

В результате применения добавок при изготовлении элементов сборного железобетона в течение последних 5..7 лет удалось полностью исключить энергетически и экономически требовательный обогрев бетона в формах. Одновременно произошло повышение качества поверхностей элементов сборного железобетона, которое сегодня уже на уровне качества декоративного бетона.

Вильбицкая Н.А., Голованова С.П., Зубехин А.П., Яценко Н.Д.

ПРОИЗВОДСТВО КЕРАМИЧЕСКОЙ ПЛИТКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ

В России и большинстве стран СНГ 90% керамических изделий изготавливается на поточно-конвейерных скоростных линиях. Существующая технология, в том числе и облицовочной плитки, базируется на использовании качественного природного сырья (светложгущиеся глины, нефелиновый сиенит, перлит). Замена таких традиционных материалов вторичными продуктами, которые могут являться одновременно минерализаторами спекания, позволит решить технологические и ресурсосберегающие проблемы, улучшить эксплуатационные свойства изделий. [1,2]

В связи с этим большой научный и практический интерес представляет использование в керамических технологиях многотоннажных отходов, образующихся в результате химической очистки воды различных производств. Их отличительной особенностью является то, что они содержат 90..95 % мелкодисперсного CaCO_3 , из которого в процессе декарбонизации при температурах 900..950°C образуется CaO . Оксид кальция участвует в образовании легкоплавких эвтектик при температурах выше 1000°C, играя роль плавня.

С целью интенсификации процесса спекания и снижения температуры обжига чаще всего используют дорогостоящие сырьевые материалы (полевые шпаты, перлиты). Применение таких отходов как бой стеклотары, с одной стороны оказывает флюсующее действие при спекании керамических масс, снижает температуру обжига на 100..150 °C, а с другой – уменьшает интервал спекания керамического материала, что приводит к деформации изделий.

В результате проведенных нами исследований установлено, что интенсификация спекания керамических материалов, содержащих значительное количество CaO , вводимого в массу как традиционными сырьевыми материалами, так и кальцийсодержащими отходами при низких температурах проходит довольно сложно. При использовании стеклобоя деформация и коробление изделий еще более усиливается. В связи с этим проведены исследования по подбору минерализаторов спекания, которые позволили бы снизить вредное воздействие стеклобоя при обжиге. В качестве таких минерализаторов были изучены марганцевые (пиролюзитовые) и литиевые отходы, являющиеся вторичными продуктами химической промышленности. При этом предполагалось, что введение этих отходов позволит снизить температуру обжига изделий, и как следствие – увеличить интервал спекания.

Массы для получения керамической плитки готовили на основе известных местных сырьевых материалов: глины Владимирского месторождения (45÷50 мас.%), песка Тарасовского месторождения (20÷25 мас.%); и отходов производства: высококальциевых отходов химводоочистки Ростовской ТЭС и Новочеркасской ГРЭС (20÷25 мас.%), боя тарного стекла (5÷10 мас.%).

Известно [2, 3], что при температурах ниже 1000°C с определенным соотношением кальцийсодержащих и щелочных компонентов в массе может быть получен керамический черепок с необходимыми свойствами. Нами установлено, что в этом случае образование структурообразующих минералов, обеспечивающих необходимые свойства черепка, в частности анортита, происходит уже при температурах $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$. Это подтверждается результатами термографического (рис. 1) и рентгенофазового анализов (рис. 2)

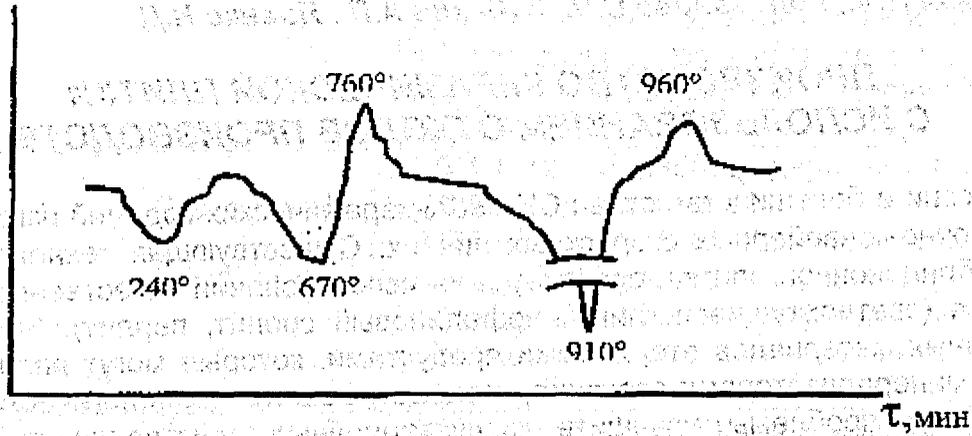


Рис. 1.

Термограмма керамической массы (отношение $\text{RO}/\text{R}_2\text{O} = 7.9$)

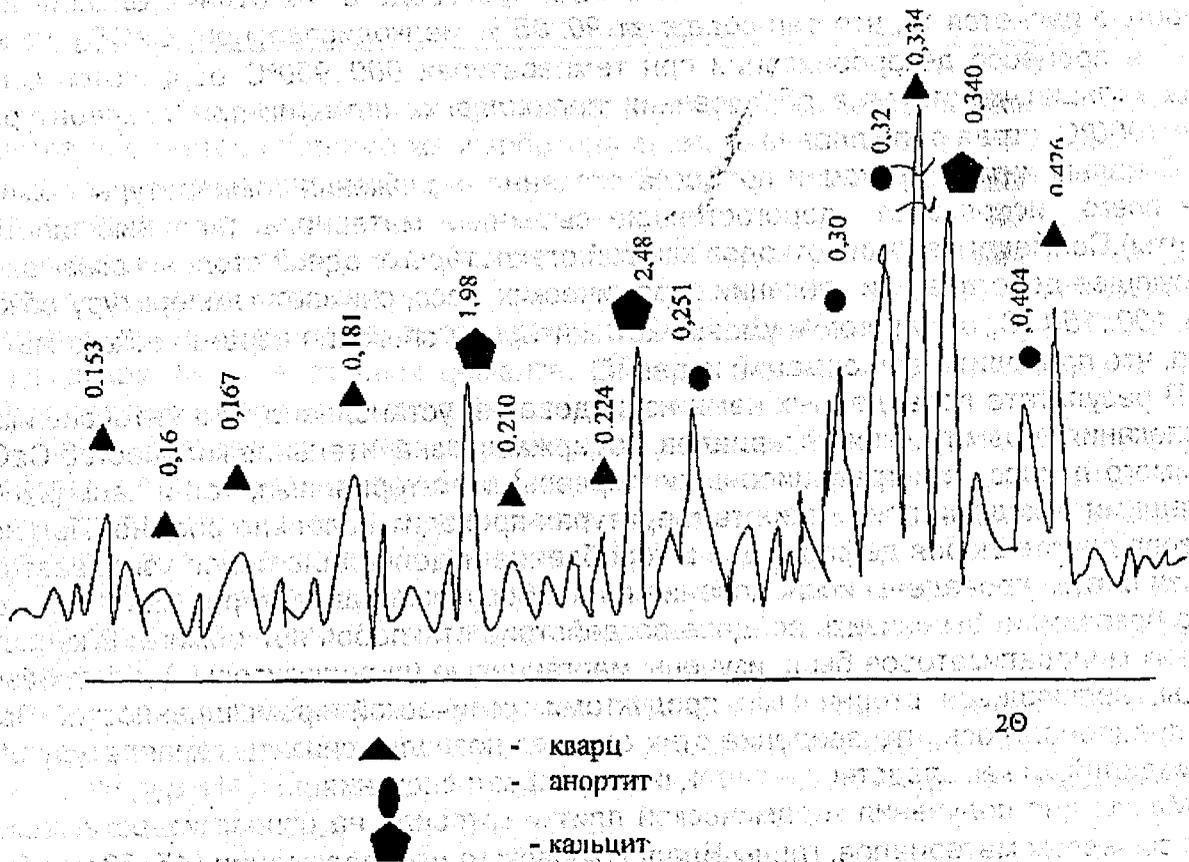
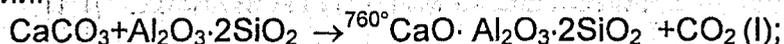


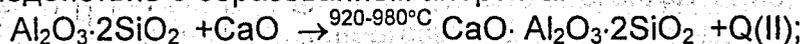
Рис. 2.

Рентгенограмма керамического черепка (отношение $\text{RO}/\text{R}_2\text{O} = 7.9$, $T_{\text{обжига}} 700^{\circ}\text{C}$)

На основании результатов РФА можно сделать следующее заключение. Так как при 700°C отсутствует CaO из-за невозможности диссоциации CaCO₃, наиболее вероятным условием наличия дифракционных максимумов, соответствующих анортиту (0,251; 0,300; 0,320; 0,404), является непосредственное взаимодействие метакаолинита Al₂O₃·2SiO₂, образовавшегося при дегидратации глинистого компонента, с CaCO₃ по реакции:



При повышении температуры до (~ 800°C) и выше происходит диссоциация CaCO₃ и взаимодействие с образованием анортита:



Это подтверждается экзотермическим максимумом на термографической кривой а также рентгенограммой керамического черепка обожженного при 700°C. Экзотермический максимум при температурах 920-980°C свидетельствует о кристаллизации анортита, образующегося при непосредственном взаимодействии метакаолинита с продуктом разложения кальцита – CaO:

Следует отметить, что при уменьшении соотношения $\text{RO}/\text{R}_2\text{O} \leq 7$ не происходит образования анортита по реакции. Изменение же соотношения (≥ 9) приводит к кристаллизации наряду с анортитом и геленита, что снижает показатели готовых изделий.

Увеличение содержания оксида кальция оптимизирует соотношение $\text{RO}/\text{R}_2\text{O}$, влияет на формирование структуры керамического черепка, отличающейся по содержанию кристаллической и стекловидной фаз а также минералогическому составу, обеспечивающему высокие эксплуатационные характеристики изделий (низкая усадка и водопоглощение, высокая механическая прочность). Таким образом, соотношение RO/R_2 оказывает существенное влияние на процесс спекания кальцийсодержащих масс.

С целью расширения интервала спекания и снижения температуры обжига исследовали действие в керамических массах минерализующих добавок: марганцевых (пиролюзитовых) отходов и литиевых отходов.

Введение марганцевых отходов в массы с соотношением $\text{RO}/\text{R}_2\text{O} = 7.9$ приводит к образованию наряду с анортитом соединений типа $(\text{Mn,Ca})\text{SiO}_4$ [4] с межплоскостными расстояниями (0,269; 0,369 нм), представленными на рентгенограмме (рис. 3).

Формирование этих соединений, плотность которых находится в пределах 3,49 г/см³ наряду с анортитом, позволяет получать малоусадочный черепок с повышенной механической прочностью до 50 Мпа и расширить интервал спекания на 30..50 °С.

Использование марганцевых отходов приводит по данным термографического анализа к снижению температуры декарбонизации и последующей кристаллизации на 20-40°. Наряду с интенсифицирующим действием они оказывают влияние на изменение окраски черепка от бежевого до темно-серого цвета, что позволяет получать готовые изделия в виде тротуарной плитки.

Использование литиевых отходов (LiCl) в количестве от 0,1 до 0,5 % в составе керамических масс с соотношением $\text{RO}/\text{R}_2\text{O} = 7.9$ приводит к понижению температуры обжига на 100..150°C, причем хорошие функциональные свойства материала не только сохраняются, но и значительно улучшаются. При этом происходит изменение окраски керамического черепка от светло-коричневого до белого. Однако, при повышении количества вводимых отходов до 1% черепок становится остеклованным уже при 850°C и имеет желто-серую окраску.

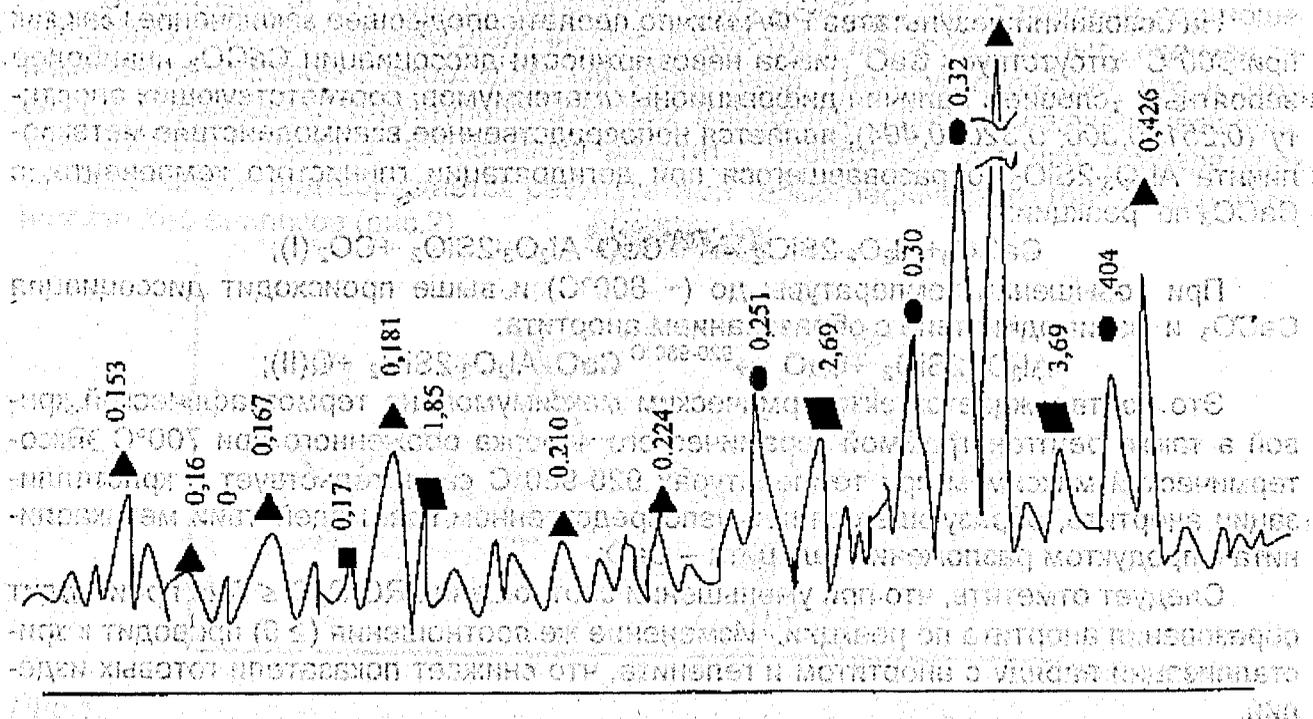


Рис. 3. Рентгенограмма керамического черепка *Тобжига* 1000° RO/R₂O = 7...9, (с добавкой марганцевой руды)

Предположительно это можно объяснить переходом Fe₂O₃ (где Fe³⁺) в сложное комплексное соединение типа LiFe²⁺SiO₄, что требует подтверждения дополнительным проведением физико-химических методов исследования.

Таким образом, дальнейшие исследования по использованию данных отходов являются весьма перспективными, т.к. разрабатываемая технология позволит не только экономить энергетические и сырьевые ресурсы, но и изготавливать на основе вторичных продуктов изделия строительного и культурно-бытового назначения с высокими функциональными и эстетическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлов В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. - М.: Стройиздат, 1976. - 240 с.
2. Зубехин А.П., Тарабрина Н.В., Яценко Н.Д., Ратькова В.П. Ресурсосберегающая технология производства облицовочных плиток // Стекло и керамика. - 1996. - №6. - с.3-5.
3. Яценко Н.Д., Зубехин А.П., Голованова С.П., Ратькова В.П., Вильбицкая Н.А. Эффективная технология фаянсовых изделий при использовании кальцийсодержащих отходов // Стекло и керамика. - 1999. - №9. - с.6-8.
4. Фекличев В.Г. Диагностические спектры минералов. - М.: Недра, 1977. - 228 с.