

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

Институт новых материалов и технологий
Кафедра химической технологии керамики и огнеупоров

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ ПЕРЕД ГЭК

Зав. кафедрой _____ Леонидов И. А.
(подпись) (Ф.И.О.)
« _____ » _____ 2022 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

«Утилизация и переработка отходов производства керамической плитки»

Научный руководитель: Павлова Ирина Аркадьевна _____

кандидат технических наук, доцент

Нормоконтролер: Земляной Кирилл Геннадьевич _____

Студент группы НМТМ-201801

Сегаева Валерия Эдуардовна _____

Екатеринбург

2022

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

Институт новых материалов и технологий
Кафедра химической технологии керамики и огнеупоров
Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология
Образовательная программа Технология высокотемпературных неметаллических
конструкционных и функциональных изделий и наноматериалов

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой _____

« ____ » _____ 2022 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

студента Сегаева Валерия Эдуардовна группы НМТМ-201801
(фамилия, имя, отчество)

1. Тема выпускной квалификационной работы Утилизация и переработка отходов
производства керамической плитки

Утверждена распоряжением по институту от « ____ » _____ 2022 г. № ____

2. Руководитель Павлова Ирина Аркадьевна, кандидат технических наук, доцент
(Ф.И.О., должность, ученое звание, ученая степень)

3. Исходные данные к работе ГОСТ 31424–2010 Материалы строительные нерудные из отсеков
дробления плотных горных пород при производстве щебня. Технические условия. ГОСТ 18958–73
Краски силикатные. ГОСТ Р 56775–2015 Микрокальцит для строительных материалов.
Технические условия. ГОСТ Р 33949–2016. Изделия из пеностекла для зданий и сооружений.
Технические требования. ГОСТ Р 57141–2016. Плиты керамические (керамогранитные).
Технические условия. ГОСТ Р 51761–2013. Пропанты алюмосиликатные. Технические требования.

4. Перечень демонстрационных материалов _____

5. Календарный план

№ п/п	Наименование этапов выполнения работы	Срок выполнения этапов работы	Отметка о выполнении
1.	<i>1 раздел (глава)</i>	до 2022 г.	
2.	<i>2 раздел (глава)</i>	до 2022 г.	
3.	<i>3 раздел (глава)</i>	до 2022 г.	
4.	<i>ВКР в целом</i>	до 2022 г.	

Руководитель _____
(подпись)

Павлова И.А.
Ф.И.О.

Задание принял к исполнению 06.06.2022 г.
дата

(подпись)

6. Выпускная квалификационная работа закончена « ____ » июня 2022 г. считаю возможным
допустить Сегаеву Валерию Эдуардовну к защите выпускной квалификационной работы
закончена в Государственной экзаменационной комиссии.

Руководитель _____
(подпись)

Павлова И.А.
Ф.И.О.

7. Допустить Сегаеву Валерию Эдуардовну к защите магистерской диссертации в
Государственной экзаменационной комиссии (протокол заседания кафедры № ____ от « ____ »
июня 2022 г.).

Зав. кафедрой _____
(подпись)

Леонидов И. А.
Ф.И.О.

РЕФЕРАТ

В состав выпускной квалификационной работы входят:

– пояснительная записка 78 стр., в том числе 17 табл., 41 рисунков, 13 источников

– презентация «Power Point» 20 слайдов

Оглавление	
ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ	6
НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	7
ВВЕДЕНИЕ	8
1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	10
ОТХОДЫ КЕРАМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА	10
1.1 Отходы керамической плитки	10
1.2 Отходы при производстве плавленого корунда	11
2 ПУТИ УТИЛИЗАЦИИ РАЗЛИЧНЫХ ОТХОДОВ КЕРАМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА	12
2.1 Пеностекло	12
2.2 Керамическая плитка	13
2.3 Пропанты алюмосиликатные	15
3 СПОСОБЫ И МЕТОДЫ ТЕОРИТИЧЕСКИХ И АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ	18
3.1 Рентгенофазовый анализ	18
3.2 Дифференциально-термический анализ	18
3.3 Определение истинной и насыпной плотности по ГОСТ- 2211–65	19
3.4 Определения водопоглощения, открытой пористости и кажущейся плотности по ГОСТ 2409–2014	20
3.5 Определение усадки по ГОСТ 21216–2014	21
3.6 Определение предела прочности при сжатии по ГОСТ 8462–85	22
4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	23
4.1 Характеристика исходных материалов	23
4.2 Кек МЗО	23
4.2.1 Химический состав	24
4.2.2 Минеральный состав	24
4.2.3 Гранулометрический состав	26
4.2.4 Спекание кек МЗО	27
4.3 Кек полировки	34
4.3.1 Химический состав	35
4.3.2 Минеральный состав	35
4.3.3 Гранулометрический состав	37
4.3.4 Спекание кек полировки	38
4.4 Корундовая пыль	46
4.4.1 Химический состав	46
4.4.2 Минеральный состав	46

3.4.3 Гранулометрический состав.....	47
4.5 Исследование спекания смесей кек МЗО и кек полировки.....	48
4.6 Разработка масс на основе смеси кек МЗО и корундовой пыли.....	55
4.7 Разработка масс на основе смеси кек полировка и корундовой пыли.....	64
4.8 Другие пути утилизации.....	74
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	76
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	77

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

МЗО – масса-заготовительные отходы;

РФА – рентгенофазовый анализ;

ДТА – дифференциально-термический анализ;

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия;

ЛСТ – лигносульфонат технический;

$\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости;

$\rho_{\text{нас}}$ – насыпная плотность;

$\rho_{\text{каж}}$ – кажущаяся плотность;

$\rho_{\text{ист}}$ – истинная плотность;

В – водопоглощение;

$P_{\text{отк}}$ – открытая пористость;

U_d – усадка по диаметру;

U_h – усадка по высоте;

T – температура по Цельсию;

$\sigma_{\text{сж}}$ – предел прочности при сжатии;

SiO_2 – оксид кремния;

Al_2O_3 – оксид алюминия;

Fe_2O_3 – оксид железа (III);

CaO – оксид кальция;

MgO оксид магния;

K_2O – оксид калия;

Na_2O – оксид натрия;

TiO_2 – оксид титана.

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей работе использованы ссылки на следующие стандарты:

1) ГОСТ 2409–95. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. Введ. 01.01.1997. М.: Госстандарт России, 1996. 8 с.

2) ГОСТ 21216–2014. Сырье глинистое. Методы испытаний. Введ. 01.07.2015. М.: Изд-во стандартов, 2015. 40 с.

3) ГОСТ 8462–85. Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе. Введ. 01.07.85. М.: Изд-во стандартов, 1985. 7 с.

4) ГОСТ 2211–65. Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения плотности. Введ. 01.07.1966. М.: Издательство стандартов, 1994. 3 с.

5) ГОСТ Р 33949–2016. Изделия из пеностекла для зданий и сооружений.

Технические требования. - // URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200142992> (дата обращения: 02.05.2022).

6) ГОСТ Р 57141–2016. Плиты керамические (керамогранитные). Технические условия. - // URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200140207> (дата обращения: 12.05.2022).

7) ГОСТ Р 51761–2013. Пропанты алюмосиликатные. Технические требования. - // URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200103724> (дата обращения: 12.05.2022).

ВВЕДЕНИЕ

В работе исследованы свойства побочных тонкодисперсных продуктов, возникающих при производстве керамической плитки, и приведен обзор способов их использования. Исследованы свойства образующихся побочных продуктов, так называемых кеков полировки и МЗО.

Согласно результатам рентгенографии, минеральный состав остатка МЗО выглядит следующим образом: кварц (~ 18%), мусковит (~ 6,9%), каолинит (~ 20,5%), кальциево-натриевый полевой шпат (~ 51,4%), диопсид (~ 2,98%). Остатки кек МЗО образуются при промывке мельниц, смесителей для хранения шлама, шликерных линий и другого дополнительного оборудования, контактирующего со шликером. Размер частиц остатка кек МЗО составляет менее 0,5 мм.

Остаток полировки состоит из кварц – 14 %, муллит – 5 %, корунд – 0,2 %, кальций-натриевый полевой шпат до 1 %, стеклофаза – 80 %. Остатки полировки образуются при полировке керамогранита для создания глянцевой поверхности и при полировке боковых поверхностей керамогранита для получения точной геометрии плитки. Размер частиц остатка полировки составляет менее 0,2 мм.

По результатам исследования свойств продуктов были определены пути утилизации.

Актуальность: утилизация отходов производства, возникающих при получении керамических материалов, является актуальной задачей. Отходы керамического производства представляют собой тонкодисперсные материалы с размером частиц менее 0,5 мм. Хранение и складирование отходов проблематично в связи с тем, влияют на экологию, несоблюдение требований в области охраны окружающей среды влечет к наложению административного штрафа на предприятие. Разработка путей утилизации этих отходов позволяет решить проблемы хранения мусора, а кроме того, извлечь дополнительную финансовую выгоду.

Объекты исследования: отходы керамического производства (кек полировки и кек МЗО).

Предмет исследования: физико-химические процессы, происходящие при обжиге материалов на основе отходов керамического производства, а также на основе смеси отходов и корундовой пыли, образовавшейся при дроблении плавленного корунда.

Целью работы: исследовать свойства побочных тонкодисперсных продуктов, возникающих при производстве керамической плитки, привести обзор способов их дальнейшей утилизации, и разработать технологию переработки этих материалов с целью получения новых продуктов.

Задачи:

1. Исследование химического, фазового состава, физических свойств кек полировки, кек МЗО, корундовой пыли, а также смеси отходов керамического производства с корундовой пылью.

2. Определить пути утилизации кеков полировки и МЗО в качестве наполнителей для производства силикатных, полимерцементных, водно-дисперсионных и масляных красок, в качестве материала для производства кровельных материалов на основе органических связующих и в качестве наполнителя для производства битумных кровельных мастик.

3. Исследовать поведение кеков полировки и МЗО при нагревании.

4. Разработать составы масс на основе кеков МЗО–полировки, и условия переработки этих материалов для получения пеностекла

5. Разработать составы масс на основе кеков полировки и МЗО с добавлением корундовой пыли, и условий переработки этих материалов для получения пропантов.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

ОТХОДЫ КЕРАМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

При производстве различных видов керамической плитки используют полировку поверхности плитки для получения глянцевой поверхности керамогранита и для устранения различных дефектов глазурованной поверхности плиток. Кроме того, проводят ректификацию боковых граней плитки для придания ей точных размеров в пределах одного калибра. Такие побочные продукты образуются в небольшом количестве, но с течением времени скапливаются и возникает вопрос об их утилизации. Актуальной задачей любого современного производства является вопрос разработки безотходного производства. Данная работа посвящена исследованию свойств, образующихся при производстве керамогранита побочных продуктов и определению путей их утилизации.

1.1 Отходы керамической плитки

Керамогранитная плитка изготавливается с глянцевой или матовой поверхностью. Матовая поверхность обычно покрывается кристаллической, чтобы уменьшить образование пятен во время эксплуатации керамогранита. Глянцевую поверхность получают путем полировки фарфора. Некоторые производители полируют керамогранит с кристаллическим покрытием, а некоторые производители полируют керамогранит без покрытия. Кроме того, чтобы придать точные размеры плитке, боковые поверхности фарфора полируются [1].

Таким образом, в результате производства керамогранита возникают мелкодисперсные побочные продукты:

1. Масса, образующаяся после складирования в грязеуловителях, образующаяся при промывке мельниц, смесителей для хранения шлама, шликерных линий и другого дополнительного оборудования,

контактирующего со шликером. Это так называемый остаток цеха приготовления смесей (остаток МЗО).

2. Масса, образовавшаяся после фильтровального прессования суспензии, образованной шлифованием боковых граней и полировкой поверхности керамогранита. Это так называемый остаток полировки.

Эти материалы образуются в небольших количествах, но со временем они накапливаются, и возникает проблема их утилизации. Актуальным вопросом является развитие безотходного производства.

В случае совместного хранения побочных продуктов, образующихся при производстве керамогранита, способы утилизации кек МЗО и кек полировки совпадают.

1.2 Отходы при производстве плавленого корунда

Из технического глинозема получают плавлением при 2000–2400 °С электрокорунд с содержанием 97–99 % Al_2O_3 . Корунд применяют в производстве корундовых и муллитокорундовых огнеупоров. При дроблении плавленого корунда образуется высокодисперсный порошок с содержанием Al_2O_3 93–95 %, в виде некондиционного материала. Низкое содержание Al_2O_3 объясняется тем, что наименее прочной фазой в плавленом корунде является стеклофаза, образующаяся при плавлении глинозема за счет содержания примесей. Эта малопрочная в сравнении с кристаллами корунда стеклофаза переходит в пылеобразное состояние при дроблении, в первую очередь. Таким образом представляет интерес утилизация образующегося тонкодисперсного порошка. В связи с пониженным содержанием Al_2O_3 тонкодисперсный порошок может быть востребован в производстве высокоглиноземистых огнеупоров с меньшим содержанием Al_2O_3 . Утилизацию этого порошка целесообразно осуществлять для дальнейшей переработки.

2 ПУТИ УТИЛИЗАЦИИ РАЗЛИЧНЫХ ОТХОДОВ КЕРАМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

На основе физико-химических показателей остатков керамического производства можно предположить дальнейшие пути их утилизации, например, в качестве сырья для производства пеностекла, пропантов алюмосиликатных или при производстве керамической плитки. В связи с тем, что отходы кеков МЗО и полировки представляют из себя тонкодисперсные светло окрашенные порошки с размером частиц менее 0,5 мм можно рассмотреть также пути их утилизации в виде различных наполнителей в производстве строительных смесей, наполнителя для производства кровельных материалов на основе органических вяжущих материалов, наполнителя для производства силикатных красок, полимерцементных красок, водно-дисперсионных красок, масляных красок, наполнителя битумных кровельных мастик.

2.1 Пеностекло

Анализ возможных продуктов, получаемых при переработке отходов керамогранита, показал, что наиболее привлекательным является производство пеностекла - теплоизоляционного материала с широким комплексом высоких потребительских свойств.

Пеностекло обладает такими показателями как: низкая плотность и теплопроводность, прочность, химически инертно также имеет высокие санитарно-гигиеническими свойствами.

Оно может выпускаться в виде плит, гранул и изделий различной конфигурации.

Данный пеноматериал до сих пор недооценен и не получил достаточно широкого применения в практике строительства, так как технология пеностекла всегда была и остается достаточно сложной и энергоемкой по сравнению с другими теплоизоляционными материалами [2, - 5].

Пеностекло — это экономия в затратах на теплоизоляцию, т. е. снижение затрат на монтажные работы, увеличение полезного объема помещения, снижение нагрузок на фундамент и несущие конструкции, повышение безопасности жилья, а, значит, и спроса на него. Так же немаловажным аспектом является то, что пеностекло является экологически чистым материалом, не выделяет никаких вредных веществ при нагревании.

Благодаря производству пеностекла частично решается одна из актуальных экологических проблем - использование скопившегося на свалках большого количества отходов.

В настоящее время пеностекло нашло различные области применения в строительстве и технике:

- 1) Блоки из пеностекла как звукоизоляционный материал.
- 2) Блоки из пеностекла как строительный материал.
- 3) Блоки из пеностекла как плавучий материал.

2.2 Керамическая плитка

Керамическая плитка обладает такими физико-механическими характеристиками как сопротивление на изгиб, поверхностная твердость, устойчивость к стиранию (износостойкость), устойчивость к перепадам температур, устойчивость к воздействию химических веществ, морозостойкость (устойчивость к отрицательным температурам), сопротивление скольжению. Также плитка стала очень популярна у потребителей благодаря таким качествам как гигиеничность (очень легко поддерживать в чистоте), простота ухода и огромное, практически бесконечное разнообразие декоративных разновидностей керамической плитки.

В зависимости от типа изготовления существуют следующие области применения керамической плитки:

- Керамическая плитка для внутренней облицовки стен;
- Керамическая плитка для пола;
- Плитка для декорирования
- Керамогранит

Керамогранит — это разновидность керамической плитки с улучшенными механическими характеристиками и почти полностью спеченным корпусом с равномерным разрушением. Сырьем являются огнеупорная глина, каолин, полевой шпат и кварцевый песок. Полевой шпат иногда используется в качестве флюса в сочетании с материалами, содержащими оксиды щелочноземельных металлов [7]. Всего в массовом составе содержание глины и каолина составляет 55–60 %, содержание полевого шпата 40–45 % [8]. Кварцевый песок, как правило, входит в состав глин и небогатых каолинов. Иногда в массовом составе высококачественное сырье частично или полностью заменяется различными отходами производства [9]. Кроме того, вместо полевых шпатов могут быть использованы пегматиты, в состав которых входит кварц. Содержание кварцевого песка и кварца в результате составляет по массе 10–20 %. При мокром способе производства эти компоненты подвергаются мокрому измельчению в мельницах при влажности 34–38 %. Полученную суспензию распыляют в распылительной сушильной башне или распылителе. Скользящие капли, встречаясь с горячими газами внутри распылителя, превращаются в полые гранулы размером менее 0,5 мм. Изделия прессуют из полученного пресс-порошка методом полусухого прессования при удельном давлении прессования 35–50 МПа [10]. Формованные изделия обжигают при температуре 1200–1250 °С. После обжига фазовый состав керамогранита, как правило, представлен 75–85 % стеклофазы, 5–10 % муллита, 5–10 % остаточного кварца [11]; полевые шпаты в виде анортита, альбита, выкристаллизовавшиеся из расплава, могут присутствовать в небольшом количестве до 4 %. Наличие большого количества стекловидной фазы

связано с использованием полевых шпатов в массе, что обеспечивает полное спекание и формирование практически без пористого прочного материала.

Отходы керамической плитки, образующиеся на всех этапах производства, полностью возвращаются в производство. Это относится ко всем формам отходов: пыли, полировочному остатку, остатка при промывке мельник и т. д. Пыль собирается с помощью рукавных фильтров и возвращается на участке глинороспуска, также возвращаются отходы прессования и сушки. Отходы керамической плитки, прошедшие обжиг, поступают на участок глиноподготовки и проходят измельчение в дробилке, затем добавляются в состав смеси и подвергаются роспуску.

2.3 Пропанты алюмосиликатные

Важным направлением расширения современных областей применения алюмосиликатных керамических материалов является использование их в качестве расклинивающих агентов (керамических пропантов) при добыче нефти и газа методом гидравлического разрыва пласта (ГРП). Условия службы определяют основные функциональные свойства пропантов, которые должны выдерживать высокие пластовые давления и противостоять корродирующему действию агрессивной среды (кислых газов, солевых растворов) [12].

Главной проблемой при разработке шихты для изготовления пропантов является наличие таких параметров, как высокая прочность при низких значениях насыпной и кажущейся плотности материала. Немаловажное значение имеет снижение энергоемкости технологического процесса (за счет снижения времени измельчения сырьевых компонентов, снижение температур термopодготовки сырья и обжига материала) при сохранении прочности готового продукта. Особенностью алюмосиликатных пропантов на основе огнеупорного глинистого сырья является их относительно невысокая прочность.

Алюмосиликатные пропанты согласно своей прочности и относительной плотности делятся на три большие группы: высокопрочные, пропанты промежуточной плотности и пропанты низкой плотности.

Качество алюмосиликатных пропантов оценивается исходя из их следующих характеристик: прочность, насыпная и истинная плотность, сферичность и округлость гранул, растворимость в кислотах, размер гранул и гранулометрический состав [13]. Основные требования к алюмосиликатным керамическим пропантам регламентируются ГОСТ Р 51761–2013.

В химический состав алюмосиликатных пропантов, как правило, в различных соотношениях входят глинозем (оксид алюминия) и кремнезем (оксид кремния). Содержание этих оксидов в гранулированном материале определяет эксплуатационные характеристики пропантов: глинозем придает пропантам прочность, а кремнезем – эластичность.

Основными сырьевыми материалами для получения алюмосиликатных пропантов являются каолины (поставщики каолинита и других глинистых минералов, играющих связующую роль и служащих основным источником муллита при обжиге) и бокситы (поставщики глинозема, играющего упрочняющую роль как за счет синтеза корунда, так и за счет синтеза вторичного муллита).

В качестве добавок к природному сырью, а также в качестве основного сырья для производства алюмосиликатных пропантов используются отходы производства.

В настоящее время ведутся исследования, направленные на расширение ассортимента сырьевой базы для керамических пропантов, рассматривается возможность получения расклинивающих агентов с удовлетворительными эксплуатационными характеристиками на основе клиноэнстатита, форстерита, кордиерита, корунда, отходов керамического производства.

Для определения путей утилизации представленных отходов необходимо изучить свойства этих материалов: химический, фазовый состав

кеков МЗО и полировки, исследовать поведения кеков МЗО и полировки при нагревании, а также разработать составы масс на основе данных отходов.

3 СПОСОБЫ И МЕТОДЫ ТЕОРИТИЧЕСКИХ И АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1 Рентгенофазовый анализ

Для определения минерального состава провели рентгенофазовый анализ глины на дифрактометре с вращающимся анодом Miniflex 600 (CuK α -излучение, $\lambda = 1,541862 \text{ \AA}$, интервал съёмки – 3–90°, шаг сканирования – 0,02°) «Rigaku - Carl Zeiss» (Япония) с программами управления и сбора данных MiniFlex guidance и пакетом обработки данных PDXL Basic. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JSPDS.

Для определения минерального состава провели рентгенофазовый анализ глины на дифрактометре с вращающимся анодом Miniflex 600 (CuK α -излучение, $\lambda = 1,541862 \text{ \AA}$, интервал съёмки – 3–90°, шаг сканирования – 0,02°) «Rigaku - Carl Zeiss» (Япония) с программами управления и сбора данных MiniFlex guidance и пакетом обработки данных PDXL Basic. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JSPDS.

3.2 Дифференциально-термический анализ

Для определения минерального состава глин выполняют ДТА глинистого сырья. ДТА служит для исследования процессов, происходящих в минералах при их нагревании. В термическом анализе широко применяют дифференциальные кривые нагревания, которые получаются при помощи дифференциальной термопары (термограммы). Расшифровка ДТА производится в соответствии с определителем минералов по температуре термического эффекта (по Бергу).

Исследования проводили с использованием сканирующего дериватографа фирмы NETSCH STA 449 F3 Jupiter в интервале температур от 20 до 1200 °С.

3.3 Определение истинной и насыпной плотности по ГОСТ- 2211–65

По ГОСТ-2211-65 истинную плотность определяют пикнометрическим методом.

Истинная плотность ρ , выраженная в г/см^3 – отношение массы материала к его истинному объему (исключая объем пор).

Истинную плотность вычисляют по формуле:

$$\rho_{\text{ист}} = \frac{m \cdot \rho_{\text{ж}}}{m + m_2 - m_1}, \quad (1)$$

где m - масса навески;

m_1 – масса пикнометра с жидкостью.

m_2 – масса пикнометра с жидкостью и навеской.

$\rho_{\text{ж}}$ – плотность вытесненной жидкости.

Среднее значение истинной плотности рассчитывают из двух параллельных определений, разница между результатами которых не должна превышать $0,005 \text{ г/см}^3$.

Под насыпной плотностью подразумевают массу единицы объема порошкообразного материала в естественном состоянии с учетом его пористости. Под пористостью в данном случае понимают долю свободного пространства в слое зернистого материала. При постоянной истинной плотности насыпная плотность зависит от гранулометрического состава порошка, от характера поверхности и формы зерен, влажности и т. п.

Насыпную плотность в рыхлонасыпанном состоянии рассчитывают по формуле:

$$\rho_{\text{нас}} = \frac{m_2 - m_1}{v}, \quad (2)$$

где m_1 – масса тигля;

m_2 – масса тигля с навеской;

v – объем тигля.

3.4 Определения водопоглощения, открытой пористости и кажущейся плотности по ГОСТ 2409–2014

Керамические образцы после обжига имеют некоторую пористость. Поры в изделиях различны по характеру и по размерам. Объем пор может колебаться от долей процента до нескольких десятков процентов от общего объема.

Степень спекания оценивают величиной водопоглощения, пористости и кажущейся плотности.

В данной работе необходимо определить водопоглощение, пористость и кажущуюся плотность образцов, сформованных из глиняного теста нормальной рабочей влажности и обожженных при разных температурах.

Водопоглощение – B , выраженное в процентах – отношение массы воды, поглощенной образцом при полном насыщении, к массе сухого образца. Большая часть пор в керамических изделиях сообщается между собой, выходит на поверхность и может быть заполнена водой; такие поры считаются открытыми. Небольшая часть пор изолирована, недоступна для заполнения водой; эти поры называют закрытыми. В связи с этим различают общую пористость, которую составляют закрытые и открытые поры, и открытую, которую составляют только открытые поры.

Открытая пористость ($P_{откр.}$) – отношение объема открытых пор к общему объему образца, включая объем всех пор.

Кажущаяся плотность – отношение массы сухого образца к общему объему образца, включая объем всех его пор.

Для определения водопоглощения, пористости и кажущейся плотности применяют способ насыщения водой и гиростатического взвешивания испытуемых образцов в воде.

Водопоглощение (B , %) и открытую пористость ($P_{откр}$, %) рассчитывают по формулам:

$$B = \frac{m_2 - m_0}{m_0} \cdot 100 \%, \quad (3)$$

$$P_{откр} = \frac{m_2 - m_0}{m_2 - m_1} \cdot 100 \%, \quad (4)$$

где m_0 – масса сухого образца при взвешивании на воздухе;

m_1 – масса насыщенного водой образца при гидростатическом взвешивании;

m_2 – масса насыщенного водой образца при взвешивании на воздухе.

Кажущаяся плотность ($\rho_{каж}$, г/см³) вычисляется по формуле:

$$\rho_{каж} = \frac{m_0 - \rho_{ж}}{m_2 - m_1} \quad (5)$$

где $\rho_{ж}$ – плотность жидкости, применяемой для насыщения и гидростатического взвешивания, $\rho_{ж} = 1$ г/см³.

3.5 Определение усадки по ГОСТ 21216–2014

Во время сушки и обжига свежеприготовленное глиняное тесто изменяет свой объем вследствие физических и физико-химических процессов, их сопровождающих. Это изменение размеров называется усадкой.

Усадку можно выразить в долях изменения его линейных размеров.

В технологии керамики и огнеупоров принято определение линейной усадки.

Виды усадки подразделяются следующим образом:

- воздушная усадка – изменение линейных размеров свежесформованного образца, происходящее при сушке и выражающееся в процентах от начальной длины свежесформованного образца;
- огневая усадка – изменение линейных размеров воздушно-сухого образцов процессе обжига в процентах от длины высушенного образца;
- общая или полная усадка – линейное изменение размеров образца, происходящее в результате сушки и обжига, выраженное в процентах от длины свежесформованного образца.

Огневую усадку рассчитывают по формуле:

$$y = \frac{l_1 - l_2}{l_1} \times 100\% , \quad (6)$$

где l_1 – расстояние между метками на воздушно-сухом образце;
 l_2 – расстояние между метками на обожженном образце.

3.6 Определение предела прочности при сжатии по ГОСТ 8462–85

Предел прочности при сжатии – это максимальное сжимающее напряжение, которое выдерживает образец до разрушения. Плоскости образцов, которые должны прилегать к плитам испытательной машины (пресса), должны быть плоскопараллельны и отшлифованы. Размеры образцов измеряют штангенциркулем в верхней и нижней частях образца в направлении, параллельном помеченным плоскостям, и определяют их площадь. Для устранения перекосов на верх и низ образцов укладывают прокладки.

Предел прочности материала при сжатии ($\sigma_{сж}$, МПа) вычисляют по формуле:

$$\sigma_{сж} = \frac{P}{F}, \quad (7)$$

где P – нагрузка, при которой образец разрушается;

F – площадь поперечного сечения образца.

4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4.1 Характеристика исходных материалов

При производстве различных видов керамической плитки используют полировку поверхности плитки для получения глянцевой поверхности керамогранита и для устранения различных дефектов глазурованной поверхности плиток [13]. Кроме того, проводят ректификацию боковых граней плитки для придания ей точных размеров в пределах одного калибра. Такие побочные продукты образуются в небольшом количестве, но с течением времени скапливаются и возникает вопрос об их утилизации. Актуальной задачей любого современного производства является вопрос разработки безотходного производства [14]. Данная работа посвящена исследованию свойств, образующихся при производстве керамогранита побочных продуктов и определению путей их утилизации.

4.2 Кек МЗО

Основное внимание в исследовании уделяется свойствам побочных продуктов, образующихся при производстве керамической плитки.

Масса, образующаяся после складирования в грязеуловители, образующиеся при промывке мельниц, смесителей для хранения шликера, шликерных линий и другого дополнительного оборудования, контактирующего со шликером.

Полученные отходы представляют собой белые мелкодисперсные материалы.

У полученного материала была определена истинная и насыпная плотность по ГОСТ 2211–65.

Значение определения истинной и насыпной плотности кек МЗО представлено в табл.1.

Таблица 1 - Значение истинной и насыпной плотности кек МЗО

Значение истинной и насыпной плотности кек МЗО, г/см ³	
$\rho_{нас\ ср}$	$\rho_{ист\ ср}$
0,731	2,64

4.2.1 Химический состав

Кек остатки цеха приготовления смеси представляет собой тонкодисперсный материал белого цвета.

Химический состав кек остатки цеха приготовления смеси представлен в табл. 2.

Таблица 2 – Химический состав сырьевых материалов:

Содержание оксидов, мас. %					
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
54,98	27,06	1,01	0,88	3,73	1,10

4.2.2 Минеральный состав

По результатам рентгенофазового анализа минеральный состав кека МЗО: кварц – 18,2 %, мусковит – 6,9 %, каолинит – 20,5 %, кальциевый-натриевый полевой шпат – 51,4 %, диопсид – 2,98%. Истинная плотность кека составляет 1,18–1,24 г/см³. Максимальный размер зерен не превышает 0,5 мм. Содержание фракции более 0,2 мм – 3 %; менее 0,2 мм – 97 %.

Расшифровка дифференциально термического анализа производится в соответствии с определителем минералов по температуре термического эффекта (по Бергу) (рис.1) .

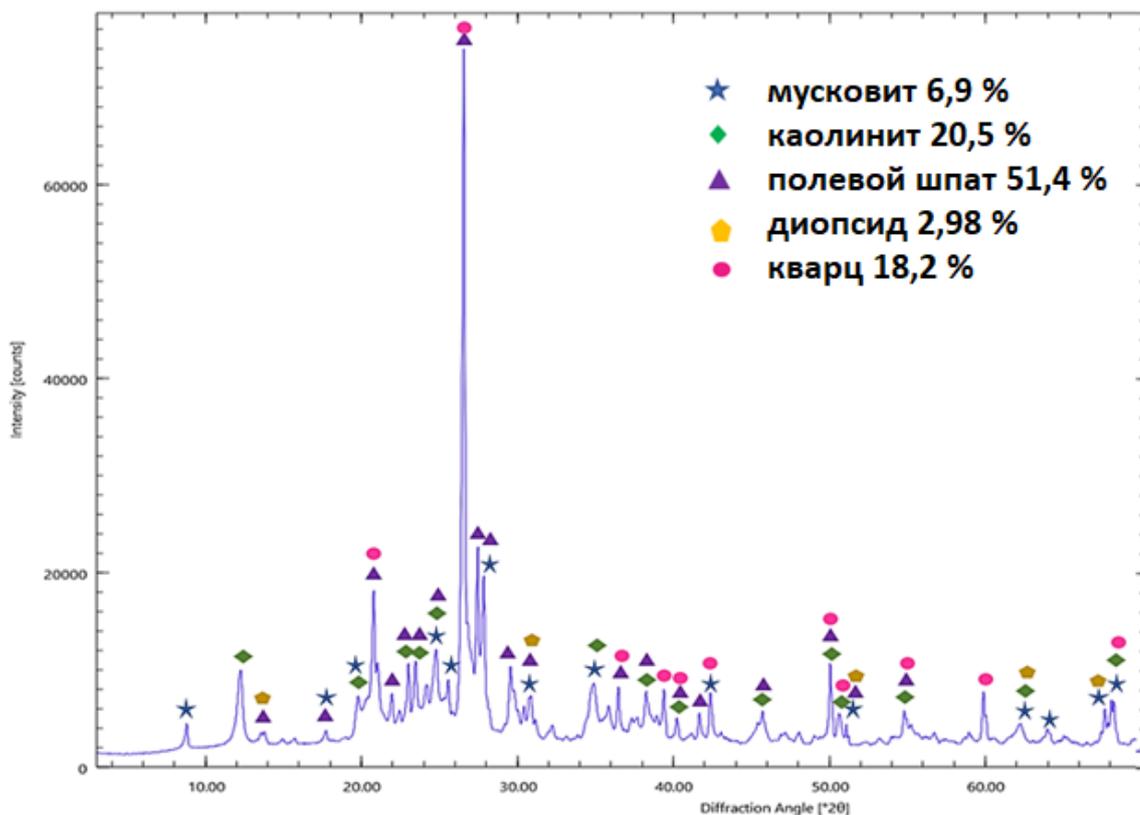


Рисунок 1 – Результаты РФА кек МЗО

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии обнаружены тепловые эффекты: 98,2 °С – удаление адсорбционной воды из материала каолинита (потери при этом составляют 4,45 %), при 501,6 °С – удаление химической связанной воды из каолинита (потери при этом составили 5,02 %), 915,2 °С – появление жидкой фазы, при 981 °С – перестройка решетки каолинита в муллит (рис.2) .

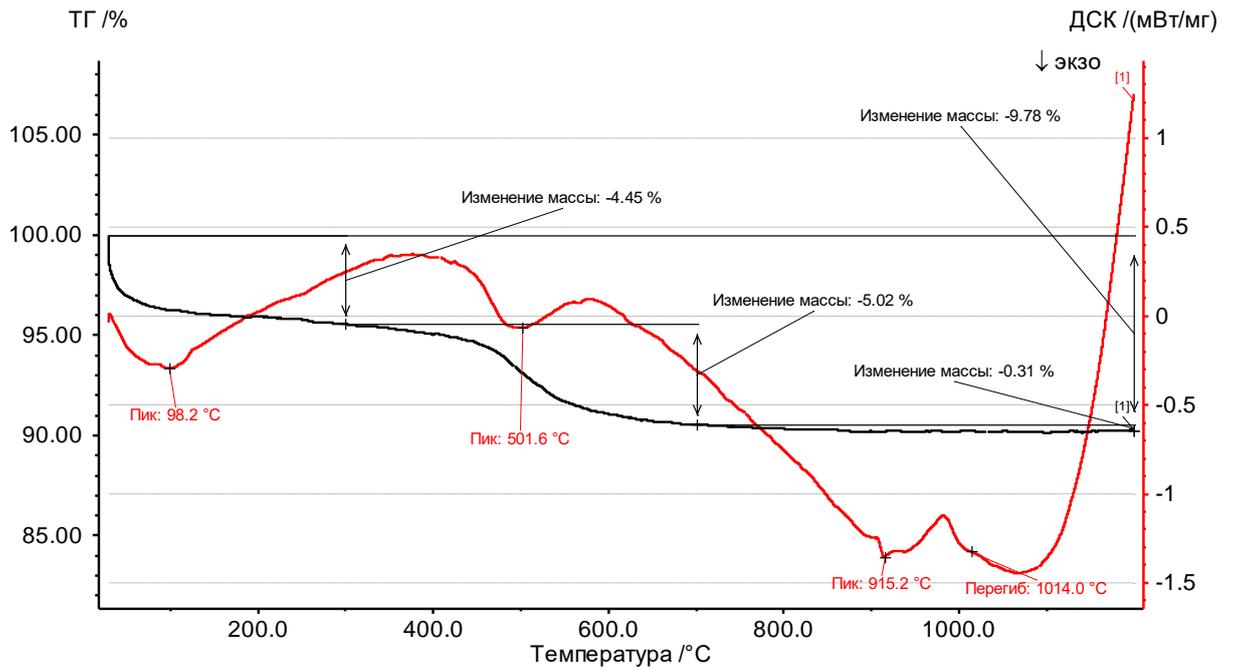


Рисунок 2 – Результаты ДСК кек МЗО

4.2.3 Гранулометрический состав

Дисперсный состав МЗО представлен на (рис. 3) .

Максимальный размер зерен не превышает 0,5 мм. Средний размер частиц составляет 3,6 мкм. Размер частиц составляет 39,0–0,297 мкм.

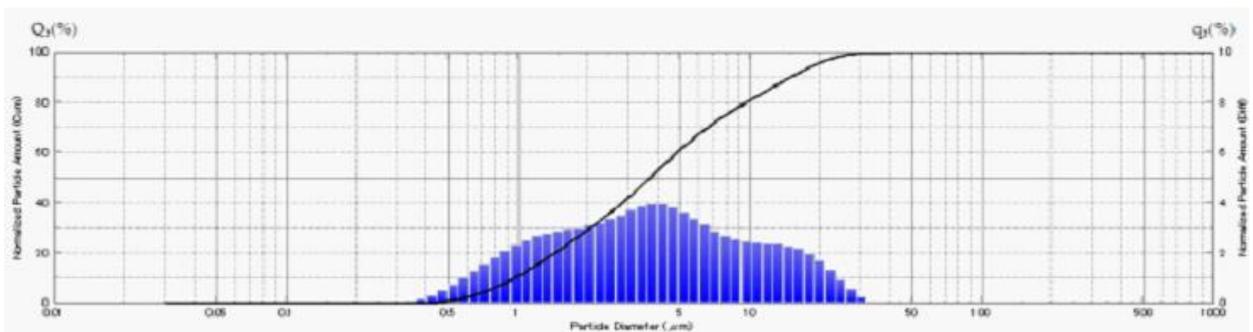


Рисунок 3 – Дисперсный состав кек МЗО

Дисперсный состав представлен в таб.3.

Таблица 3 – Дисперсный состав кек МЗО

Размер частиц, мкм	содержание фракции, %
<1	9,56
1-2	19,06
2-5	32,34
5-10	18,24
10-63	20,83
>63	0

4.2.4 Спекание кек МЗО

Из отходов керамического производства были сформированы образцы методом полусухого прессования. Для определения параметров формования образца (влажность и давление прессования) с целью получения прочного сырца, порошок кек МЗО, влажность составляла 10%. Далее формировали образцы-цилиндры размером 15×15 мм при удельном давлении 55,2 МПа. Образцы высушили и подвергли обжигу при температурах от 900–1200 °С.

Свойства образцов полученного МЗО приведена в табл. 4:

Таблица 4 – Свойства образцов МЗО после обжига

t, °С	У _d , мм	В, %	П, %	ρ, г/см ³	σ _{сж} , МПа
900	-1,0	18,2	31,5	1,73	37
950	0,0	17,4	29,7	1,71	45
1000	0,7	17,1	30,8	1,80	51
1050	3,4	16,0	28,8	1,81	63
1100	3,6	12,8	24,7	1,93	84
1150	2,8	5,2	11,3	2,17	143
1200	1,9	0,3	0,6	1,92	139

На графике приведена зависимость водопоглощения кека МЗО от температуры обжига (рис. 4) .

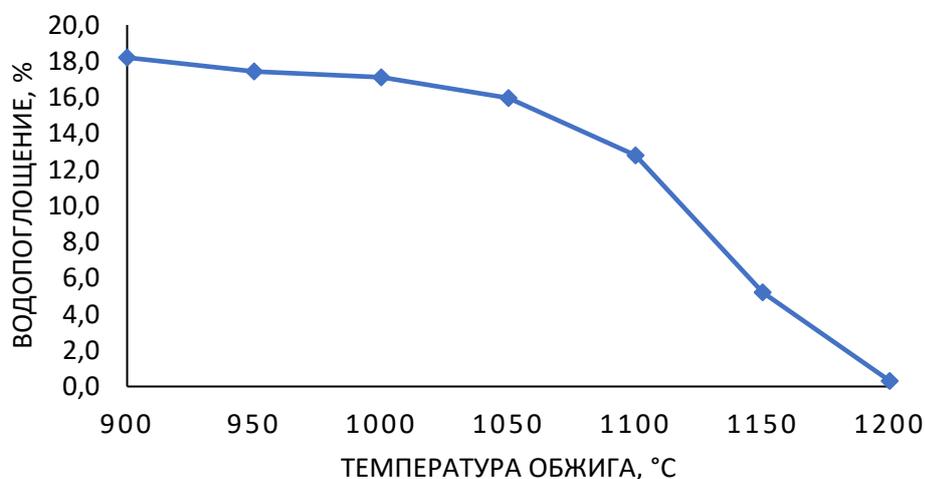


Рисунок 4 – График зависимости водопоглощения кека МЗО от температуры обжига изделий

Водопоглощение образцов на основе кека МЗО уменьшается с 18,2 до 0,3 % при обжиге в интервале температур от 900 до 1200 °С. При обжиге материалов в интервале температур от 900 до 1050 °С водопоглощение снижается незначительно с 18,2 до 16,0 %. В интервале температур от 1050 до 1200 °С наблюдается резкое снижение водопоглощения до 0,3 %.

На графике приведена зависимость пористости кека МЗО от температуры обжига (рис. 5).

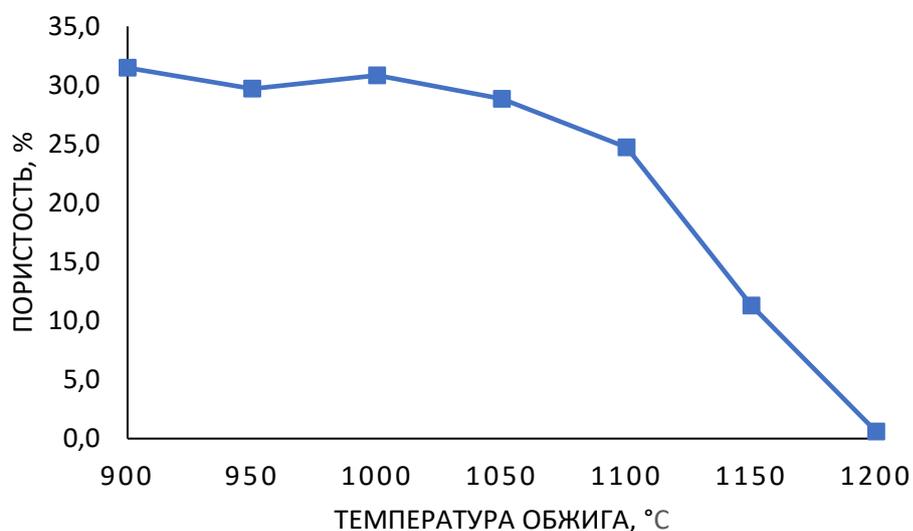


Рисунок 5 – График зависимости пористости кека МЗО от температуры обжига изделий

Пористость образцов на основе кека МЗО уменьшается с 31,5 до 0,6 % при обжиге в интервале температур от 900 до 1200 °С. При обжиге материалов в интервале температур от 900 до 1050 °С пористость снижается незначительно с 31,5 до 16,0 %. В интервале температур от 1050 до 1200 °С наблюдается резкое снижение пористости до 0,6 %.

На графике приведена зависимость кажущейся плотности кек МЗО от температуры обжига (рис. 6) .

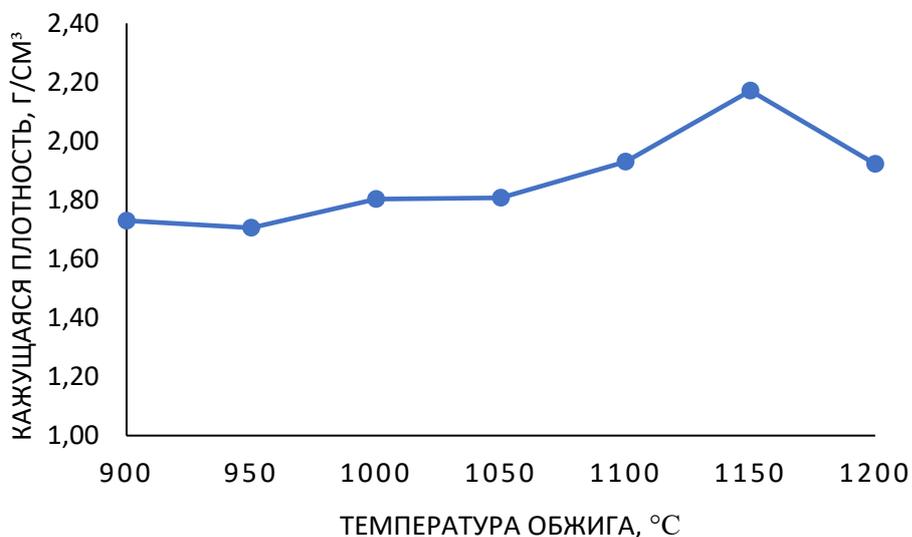


Рисунок 6 – График зависимости кажущейся плотности кек МЗО от температуры обжига изделий

Кажущаяся плотность незначительно увеличивается при обжиге в интервале температур 900–1100 °С с 1,73 до 1,80 г/см³. При обжиге в интервале температур 1100–1150 °С значение кажущейся плотности значительно увеличивается с 1,80 до 2,17 по г/см³. При дальнейшем увеличении температуры до 1200 °С плотность снижается до 1,92 г/см³.

На графике приведена зависимость усадки кек МЗО от температуры обжига (рис. 7).

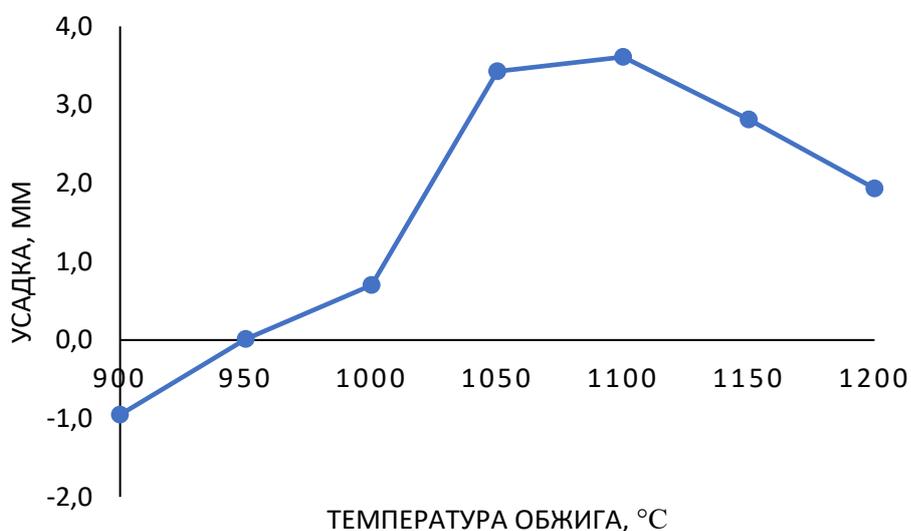


Рисунок 7 – График зависимости усадки кек МЗО от температуры обжига изделий

При обжиге при температуре 900 °С наблюдается увеличение линейных размеров образцов на 1 мм. В интервале температур с 900 до 950 °С рост линейных размеров уменьшается с – 1,0 до 0,0 значения. При дальнейшем увеличении температуры до 1000 °С наблюдается усадка до 0,7 мм. Резкое увеличение усадки наблюдается при обжиге в интервале 1000–1050 °С с 0,7 до 3,6 мм. Дальнейшее увеличение температуры обжига до 1100 °С не приводит к значительному изменению усадки и остаётся в пределах 3,6 мм. И при обжиге выше 1100 °С наблюдается линейное уменьшение значения усадки с 3,6 до 1,9 мм.

На графике приведена зависимость предела прочности при сжатии от температуры обжига (рис.8).

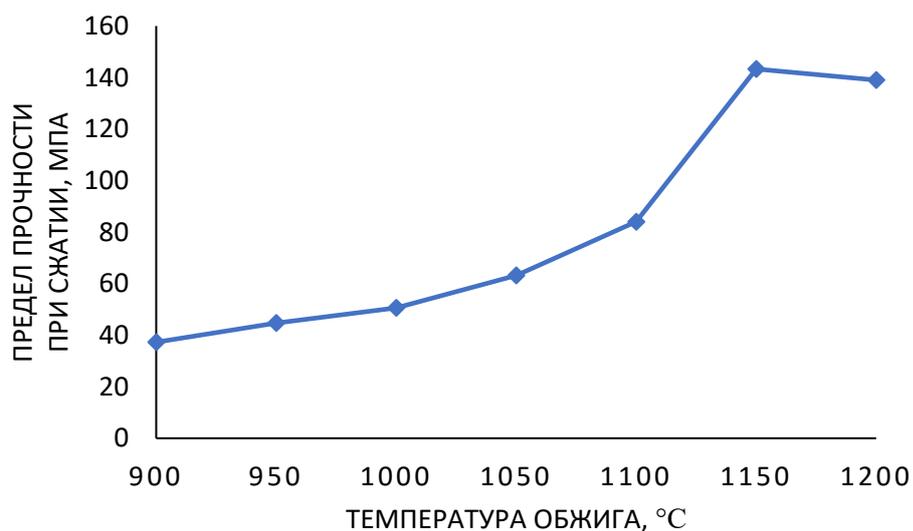


Рисунок 8 – График кек МЗО зависимости предела прочности при сжатии от температуры обжига изделий

Прочность образцов при обжиге в интервале температур с 900 до 1100 °С линейно увеличивается с 37 до 84 МПа. Дальнейший обжиг при температур 1150 °С приводит к резкому возрастанию прочности образцов до 143 МПа. При дальнейшем увеличении температуры до 1200 °С прочность снижается до 139 МПа.

Образцы, обожжённые при разной температуре (рис.9) .

В интервале температур с 900 до 1000 °С образцы имеют белую окраску, измельченные образцы после испытания на прочность представлены в виде частиц сыпучих материалов. При температуре 1050 °С наблюдается изменение окраски в более сероватый цвет, измельченные образцы после испытания на прочность имеют игольчатую структуру частиц, что свидетельствует о появлении стеклофазы, наблюдается вспучивание материала. При дальнейшем обжиге в интервале температур с 1150 до 1200 °С. образцы приобретают стекловидный блеск, что свидетельствует о достаточно большом количестве стеклофазы.

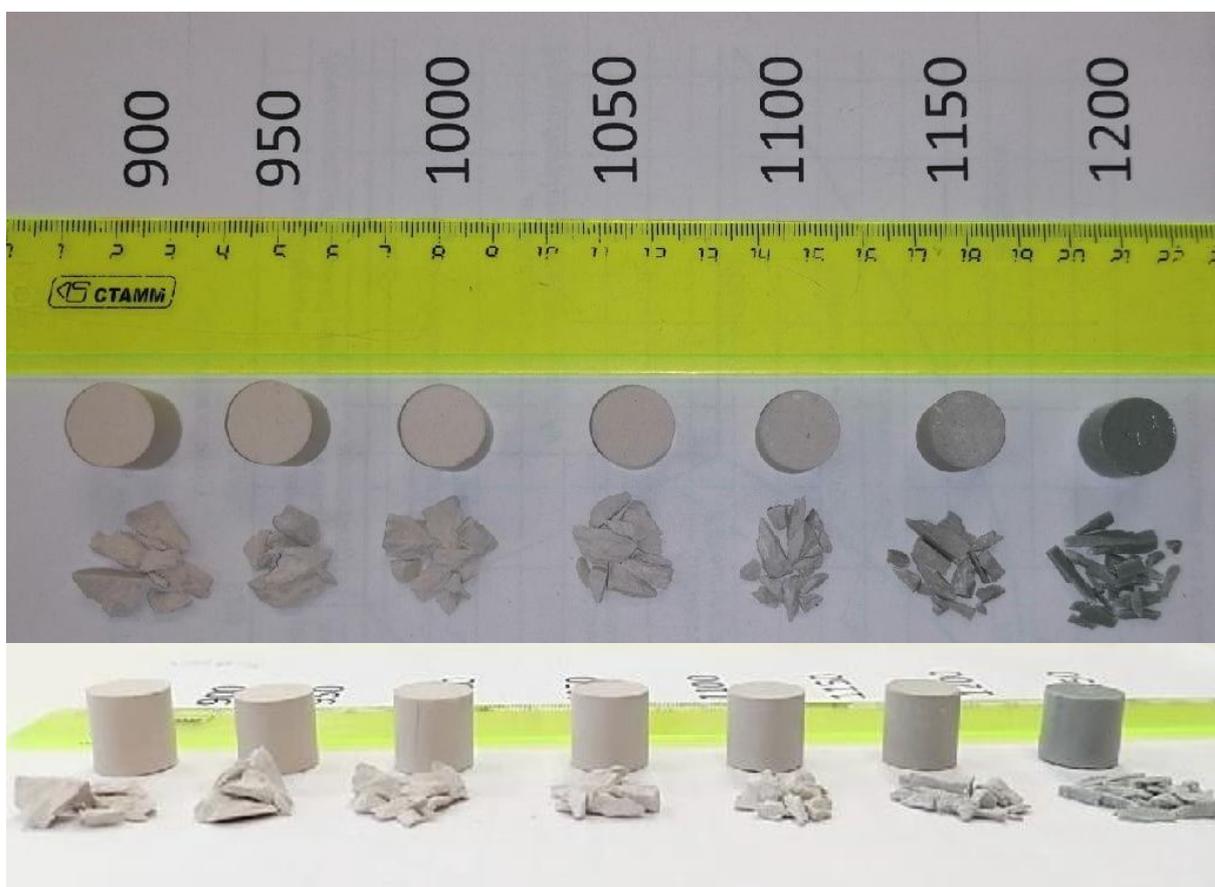


Рисунок 9 – Образцы кек МЗО обожженные при разной температуре

При обжиге при температуре 900 °С наблюдается рост линейных размеров образцов за счет разрушения структуры образующих отходы минералов и появления аморфных фаз. Спекание продолжается при обжиге в

интервале температур от 900 до 1050 °С, интенсивное спекание происходит в интервале температур от 1050 до 1150 °С (происходит интенсивное образование расплава). При этом наблюдается максимальная кажущаяся плотность 2,17 г/см³, прочность 143 МПа, низкие водопоглощения 0,3 % и пористость 0,6 %. Дальнейшее увеличение температуры обжига приводит к вспучиванию материалов за счет образования большого количества жидкой фазы и разрушения.

4.3 Кек полировки

Исходным материалом для изучения являются отходы керамической плитки.

Масса, образовавшаяся после фильтровального прессования суспензии, образованной шлифованием боковых граней и полировкой поверхности керамогранита. Это так называемый полировальный остаток.

Полученные отходы представляют собой серые мелкодисперсные материалы.

У полученного материала была определена истинная и насыпная плотность.

Значение определения истинной плотности кек полировки представлено в таблице 5:

Таблица 5 - Значение истинной и насыпной плотности кек полировки

Значение истинной и насыпной плотности кек полировки, г/см ³	
$\rho_{нас\ ср}$	$\rho_{ист\ ср}$
0,762	2,53

4.3.1 Химический состав

Кек полировки представляет собой тонкодисперсный материал серого цвета.

Химический состав кека полировки представлен в табл. 6.

Таблица 6 – Химический состав сырьевых материалов кека полировки:

Содержание оксидов, мас. %					
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
63,72	27,41	0,89	0,37	6,3	4,56

4.3.2 Минеральный состав

По результатам рентгенофазового анализа минеральный состав кека полировки: кварц – 14 %, муллит – 5 %, корунд – 0,2 %, кальций-натриевый полевошпат до 1 %, стеклофаза – 80 %. Корунд, муллит и кварц попадает в состав кека в результате износа абразивных материалов, используемых при шлифовании. Стеклофаза входит как в состав плитки, так и в состав кристаллины. Истинная плотность кека составляет 1,18–1,24 г/см³. Максимальный размер зерен не превышает 0,5 мм. Содержание фракции более 0,2 мм – 3 %; менее 0,2 мм – 97 %.

Для определения минерального состава глины выполняют дифференциальный термический анализ глинистого сырья и рентгенофазовый анализ. Дифференциальный термический анализ служит для исследования процессов, происходящих в минералах при их нагревании. В термическом анализе широко применяют дифференциальные кривые нагревания, которые получаются при помощи дифференциальной термопары (термограммы). Расшифровка дифференциальный термический анализ представлена ниже (рис.10) .

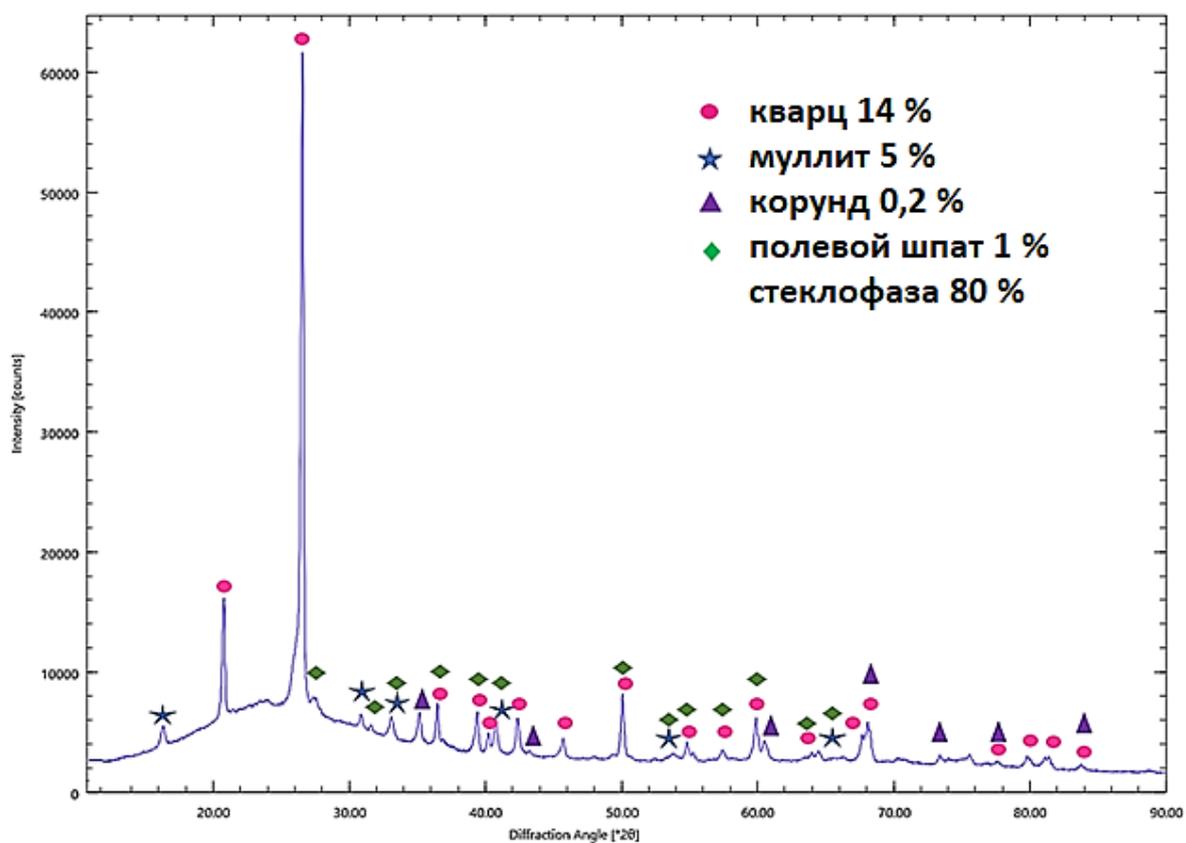


Рисунок 10 – Результаты РФА кек полировки

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии: при температуре 95,2 °С- удаление адсорбционной воды, 509,9 °С – начало размягчения стеклофазы, 952,4 °С – температура перехода пластического состояния стеклофазы в жидкое. Общие потери массы при прокаливании составляют 3,6 % (рис.11) .

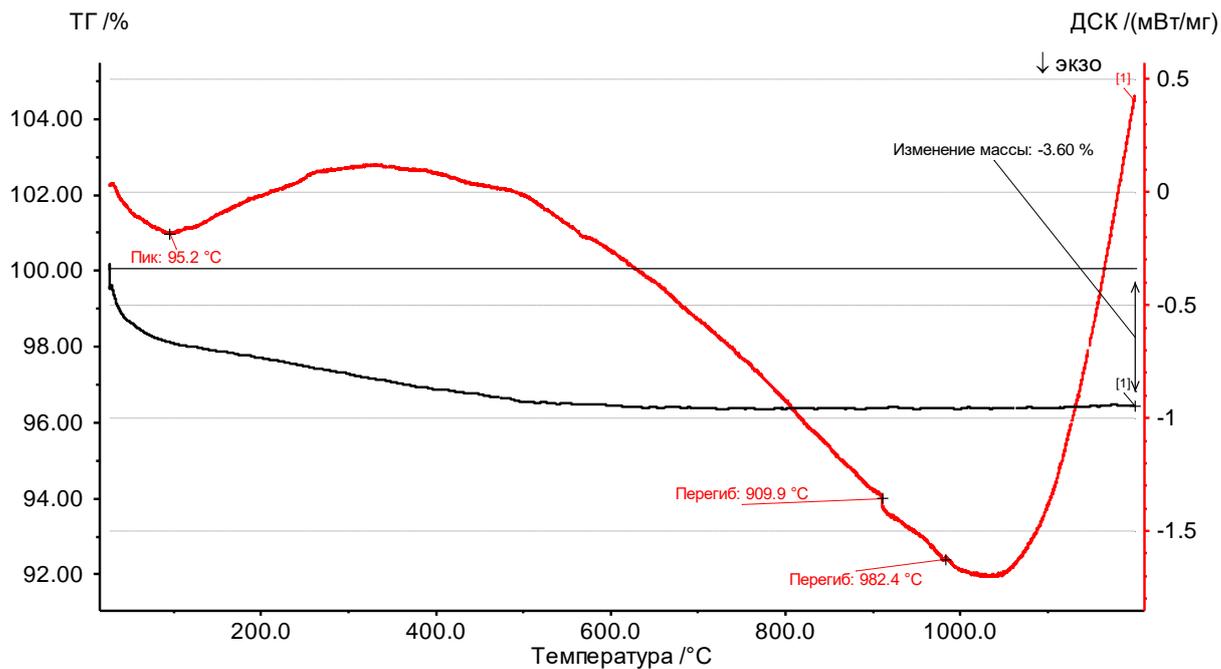


Рисунок 11 – Результаты ДСК кек полировки

4.3.3 Гранулометрический состав

Дисперсный состав кек полировки представлен на рис.12. Максимальный размер зерен не превышает 0,5 мм. Средний размер частиц составляет 4,928 мкм. Размер частиц составляет 74,0–0,4 мкм.

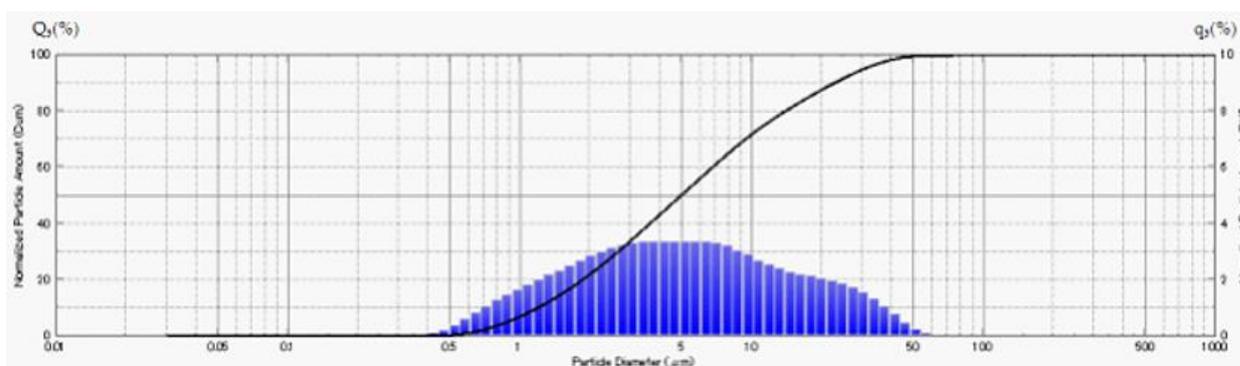


Рисунок 12 – Дисперсный состав кек полировки

Дисперсный состав представлен в табл.7.

Таблица 7 – Дисперсный состав кек полировки

Размер частиц, мкм	содержание фракции, %
<1	5,99
1-2	15,16
2-5	28,90
5-10	22,51
10-63	30,31
>63	0,03

4.3.4 Спекание кек полировки

Из отходов керамического производства были сформированы образцы методом полусухого прессования. Для определения параметров формования образца (влажность и давление прессования) с целью получения прочного сырца, порошок кек полировки увлажняли раствором ЛСТ, влажность составляла 10 %. Далее формировали образцы-цилиндры размером 15×15 мм при удельном давлении 55,2 МПа. Далее образцы подвергались обжигу при температурах от 900–1200 °С. у образцов определялись предел прочности при сжатии, водопоглощение, пористость, плотность (кажущая, истинная, насыпная), усадка.

Свойства образцов полученного кек полировки приведена в табл. 8:

Таблица 8 – Свойства образцов кек полировки после обжига

t, °С	У _d , мм	В, %	П, %	ρ, г/см ³	σ _{сж} , МПа
900	0,9	26,4	40,8	1,55	6
950	1,1	25,0	38,3	1,53	12
1000	5,3	19,8	32,6	1,67	34
1050	9,9	7,0	14,4	2,05	57
1100	11,4	9,0	20,7	1,93	65
1150	5,9	26,4	34,1	1,29	72
1200	1,1	11,1	17,3	1,31	47

На графике приведена зависимость водопоглощения кек полировки от температуры обжига (рис.13) .

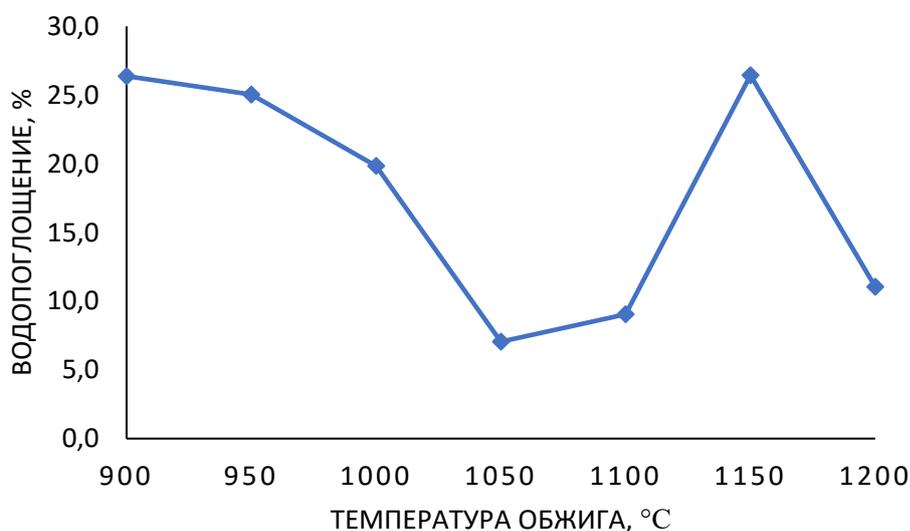


Рисунок 13 – График зависимости водопоглощения кек полировки от температуры обжига образцов

Водопоглощение образцов на основе кека полировки уменьшается с 26,4 до 11,1 % при обжиге в интервале температур от 900 до 1200 °C. При обжиге материалов в интервале температур от 900 до 950 °C водопоглощение снижается незначительно с 26,4 до 25 %. В интервале температур от 950 до 1050 °C наблюдается значительное уменьшение водопоглощения с 25 до 7,0 %. При обжиге при температурах от 1050 до 1100 °C наблюдается незначительное увеличение водопоглощения с 7,0 до 9,0 %. При дальнейшем увеличении температуры в интервале от 1100 до 1150 °C наблюдается резкое увеличение водопоглощения с 9,0 до 26 %. При обжиге в интервале температур от 1150 до 1200 °C происходит резкое снижение водопоглощения до 11,1 %.

На графике приведена зависимость пористости кек полировки от температуры обжига (рис.14) .

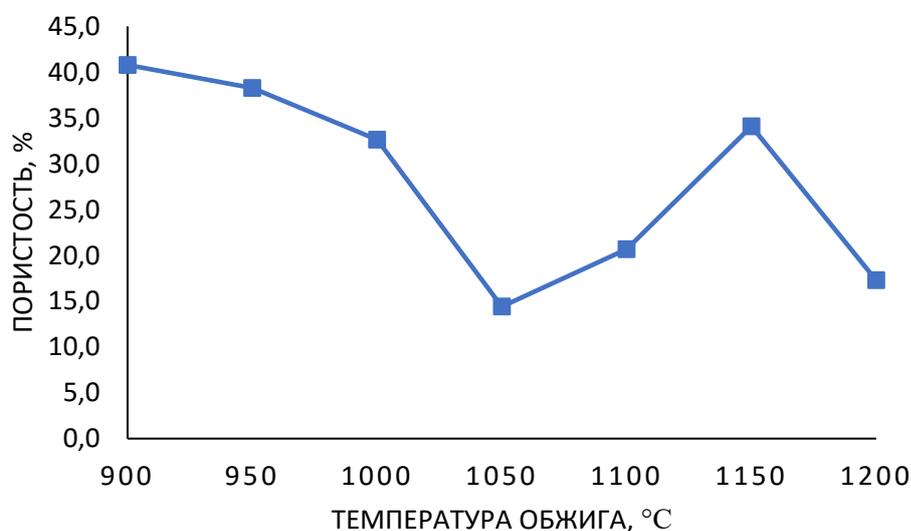


Рисунок 14 – График зависимости пористости кек полировки от температуры обжига образцов

Пористость образцов на основе кека полировки уменьшается с 40,8 до 17,3 % при обжиге в интервале температур от 900 до 1200 °С. При обжиге материалов в интервале температур от 900 до 950 °С пористость снижается незначительно с 40,8 до 38,3 %. В интервале температур от 950 до 1050 °С наблюдается значительное снижение пористости с 38,3 до 14,4 %. При обжиге при температурах от 1050 до 1150 °С наблюдается резкое увеличение пористости с 14,4 до 34,1 %. При дальнейшем увеличении температуры до 1200 °С происходит резкое снижение пористости до 17,3 %.

На графике приведена зависимость кажущейся плотности кек полировки от температуры обжига (рис.15) .

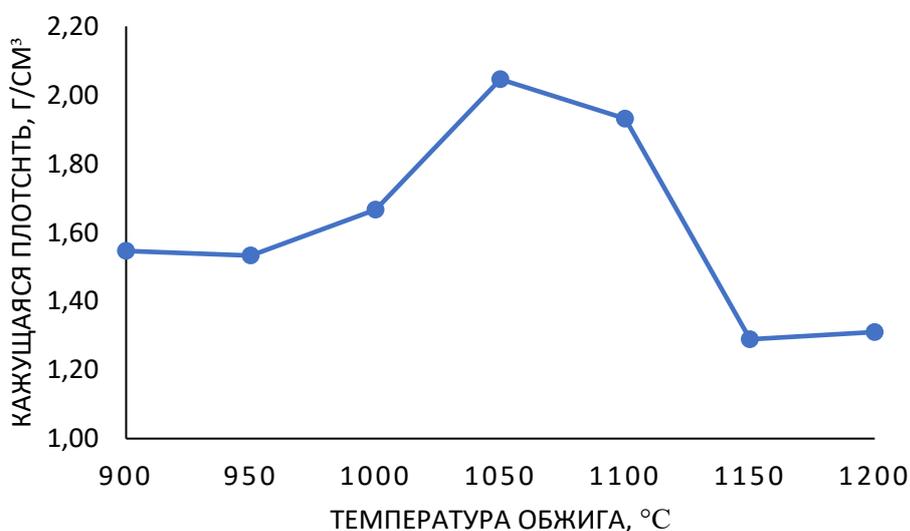


Рисунок 15 – График зависимости кажущейся плотности кек полировки от температуры обжига образцов

Кажущаяся плотность незначительно увеличивается при обжиге в интервале температур 900–1000 °С с 1,55 до 1,67 г/см³. При обжиге в интервале температур 1000–1050 °С наблюдается резкое увеличение кажущейся плотности с 1,67 до 2,05 г/см³. При дальнейшем увеличении температур в интервале 1050–1100 °С кажущаяся плотность незначительно уменьшается с 2,05 до 1,93 г/см³. При обжиге в интервале температур 1100–1150 °С наблюдается резкое снижение кажущейся плотности с 1,93 до 1,29 г/см³. При обжиге в интервале температур 1150–1200 °С наблюдается незначительно увеличение кажущейся плотности с 1,29 до 1,31 г/см³.

На графике приведена зависимость усадки кек полировки от температуры обжига (рис.16) .

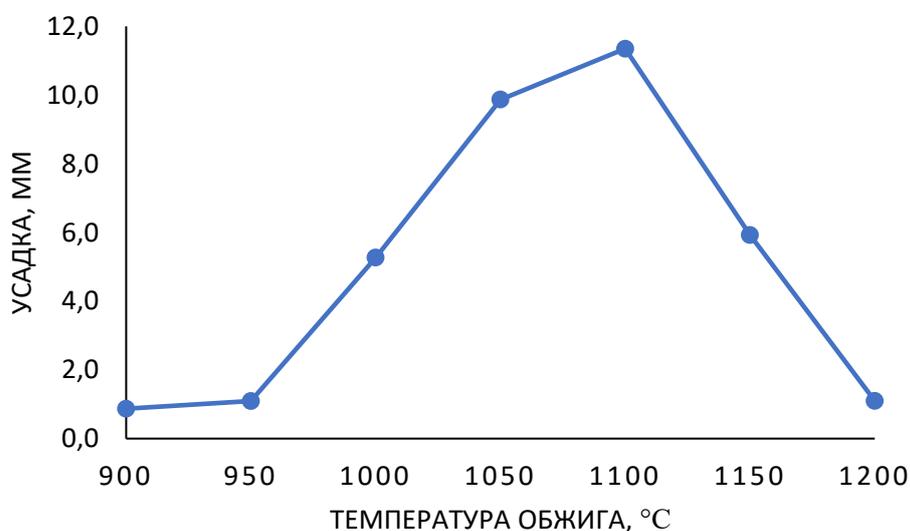


Рисунок 16 – График зависимости усадки кек полировки от температуры обжига образцов

При обжиге в интервале температур с 900 до 950 °С наблюдается незначительный рост линейных размеров образцов с 0,9 мм до 1,1 мм. Наблюдается резкое увеличение усадки при обжиге в интервале температур с 950 до 1050 °С до 9,9 мм. Незначительный рост линейных размеров наблюдается при обжиге в интервале температур с 1050 до 1100 °С с 9,9 до 11,4 мм. Резкое уменьшение усадки наблюдается при обжиге в интервале температур с 1100 до 1200 °С с 11,4 до 1,1 мм.

На графике приведена зависимость предела прочности при сжатии от температуры обжига (рис.17) .

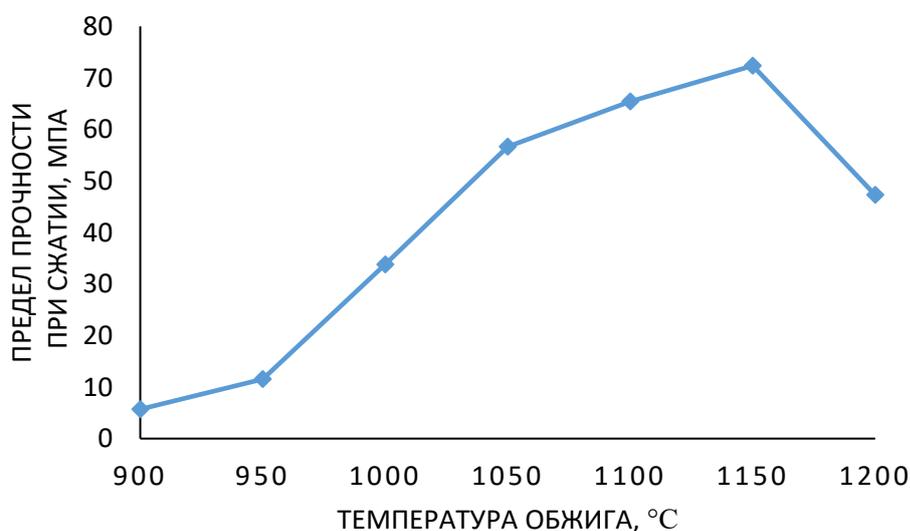


Рисунок 17 – График кек полировки зависимости предела прочности при сжатии от температуры обжига образцов

Прочность образцов при обжиге в интервале температур с 900 до 950 °C незначительно увеличивается с 6 до 12 МПа. При обжиге в интервале температур с 950 до 1050 °C приводит к резкому возрастанию прочности образцов с 12 до 57 МПа. При обжиге при температурах с 1050 до 1150 °C наблюдается линейное увеличение прочности образцов с 57 до 72 МПа. При дальнейшем увеличении температуры до 1200 °C прочность снижается до 47 МПа.

Образцы, обожженные при разной температуре (рис.18.). Образцы, обожженные в интервале температур с 900 до 1000 °С имеют белую окраску, измельченные образцы после испытания на прочность представлены в виде частиц сыпучих материалов. При температуре 1050 °С наблюдается изменение окраски в более сероватый цвет, измельченные образцы после испытания на прочность имеют игольчатую структуру частиц, что свидетельствует о появлении стеклофазы, наблюдается вспучивание материала. При дальнейшем обжиге в интервале температур с 1150 до 1200 °С образцы приобретают стекловидный блеск, что свидетельствует о достаточно большом количестве стеклофазы.

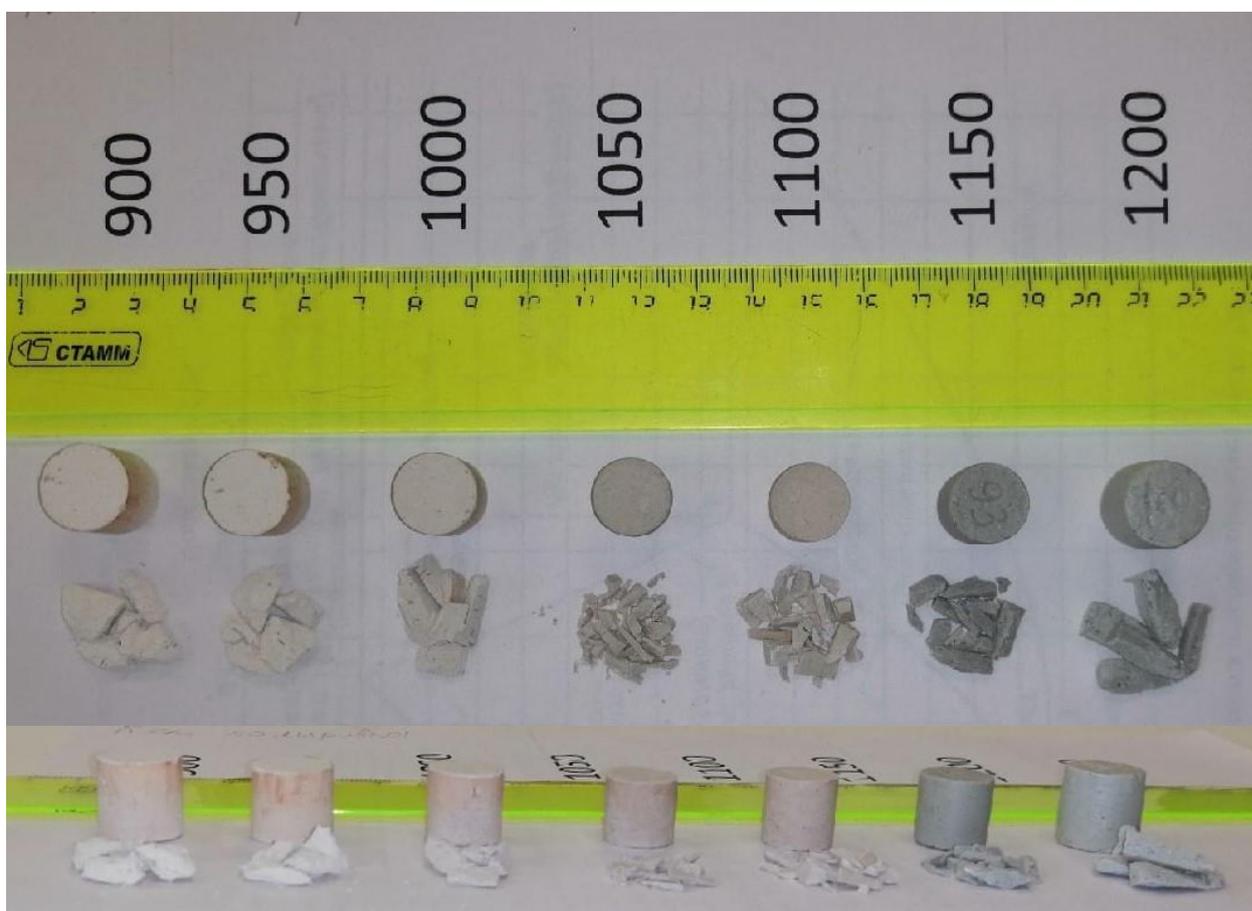


Рисунок 18 – Образцы кек полировки обожжённые при разной температуре

При обжиге при температуре 900 °С наблюдается рост линейных размеров образцов за счет разрушения структуры образующих отходы

минералов и появления аморфных фаз. Спекание продолжается при обжиге в интервале температур от 900 до 1050 °С, интенсивное спекание происходит в интервале температур от 1050 до 1150 °С (происходит интенсивное образование расплава). При этом наблюдается максимальная кажущаяся плотность 2,05 г/см³, прочность 72 МПа, низкое водопоглощение 7,0 % и пористость 14,4 %. Дальнейшее увеличение температуры обжига приводит к вспучиванию материалов за счет образования большого количества стеклофазы и увеличения объема газообразных включений.

4.4 Корундовая пыль

При дроблении плавленного электрокорунда образуется пыль, которая улавливается электрофильтрами и складывается на территории предприятия.

Такой тонкодисперсный корундовый порошок может быть использован в качестве материала для производства алюмосиликатных пропантов, т. к. содержание Al_2O_3 (> 51 %).

У полученного материала была определена истинная и насыпная плотность по ГОСТ 2211–65.

Значение определения истинной плотности корундовой пыли представлено в табл.9.

Таблица 9 - Значение истинной и насыпной плотности корундовой пыли

Значение истинной и насыпной плотности кек полировки, г/см ³	
$\rho_{нас\ ср}$	$\rho_{ист\ ср}$
1,37	3,96

4.4.1 Химический состав

Корундовая пыль представляет собой тонкодисперсный материал серого цвета.

Химический состав кема полировки представлен в табл. 10.

Таблица 10 – Химический состав сырьевых материалов корундовой пыли:

Содержание оксидов, мас. %						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	TiO ₂
0,3	93,0	0,24	0,05	0,62	0,03-0,05	5,0

4.4.2 Минеральный состав

По результатам рентгенофазового анализа минеральный состав корундовой пыли: корунд – 89,5 %, диалюминий титан – 1,2 %, 46

рутил – 0,16 %, кварц – 8,7 %. Наличие кварца объясняется натиранием в агатовой ступке во время подготовки пробы (рис.19) .

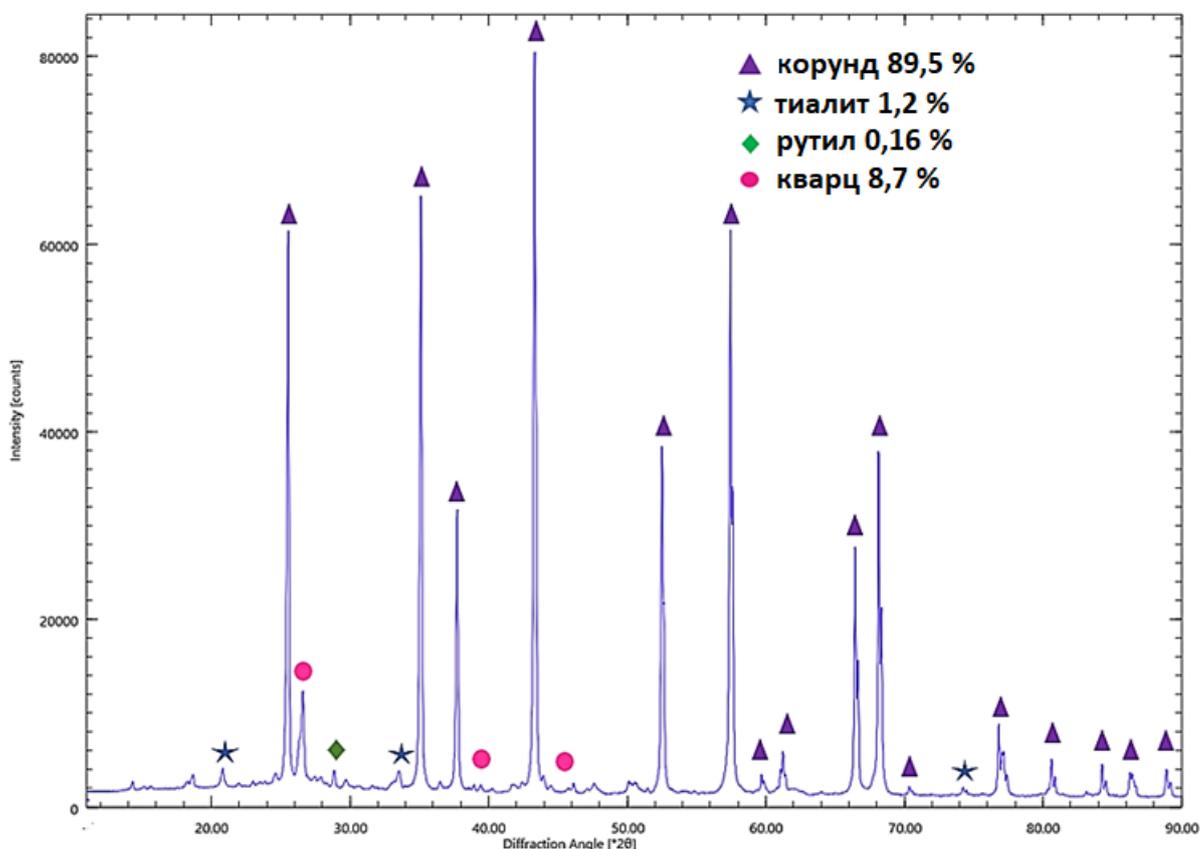


Рисунок 19 – Результаты РФА корундовой пыли

3.4.3 Гранулометрический состав

Дисперсный состав тонкодисперсного корунда представлен в табл. 11. Основными фракциями пыли являются частицы размером менее 0,16 мм и составляет более 90 %.

Таблица 11 – Дисперсный состав корундовой пыли:

Размер частиц, мкм	содержание фракции, %
> 0,5	3,07
0,5 – 0,16	4,52
0,16 – 0,063	51,45
< 0,063	40,96

4.8 Другие пути утилизации

Анализируя свойства кеков по разделам 4.2 и 4.3, можно предложить следующие пути утилизации (табл. 15) .

Остаток полировки может быть использован в качестве наполнителя для строительных смесей, в качестве наполнителя для производства кровельных материалов на основе органических связующих, в качестве наполнителя в основаниях и покрытиях дорог и аэродромов, в качестве наполнителя для производства силикатных, полимерцементных, водно-дисперсионных и масляных красок, в качестве наполнителя для производства битумных кровельных мастик и в качестве альтернативного наполнителя вместо микрокальцита.

Остаток МЗО может быть использован в качестве наполнителя для производства силикатных, полимерцементных, водно-дисперсионных и масляных красок, в качестве материала для производства кровельных материалов на основе органических связующих и в качестве наполнителя для производства битумных кровельных мастик.

В случае совместного хранения побочных продуктов, образующихся при производстве керамогранита, способы утилизации такие же, как и для остатков МЗО.

Кек полировки представляет собой тонкодисперсный материал белого цвета. Предварительно определены области их утилизации в табл. 17.

Таблица 17 - Возможные области утилизации кека полировки

Область применения	Нормативный документ
Наполнитель для строительных смесей	ГОСТ 31424–2010 Материалы строительные нерудные из отсевов дробления плотных горных пород при производстве щебня. Технические условия.
Наполнитель для производства кровельных материалов на основе органических вяжущих материалов	ГОСТ 10923–93 Рубероид. Технические условия (с Изменением № 1)
Наполнитель при устройстве оснований и покрытий автомобильных дорог и аэродромов	ГОСТ 16557–78 Порошок минеральный для асфальтобетонных смесей. Технические условия
Наполнитель для производства силикатных красок	ГОСТ 18958–73 Краски силикатные
Наполнитель для производства полимерцементных красок	ГОСТ 19279–73 Краски полимерцементные
Наполнитель для производства водно-дисперсионных красок	ГОСТ 28196–89 Краски водно-дисперсионные. Технические условия (с Изменением № 1)
Наполнитель для производства масляных красок	ГОСТ 30884–2003 Краски масляные, готовые к применению. Общие технические условия
Наполнитель для производства битумных кровельных мастик	ГОСТ 2889–80 Мастика битумная кровельная горячая. Технические условия
Альтернативный наполнитель вместо микрокальцита	ГОСТ Р 56775–2015 Микрокальцит для строительных материалов. Технические условия

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследования свойств продуктов определены следующие пути утилизации:

1. На основе отходов керамических производств (смесь кеков МЗО и полировки) и отходов производства плавленного корунда (корундовая пыль) получены алюмосиликатные пропанты. Температура спекания кеков с корундовой пылью составляет 1150 °С, при этом наблюдаются следующие показатели. Для смеси кек МЗО с корундовой пылью наблюдается максимальная кажущаяся плотность 2,33 г/см³, прочность 97 МПа, низкое водопоглощение 2,9 %. Для смеси кек полировки с корундовой пылью наблюдается максимальная кажущаяся плотность 2,43 г/см³, прочность 92 МПа, низкое водопоглощение 1,6 %.

2. На основании зернового состава, максимальный размер зерен кек полировки и кек МЗО не превышает 63 мкм, следовательно может быть использован в качестве наполнителя для производства строительных смесей, кровельных материалов на основе органических вяжущих, в основаниях и покрытиях дорог и аэродромов, для производства силикатных, полимерцементных, водно-дисперсионных и масляных красок, для производства битумных кровельных мастик, а также в качестве альтернативного наполнителя вместо микрокальцита

3. Смесь кеков МЗО и полировки может быть использована в качестве компонента в производстве пеностекла, так как при обжиге при температуре 1200 °С и выше образуется пористый вспененный материал.

4. Кроме того, кек МЗО и кек полировки можно частично вводить в состав масс для производства керамической плитки с водопоглощением более 0,5 %, т. к. эти материалы спекаются при 1150 и 1050 °С соответственно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1) Andreola F., Barbieri L., Lancellotti I. etc. Recycling of industrial wastes in ceramic manufacturing: State of art and glass case studies // *Ceram. Int.* Vol. 42. 2016. P. 13333–38. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.05.205.
- 2) Junkes J. A., Carvalho M. A., Segadães A. M. etc. Ceramic Tile Formulations from Industrial Waste // *Interceram.* Vol. 01. 2011. P. 36–41.
- 3) Kara A., Kayaci K., Küçüker A. S. etc. Use of rhyolite as a flux in porcelain stoneware production // *Industrial Ceramics.* Vol. 29. 2009. P. 1–11.
- 4) Esposito L., Tucci A., Naldi D. The reliability of polished porcelain stoneware tiles // *Journal of the European Ceramic Society.* Vol. 25. 2005. P. 1487–1498. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2004.05.030.
- 5) ГОСТ Р 33949–2016. Изделия из пеностекла для зданий и сооружений. Технические условия. - // URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200142992> (дата обращения: 22.05.2022).
- 6) ГОСТ Р 51761–2013. Пропанты алюмосиликатные. Технические требования. - // URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200103724> (дата обращения: 25.05.2022).
- 7) ГОСТ Р 57141–2016. Плиты керамические (керамогранитные). Технические условия. - // URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200140207> (дата обращения: 24.05.2022).
- 8) ГОСТ 2409–95. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. Введ. 01.01.1997. М.: Госстандарт России, 1996. 8 с.
- 9) ГОСТ 21216–2014. Сырье глинистое. Методы испытаний. Введ. 01.07.2015. М.: Изд-во стандартов, 2015. 40 с.
- 10) ГОСТ 8462–85. Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе. Введ. 01.07.85. М.: Изд-во стандартов, 1985. 7 с.

- 11) ГОСТ 2409–95. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. Введ. 01.01.1997. М.: Госстандарт России, 1996. 8 с.
- 12) Семериков И. С. «Технология строительных керамических материалов»: учебное пособие для студентов всех форм обучения по специальности / И. С. Семериков, Н. А. Михайлова, Н. Н. Башкатов. – Москва: 2008. - 255с. – ISBN 5-324-00898-1
- 13) Кащеев, И. Д. Свойства и применение огнеупоров. – М.: Теплотехник, 2004. – 352 с.