
Итого				2923,96

Расходы на оплату труда

При составлении сметы затрат учитывается заработная плата научного руководителя, консультантов по экономике и охране труда в расчете на одного дипломника и стипендию дипломника.

Таблица 5.3–Расходы на оплату труда руководителя и консультантов

Сотрудник	Месячная заработная плата, руб.	Количество часов, затраченных на работу с дипломником	Стоимость часа, руб.	Сумма, руб.
Исполнитель	1800	-	-	6300
Научный руководитель	21500	22	167,53	3685,71
Консультант по экономике	21700	2	169,09	338,18
Консультант по охране труда	21600	2	168,31	336,62
ИТОГО				10660,51

Отчисления на социальные нужды

Отчисления на социальные нужды 30 % от суммы оплаты труда:

$$K_c = 10660,51 \cdot 0,3 = 3198,15 \text{ руб.}$$

Сумма начисленной амортизации

Расходы, связанные с использованием оборудования, определяются по формуле

$$\text{—} \quad (5.2)$$

где C – первоначальная стоимость оборудования, руб.;

H_a – норма амортизационных отчислений за месяц, %;

$T_{\text{пн}}$ – срок полезного использования объекта основных средств, мес.

Данные об амортизационных расходах приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4– Амортизационные отчисления

Наименование оборудования	Количество, шт	H_a , % /мес	C , руб	Время использования, мес.	Сумма, руб
Дробилка щековая ШД 6	1	0,64	100000	3	1920
Кольцевая мельница ROCKLABS	1	0,64	500000	3	9600
Весы RV214 весы OHAUS	1	0,56	54600	3	917,28
Пресс механический	1	0,83	10000	3	249
Печь муфельная SNOL 30/1300	1	0,83	83205	3	2071,80
Весы лабораторные VIBRA AJH-220 CE	1	0,56	62300	3	1046,64
Вибропривод ВПТ 220	1	0,83	27500	3	684,75
Итого					16489,47

Прочие расходы

Данный тип расходов включает в себя накладные расходы, которые принимаются в размере 25 % от учтенной суммы затрат на данную работу.

$$H_P = 31889,96 \cdot 0,25 = 7972,49 \text{ руб.}$$

Общая сумма затрат

Полная смета затрат на выполнение научно-исследовательской работы приведена в таблице 5.5.

Таблица 5.8– Смета затрат

Статьи расходов	Сумма затрат, руб.
Материальные расходы	1541,83
Расходы на оплату труда	10660,51
Отчисления на социальные нужды	3198,15
Сумма начисленной амортизации	16489,47
Прочие расходы	7972,49
ИТОГО	39862,45

Оценка экономической эффективности результатов работы

В работе выявлены оптимальные технологические параметры для получения керамических изделий с использованием техногенных отходов на основе нефелинового шлама.

Существующая технология получения керамических строительных материалов, применяемых для внутренней и наружной отделки зданий и сооружений, основывается в значительной мере на использовании качественного привозного сырья (светложгущиеся глины, перлит, нефелиновый сиенит и др.). Но запасы разрабатываемых месторождений сырья для керамической отрасли промышленности ограничены, что обуславливает возрастающую дефицитность традиционного сырья. Ежегодное накопление значительного количества отходов различных отраслей промышленности, возможность интенсификации технологических процессов, повышения эксплуатационных свойств материалов, получаемых с применением отходов, обуславливает керамическую промышленность как отрасль, для которой вопросы ресурсосбережения являются особо актуальными.

В этих условиях исследования возможности получения керамической плитки с использованием отходов и их привлечение в качестве сырья, одновре-

менно будет решаться задача утилизации отходов, загрязняющих окружающую среду.

Применение отхода позволяет снизить температуру обжига на 100 °С и как следствие снизить затраты на топливо. Удельный расход условного топлива при максимальной температуре обжига 1050 °С равен 0,003 т/м² в пересчете на природный газ эта цифра составит 0,00214 т/м². При снижении температуры обжига на 10 % расход топлива на 1 м² плитки будет равен 0,00193 т/м².

Рассчитаем экономический эффект от внедрения нового материала по формуле:

$$\mathcal{E}_3 = (Z_1 - Z_2)V; \quad (5.3)$$

где: Z_1 – затраты на сырье при традиционном методе производства керамических изделий, руб/м²;

Z_2 – затраты при производстве керамических изделий с применением отходов, руб/м²;

V – годовой объем производства керамических изделий, м².

Для сравнения в качестве базового варианта принята керамическая плитка, получаемая на керамическом заводе «Фасад». Показатели по сравниваемым вариантам приведены в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Сравнение показателей по вариантам

Элементы затрат	Традиционный метод производства			Метод с применением отходов		
	Расход, т/м ²	Цена, руб/т	Сумма, руб/м ²	Расход, т/м ²	Цена, руб/т	Сумма, руб/м ²
Глина компанов- ская	0,0249	10000	249	0,00498	10000	49,8
Нефелиновый шлак	–	–	–	0,01369	4000	54,76
Кварцевый песок	–	–	–	0,00623	7500	46,73
ИТОГО			249			151,29
Топливо	0,00214	1200	2,57	0,00193	1200	2,32
ИТОГО			251,57			153,61

Расчет экономии проведен на выпуск 400 тыс.м² керамической плитки в год.

Экономия на сырье: $\mathcal{E}_{\text{сырье}} = (249 - 49,8) \cdot 400000 = 39,084$ млн. руб;

Экономия на топливе: $\mathcal{E}_{\text{топливо}} = (2,57 - 2,32) \cdot 400000 = 0,1$ млн. руб;

Общая экономия: $\mathcal{E}_{\text{общ.}} = 39084 + 100 = 39,184$ млн. руб.

Таким образом, производство керамической плитки из отходов экономически эффективней по сравнению с производством, использующим традиционное сырье.

Вывод:

1. Составлена смета затрат на выполнение работы. Общая сумма равна 39862,45 руб;
2. Дана оценка экономической эффективности первичного сырья на отходы керамического производства. Экономия составила 199,45 руб/м².

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате проведения патентно-информационного поиска установили возможность использования отходов промышленности, в частности, нефелинового шлама Ачинского глиноземного комбината для получения керамических облицовочных материалов с высокими эксплуатационными характеристиками.

2. Анализ результатов химического, минералогического и гранулометрического состава нефелинового шлама Ачинского глиноземного комбината позволяет выявить перспективность его использования для получения облицовочных керамических материалов, сопровождающимся высокотемпературным синтезом новых кристаллических фаз, в частности, волластонита с высоким уровнем физико-механических свойств.

3. Разработаны составы керамических масс на основе глины кантатского месторождения в сочетании с нефелиновым шламом с молярным соотношением CaO/SiO_2 в диапазоне 0,53–0,91, установлена оптимальная область молярного соотношения CaO/SiO_2 (0,55–0,65), обеспечивающая достаточно высокий выход волластонита при соответствующей этому высокой прочности образцов при изгибе (18–22,5 МПа). При этом показатели водопоглощения соответствуют требованиям стандартов для облицовочных керамических материалов (менее 12 %).

4. В результате проведенных исследований установлено, что формирование кристаллизационной структуры облицовочной керамики зависит от дисперсности (фракционного состава) нефелинового шлама, входящего в состав шихты. Содержание волластонита в обожженном материале увеличивается с 5,52 до 9,56 и далее до 16,2 масс. % при изменении используемой фракции нефелинового шлама от $-0,315+0,08$ до $-0,08+0,056$ и далее до $-0,056$ в сочетании с глиной и кварцевым песком фр. менее 0,056 мм.

5. Установлены технологические режимы получения облицовочной керамики соответствующей требованиям ГОСТ 13996 – 93 плитки, водопоглощение – 7,62 %, прочность при изгибе – 22,5 МПа.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Технологическая инструкция по Эксплуатации шламохранилища ТИ – 2017 г.; / Утверждена и введена в действие приказом Управляющего директора АО «РУСАЛ Ачинск» от 23.11.2017 г. № РА-2017-1069. – С. 46.
2. Барыгина К.В. Обзор способов использования нефелинового шлама/ Барыгина К.В., Исаков А.Е.// Фундаментальная и прикладная наука: материалы II Ежегодной научной конференции (Санкт – Петербург – Северный чарльстон, Южная каролина). – Научно издательский центр «Открытие». – 2016 г. – С. 95 – 97.
3. Верещака, В. В. Особенности процесса обжига объемно-окрашенного керамического кирпича с применением высококальциевого силикатного техногенного сырья / В. В. Верещака, М. В. Тамазов, И. Г. Довженко // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 4. – С. 20–21.
4. Технологическая инструкция Производство глинозема ТИ 456.30.01– 2017 г.; / Утверждена и введена в действие приказом Управляющего директора АО «РУСАЛ Ачинск» от 04.10.2017 г. – С. 5 – 22.
5. Технологическая инструкция Сырьевого цеха ТИ 04 – 2016 г.;/ Утверждена и введена в действие приказом Управляющего директора ОАО «РУСАЛ Ачинск» от 19.02.2016 г. № РА-2016-178
6. Технологическая инструкция Цеха гидрохимии ТИ – 2017 г.;/ Утверждена и введена в действие приказом Управляющего директора ОАО «РУСАЛ Ачинск» от 24.11.2017 г. № РА-2015-1248
7. Шепелев И.И. Исследование химических и токсичных свойств нефелиновых шламов для использования в сельском хозяйстве / И.И. Шепелев, И.С. Стыглиц, Е.Н.Еськова, А.М.Жижаяев // Вестник КрасГАУ. – 2016. – № 2. – С.15 – 17
8. Еромасов Р.Г. Влияние гранулометрического состава шихты на структуру и свойства керамических облицовочных материалов на основе нефелинового шлама. / Р.Г, Еромасов, Я.С, Масловский, А.Е, Колосов // Молодёжь и

наука: Сборник материалов VIII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных, посвященной 155-летию со дня рождения К. Э. Циолковского [Электронный ресурс]. – Красноярск: Сибирский федеральный ун-т, – 2012.

9. Еромасов, Р.Г. Эффективность использования кварцосодержащих техногенных продуктов для производства керамических строительных материалов / Р.Г. Еромасов, Э.М. Никифорова, Т.В. Ступко, Е.Д. Кравцова, Ю.Е. Спектор // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 4 (часть 1). – С. 24–29; (Электронный журнал) URL: www.rae.ru/fs/?section=content&op=show_article&article_id=10000303.

10. Арлюк Б.И. Комплексная переработка щелочного алюминий – содержащего сырья/ Б.И. Арлюк, Ю.А. Лайнер, А.И. Пивнев// М.: Metallurgia, 1994. – С.280.

11. Аксенова Л. Л. Использование отходов предприятий черной и цветной металлургии в строительной индустрии / Л. Л. Аксенова, Л. В. Бугаенко// Технические науки в России и за рубежом: материалы III междунар. науч. конф. (г. Москва, июль 2014 г.). - М.: Буки-Веди, 2014. - С. 106-108.

12. Пат. 2247096 Российская Федерация, МПК 7 С04В 35/66. Масса для огнеупорных изделий / заявитель Гусев А.И., Калинин А.В., Калинина О.В. и патентообладатель ООО «НИИ Стромкомпозит». – №2003124104/03; заявл. 31.07.2003; опубл. 27.02.2005, Бюл. № 6. - 6 с

13. Оптимизация технологических параметров получения облицовочных керамических материалов на базе кальций-силикатного техногенного сырья / Р.Г. Еромасов [и др.] // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6. – С. 27–29.

14. Касторных Л.И. Добавки в бетоны и строительные растворы. Учебно-справочное пособие / Л.И. Касторных // Ростов н/Д: Феникс, 2007. – С. 88.

15. Пат. 2420464 Российская Федерация, МПК C04B 33/132. Шихта для получения стекла / заявитель Щепочкина Ю.А и патентообладатель Щепочкина Ю.А. – №2007102990/03; заявл.15.03.2010; опубл. 10.06.2011, Бюл. № 16. - 3 с.
16. Preparation and properties of CaO – Al₂O₃ – SiO₂ Glass – ceramics by Sintered Frist Particle from Mining Wasters/ F.He, Y.Zheng, J.Xie // Science of Sintering. – 2014. – № 46. – P.353 – 363.
17. Минько Н.И. Использование вторичного и некондиционного сырья в технологии стекломатериалов строительного назначения/ Минько Н.И., Морозова И.И. // Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. – 2014. – С.42 – 49.
18. Батова М.Д. Гипсовые композиции с комплексным модификатором на основе извести // Научное сообщество студентов XXI столетия. Технические науки. – 2017. – № 350. [Электронный ресурс]. [https://sibac.info/archive/technic/3\(50\).pdf](https://sibac.info/archive/technic/3(50).pdf)
19. Пат. 2433960 Российская Федерация, МПК G01N 35/00. Способ очистки сточных вод от ионов меди / заявитель Сватовская Л.Б., Латутова М.Н., Шершнева М.В., Кондрашов А.А., Кондратьев П.Д. и патентообладатель Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Петербургский государственный университет путей сообщения». – № 2010119879/05; заявл. 18.05.2010; опубл. 20.11.2011, Бюл. № 32. – 4 с.
20. Пат. 2618808 Российская Федерация, МПК C04B 7/36 C04B 7/52 C04B 14/04 C04B 111/20. Способ получения цемента с добавкой/ заявитель Шмотьев С. Ф. и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "ФОРЭС". – 2016120290; заявл. 25.05.2016; опубл.
21. Столбоушкин А.Ю. Особенности формирования структуры керамического матричного композита из гранулированных шихт / А.Ю. Столбоушкин // Изв. вузов. Строительство. –2008. – № 11–12. – С. 25–32.
22. Позняк А.И. О повышении механической прочности керамических плиток на стадиях прессования и сушки / А.И. Позняк, И.А. Левицкий,

С.Е. Баранцева // Техника и технология силикатов. 2014.– Т. 21. – № 1. – С. 2–6.

23. Мещеряков И.В. Применение нефелиновых шламов в дорожном строительстве / Современные научные исследования и инновации. 2012. № 10 [Электронный ресурс]. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2012/10/17755>.

24. Пат. 2671012 Российская Федерация, МПК E01C 3/00 C04B 28/08 C04B 28/14 C04B 18/10 C04B 18/14 B09B 3/00 C04B 11/26 C04B 28/36. Композитный материал из твердых промышленных отходов для формирования полотна и основания автомобильных и железных дорог/ заявитель Кайфаджян В. А. и патентообладатель ответственностью Строительная корпорация "АМГ "Инжиниринг", Кайфаджян В. А., Ибрагимов Р. Ш., Кайфаджян К. А., Неделеяев О. А. – 2016144747; заявл. 16.11.2016; опубл. 16.05.2018, Бюл. № 14. – 3 с.

25. Cislagai da Silva, H. An application of mixture design to ceramic tile formulation / H. Cislagai da Silva, F.A. Corbellini de Souza, N. Schwartz da Suva, D. Hotza // Inrerceram. – 2010. – V. 59. – № 3–4. – P. 221–225.

26. Бурученко, А.Е. Влияние минералогического состава отходов производства цветных металлов на процесс спекания керамических масс / А. Е. Бурученко, С. И. Мушарапова // Известия вузов строительство. – 2012. – № 9. – С.28–34.

27. Исследование спекания облицовочных керамических масс на основе нефелинового шлама / Р.Г. Еромасов [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8 (часть 4).

28. Decomposition property of γ -2CaO·SiO₂ during leaching process of calcium aluminosilicate slag / Sun Huilan, Wang Bo, Zhang Jianxin, Zong Shufeng // Light Metals. – 2014. – P. 81–85.

29. Пат. 2593284 Российская федерация, МПК C04B 33/135, C04B33/132. Керамическая композиция для изготовления кирпича/ заявитель Абдрахимова Е. С. и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Самарский госу-

дарственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет)" (СГАУ) (RU) – № 2015121467/03, завл. 04.06.2015; опубл. 10.08.2016.

30. Пат. 2547525 Российская Федерация, МПК С04В 33/13. Керамическая масса для изготовления облицовочной плитки/ заявитель Щепочкина Ю. А. и патентообладатель Щепочкина Ю. А. – 2014107313/03; заявл. 25.02.2014; опубл. 10.04.2015, Бюл. № 10. – 2 – 3 с.

31. Amoros, J.L. Porous single fired wall tile bodies: Influence of quartz particle size on tile properties / J.L. Amoros, M.J. Orts, S. Mestre, J. Garcui-Ten., C. Feliu // *Journal of The European Ceramic Society*. – 2010. – V. 30. – № 1. – P. 17–28.

32. Никифорова, Э.М. Синтез керамических облицовочных материалов в системе CaO – SiO₂ / Э.М. Никифорова, Р.Г. Еромасов, Д.А. Гриценко, Е.Н. Осокин, В.Ю. Таскин // *Современные проблемы науки и образования*. 2012. № 4. С. 20–21.

33. Pontikes, Y. Effect of firing temperature and atmosphere on sintering of ceramics made from Bayer process bauxite residue / Y. Pontikes, C. Rathossi, P. Nikolopoulos, G.N. Angelopoulos, D.D. Jayaseelan W.E. Lee // *Ceramics international*. – 2009. – V. 35. – № 1. – P. 401–407.

34. Столбоушкин, А.Ю. Особенности формирования структуры керамического матричного композита из гранулированных шихт / А.Ю. Столбоушкин // *Изв. вузов. Строительство*. – 2008. – № 11–12. – С. 25–32.

35. Пат. 2525414 Российская Федерация, МПК С04В 33/132. Керамическая масса для изготовления строительных изделий и облицовочных плиток/ заявитель Жекишева С. Ж. и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева). – 2013107113/03; заявл. 19.02.2013; опубл. 10.08.2014, Бюл. № 22. – 6 с.

36. Пат. 2422402 Российская Федерация, МПК С04В 35/16. Керамическая масса на основе волластонита/ заявитель Симонова Н. С. и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский федеральный университет". – 2010103234/03; заявл. 01.02.2010; опубл. 27.06.2011, Бюл № 18. – 4 с.

37. Пат. 2524724 Российская Федерация, МПК С04В 35/16 С04В 33/28. Способ получения керамических изделий на основе волластонита/ заявитель Алексеев М. К. и патентообладатель Открытое акционерное общество "Обнинское научно-производственное предприятие "Технология". – 2013124365/03; заявл. 27.05.2013; опубл. 10.08.2014, Бюл. № 22. – 9 с.

38. Волочко, А. Т. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы / А. Т. Волочко, К. Б. Подболотов, Е. М. Дятлова. - Минск : Беларус. навука, 2013. – С.156 – 159 – ISBN 978-985-08-1640-5.

39. Кара-сал, Б.К. Керамический материал на основе отходов извлечения кобальтового концентрата / Б. К. Кара-сал, Э.Э. Ондар // Известия вузов строительство. – 2009. – № 8. – С. 32–37.

40. Никифорова, Э.М. Теоретические основы, технология получения и свойства порошковых материалов: курс лекций / Э.М. Никифорова, О.А. Артемьева, А.Г. Верхотуров.– Красноярск : ИПК СФУ, 2009. – 87 с.

41. Klumov, В.А. Structural properties of dense hard sphere packings // В.А. Klumov, S.A. Khrapak, G.E. Morfill / Phys. Rev. B, – 2011. –V 83, –№.18. – P.584 – 586.

42. Шиманский, А.Ф, Твердофазный синтез волластонита и исследование эксплуатационных характеристик керамики на его основе / А. Ф. Шиманский, А. М. Погодаев, А. С. Самойло, В.И. Верещагин // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – № 3. С. 40–44.

43. Корнилов, А.В. Получение облицовочных плиток из низкокачественного глинистого сырья / А.В. Корнилов, Е.Н. Пермяков, Т.З. Лыгина, Ш.Х. Хайдаров // Стекло и керамика. – 2009. – № 3. – С. 13–15.

44. Исаев В.А. Обоснование получения синтетического волластонита на стойленском гоке из смеси мела и кварцевого песка / В. А. Исаев, Д. С. Правослов // *Стекло и керамика*. – С. 158-166.
45. Alves, H.J. Effect of spray-dried powder granulometry on the porous microstructure of polished porcelain tile / H.J. Alves, F.G Melchiades, A.O. Boschi // *Journal of The European Ceramic Society*. – 2010. – V. 30. – № 6. – P. 1259–1265.
46. Bao, Qifu; Dong, Weixia; Zhou, Jian-er Influence of calcite on the microstructure and sintering properties of the porcelain ceramic tiles at low temperature // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2017 – Vol. 125– P. 881–886.
47. Chandra, N. Coal fly ash utilization: Low temperature sintering of wall tiles / N. Chandra, P. Sharma, G.L. Pashkov, E.N. Voskresenskaya, S.S. Amrilphale, S. Baghel Narendra // *Waste Management*. – 2008. – V. 28. – № 10. – P. 199–200.
48. 31. Junkes, J.A. Ceramic tile formulations from industrial waste / J. A. Junkes, M.A. Carvalho, A.M. Segaddes, D. Hotza // *Inrerceram*. – 2011. – V. 60. – № 1. – P. 221–225.
49. Еромасов, Р.Г. Формирование структуры облицовочной керамики на базе грубозернистого техногенного сырья / Э.М. Никифорова, Т.В. Ступко, О.В. Раева, И. Я. Шестаков // *Современные проблемы науки и образования*. – 2013. – № 4. – С. 560–565
50. Еромасов, Р.Г. Композиционные керамические материалы на основе грубозернистого техногенного наполнителя / Р.Г. Еромасов // *Красноярск*, – 2014. – С. 154
51. Еромасов Р.Г., Никифорова Э.М., Ступко Т.В., Кравцова Е.Д., Спектор Ю.Е. Оптимизация технологических параметров получения облицовочных керамических материалов на базе кальций-силикатного техногенного сырья // *Современные проблемы науки и образования*. – 2012. – № 6; URL: www.science-education.ru/106-8048.
52. Еромасов Р.Г., Никифорова Э.М., Ступко Т.В., Раева О.В., Шестаков И.Я. Формирование структуры облицовочной керамики на базе грубозернистого техногенного сырья // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 4 (часть 3). –

стр.560 – 565;

URL: www.rae.ru/fs/?section=content&op=show_article&article_id=10000443

53. Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г., Гриценко Д.А., Осокин Е.Н., Таскин В.Ю. Синтез керамических облицовочных материалов в системе CaO – SiO₂ // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 4. URL: www.science-education.ru/104-6670

54. Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г., Ступко Т.В., Кравцова Е.Д., Спектор Ю.Е. Облицовочная строительная керамика на базе кальций-силикатного техногенного сырья // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6; URL: www.science-education.ru/106-8046.

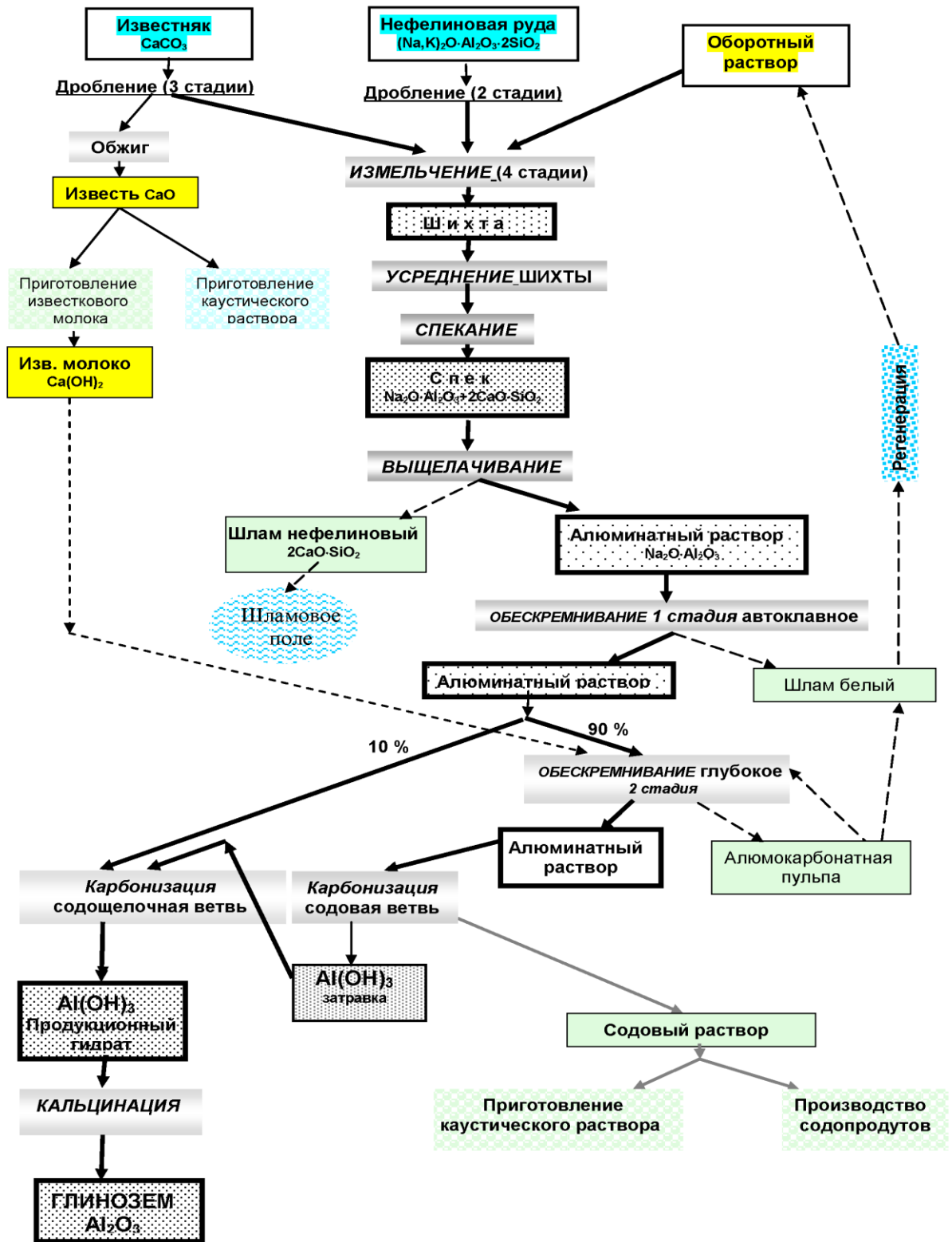
55. Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г. Керамическая масса//Патент России №2422399. 2011. Бюл. №18.

56. Шиманский А.ф., Погодаев А.М., Самойло А.С., Верещагин В.И. Твердофазный синтез волластонита и исследование эксплуатационных характеристик керамики на его основе // Огнеупоры и техническая керамика 2009. № 3. 40–44.

57. Шморгуnenко Н. С., Корнеев, В. И. Комплексная переработка и использование отвальных шламов глиноземного производства [Текст]: учеб. пособие / Н. С. Шморгуnenко, В. И. Корнеев. – М.: Металлургия. –1982. – 128 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Аппаратурно-технологическая схема производства глинозема



ПРИЛОЖЕНИЕ Б



Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт цветных металлов и материаловедения

институт

Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов

кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

А.Ф. Шиманский

Подпись инициалы, фамилия

« » 2019 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Синтез волластонитовой облицовочной керамики с использованием нефелино-
вого шлама АО «РУСАЛ Ачинск»

тема

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

код и наименование направления

22.04.01.05 Утилизация и переработка отходов потребления и промышленного
производства

код и наименование магистерской программы

Научный руководитель



доц., канд.техн.наук

подпись, дата должность, ученая степень

Э.М. Никифорова

инициалы, фамилия

Выпускник



подпись, дата

М.Л. Степанова

инициалы, фамилия

Рецензент



зав. каф. химии

подпись, дата

с.н.с., д-р техн. наук

должность, ученая степень

Т.В. Ступко

инициалы, фамилия

Красноярск 2019