

Изобретение относится к промышленности строительных материалов, в частности, к способам получения облицовочных изделий.

Известен способ изготовления облицовочных керамических изделий [Авт.св. СССР №1424307, кл. С 04 В 32/00], при котором глину или смесь глины с жидким стеклом в количестве 2-6 мас.% смешивают с гранотсевом в количестве 8-78 мас.%, стеклобоем в количестве 15-25 мас.% и диоксидом в количестве 5-75 мас.%, полученную массу увлажняют до влажности 7-9%, формуют изделие, сушат, обжигают при 1050°C и оплавливают поверхность с помощью плазменного генератора для получения защитного слоя.

Недостатком известного способа является необходимость специальной операции и специального оборудования для получения защитного слоя, что приводит к удлинению и усложнению процесса изготовления изделий. Кроме того, необходимость обжига при температуре 1050°C увеличивает затраты энергии и повышает стоимость изготовления.

Известен способ изготовления фасадных плиток [Авт.св СССР №1592302, кл. С 04 В 33/00], при котором тугоплавкую глину в количестве 15-20 мас.%, мелкодисперсный заполнитель - сурьмяный шлак в количестве 7-15 мас.% и минеральный неорганический наполнитель - стеклобой в количестве 10-18 мас.% смешивают в течение 3-4 часов, после чего вводят щелочной электролит в количестве 0,3 мас.% и легкоплавкую глину в количестве 55-60 мас.% и перемешивают 1-1,5 часа. Полученную массу обезвоживают, сушат и формуют плитки. После этого изделия сушат при 180-200°C, наносят глазурную суспензию и сушат при 280-350°C, затем обжигают при 980-1020°C в течение 48 минут.

Недостатком известного способа является то, что состав используемый для получения керамических изделий, не позволяет получить защитный слой, так как вследствие небольшого количества электролита в сочетании с большим количеством плотной глины не обеспечивается диффузия щелочного электролита в наружный слой изделия. Поэтому для получения защитного слоя используется дополнительная операция - глазурирование, что, в свою очередь, усложняет технологический процесс получения изделий. Кроме того, изделия, изготавливаемые известным способом из указанного состава, обладают повышенным водопоглощением и усадкой, пониженной прочностью и невысокой прочностью сцепления с цементным раствором. Кроме того, наличие в составе тугоплавкой глины приводит к увеличению температуры обжига, вследствие чего повышаются энергозатраты.

В основу изобретения поставлена задача создать такой способ изготовления керамических изделий, в котором новый состав и новые режимы технологического процесса позволили бы получать изделия с защитно-декоративным слоем без применения специальных операций, а также повысить механическую прочность изделий, прочность их сцепления с цементным раствором, снизить водопоглощение и усадку.

Поставленная задача решается тем, что в способе изготовления керамических изделий, включающем смешение глины с мелкодисперсным заполнителем, минеральным неорганическим наполнителем и щелочным электролитом, формование изделий, сушку и обжиг, согласно изобретению в качестве мелкодисперсного заполнителя используют пылеобразные отходы плавильного производства черных металлов и сплавов и/или пылеобразные отходы агломерационного производства железной руды, в качестве щелочного электролита применяют водный раствор отхода, содержащий соль щелочного металла в количестве 15-28 мас.% и/или водный раствор отхода, содержащий гидроксид щелочного металла в количестве 15-28 мас. %, а в качестве минерального неорганического наполнителя - отработанную формовочную землю и/или гранотсев фракции 0,1-0,35 мм, и/или металлургический шлак с основностью 0,8-3,0 фракции 0,063-0,315 мм при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Глина	43,4-58,8
Пылеобразные отходы плавильного производства черных металлов и сплавов и/или пылеобразные отходы агломерационного производства железной руды	8,8-15,2
Водный раствор отхода, содержащий соль щелочного металла в количестве 15-28 мас.% и/или водный раствор отхода, содержащий гидроксид щелочного металла в количестве 15-28 мас.%	20,5-23,9
Отработанная формовочная земля и/или гранотсев фракции 0,1-0,35 мм, и/или металлургический шлак с основностью 0,8-3,0 фракции 0,063-0,315 мм	11,9-17,5,

причем минеральный неорганический наполнитель вводят после смешения глины с мелкодисперсным

заполнителем и щелочным электролитом, сушку изделий ведут при 80-120°C, при этом в процессе сушки осуществляют изотермическую выдержку при 80-100°C продолжительностью 30-50% от всего цикла сушки, а обжиг проводят при 800-900°C.

Вводят щелочной электролит температуры 40-65°C.

Преимущество заявляемого способа заключается в следующем. Благодаря использованию в способе указанных компонентов, после их смешения образуется масса с большим количеством микропор, которые в процессе сушки отформованного изделия способствуют перемещению щелочного электролита, увлекаемого парами воды, в наружные слои изделия. Благодаря изотермической выдержке происходит равномерное распределение продиффундировавшего электролита в поверхностном слое, что позволяет исключить образование высолов, при этом в результате смешения верхних слоев керамической массы с продиффундировавшим электролитом по всей поверхности изделия образуется слой легкоплавких компонентов, которые в процессе обжига при 800-900°C образуют плотный декоративный стеклообразный слой. Благодаря защитному слою существенно снижается водопоглощение изделий. А так как стеклообразный слой образуется по всей поверхности изделий, увеличивается прочность сцепления изделий (кирпича или плитки) с раствором, например, цементным, при их укладке, что обуславливается химическим взаимодействием стеклообразного слоя с раствором.

Кроме того, при обжиге изделия в результате взаимодействия составляющих керамической массы с частью щелочного электролита образуются плавни, увеличивающие спекаемость компонентов и способствующие более прочному скреплению между собой частиц керамической массы. Благодаря этому повышается механическая прочность изделий, уменьшаются усадочные явления, снижается водопоглощение.

Способ осуществляют следующим образом.

Глину в количестве 43,4-58,8 мас.% и пылеобразные отходы плавильного производства черных металлов и сплавов или пылеобразные отходы агломерационного производства железной руды или смесь указанных пылеобразных отходов в количестве 8,8-15,2 мас.% загружают в смеситель и перемешивают в течение 1,5-2,5 часа при 18-20°C. Добавляют щелочной электролитводный раствор отхода, содержащий 15-28 мас.% соли щелочного металла или водный раствор отхода, содержащий 15-28 мас.% гидроксида щелочного металла или смесь указанных водных растворов - в количестве 20,5-23,9 мас.%, причем температура вводимого щелочного электролита должна составлять 40-65°C, и перемешивают в течение 0,5-1 часа. Затем вводят отработанную формовочную смесь или гранотсев фракции 0,1-0,35 мм или металлургический шлак основностью 0,8-3,0 фракции 0,063-0,315 мм или смесь указанных отходов в любом сочетании в количестве 11,9-17,5 мас.% и перемешивают 1,0-1,5 часа при 30-35°C. Влажность полученной керамической массы должна составлять 3,5-5%.

Из готовой массы формируют изделия, например, плитки или кирпичи, на прессе под давлением 10-15 МПа и сушат при 80-120°C в течение 0,5-15 часов (в зависимости от толщины изделия), при этом в процессе сушки осуществляют изотермическую выдержку продолжительностью 30-50% от всего цикла сушки. После этого изделие обжигают при 800-900°C в течение 0,75-28 часов (в зависимости от толщины изделия).

В случае необходимости получения изделий различных оттенков, в состав керамической массы одновременно с щелочным электролитом можно вводить минеральный неорганический краситель, например, диоксид марганца MnO_2 , оксид железа Fe_2O_3 , смесь диоксида марганца и оксида железа, оксид хрома Cr_2O_3 .

Ниже дана характеристика продуктов, используемых в заявляемом способе.

Пылеобразные отходы плавильного производства черных металлов и сплавов представляют собой продукт от красно-коричневого до темно-коричневого цвета фракции менее 0,05 мм, образуются при удалении газов от плавильных печей и содержат 55-70% Fe_2O_3 , 5-10% SiO_2 , 6-8% Al_2O_3 , 3-5% CaO , 3-5% MgO .

Пылеобразные отходы агломерационного производства железной руды представляют собой продукт от темно-красного до темно-коричневого цвета фракции менее 0,08 мм, образуются при очистке газов агломерационных машин и содержат 55-70% Fe_2O_3 , 5-10% SiO_2 , 8-10% CaO , 6-8% Al_2O_3 .

В качестве водного раствора отхода, содержащего соли, используют концентрированный отработанный раствор после очистки газовых выбросов от сероводорода или раствор некондиционного продукта производства соды, или раствор некондиционного продукта производства глинозема, или раствор некондиционного продукта производства жидкого стекла, или раствор щелочного плава производства капролактама, или смесь указанных растворов в любом сочетании.

Концентрированный отработанный раствор после очистки газов от сероводорода образуется после очистки газов гидроксидами натрия или калия, или карбонатами натрия или калия и содержат от 18 до 27 мас.% сульфида натрия Na_2S , или сульфида калия K_2S .

Некондиционный продукт производства соды содержит от 70 до 85% карбоната натрия Na_2CO_3 . Перед использованием готовят 17-36% водный раствор продукта при 40-65°C.

Некондиционный продукт производства глинозема содержит 30-40% карбоната калия K_2CO_3 и 35-45% карбоната натрия Na_2CO_3 . Перед использованием из некондиционного продукта готовят 17-38% водный раствор при 40-65°C.

Некондиционный продукт производства жидкого стекла содержит от 60 до 75% силиката натрия Na_2SiO_3 или силиката калия K_2SiO_3 . Перед использованием из продукта приготавливают 18-39% водный раствор при 40-65°C.

Щелочной плав производства капролактама содержит 80% карбоната натрия Na_2CO_3 и 20% гидроксида натрия $NaOH$. Перед использованием из щелочного плава готовят 15-28% водный раствор при 40-65°C.

В качестве водного раствора отхода, содержащего гидроксид щелочного металла используют, например, раствор некондиционного продукта производства щелочи или концентрированный отработанный раствор щелочной очистки отливок плотностью 1250-1370 kg/m^3 , или смесь указанных растворов.

Некондиционный продукт производства щелочи содержит от 30 до 50% гидроксида калия KOH или гидроксида натрия $NaOH$ и от 20 до 40% карбоната натрия Na_2CO_3 или карбоната калия K_2CO_3 . Перед

использованием из некондиционного продукта готовят 17-42% водный раствор при 40-65°C.

Концентрированный отработанный раствор щелочной очистки отливок представляет собой водный раствор, содержащий 10-20% гидроксида натрия NaOH или калия KOH и 10-15% силиката натрия Na_2SiO_3 или калия K_2SiO_3 .

Отработанная формовочная земля представляет собой отход литейного производства, образующийся после разлива жидкого металла в песчаноглинистые формы. Продукт представляет собой фракцию песка размером 0,15-0,21мм и содержит 93-94% SiO_2 , 2-4% Al_2O_3 и 1-2% коксообразных частиц.

Гранотсев представляет собой отход производства гранитного щебня фракций 10-25мм и 25-40 мм. В заявляемом способе используют гранотсев фракции 0,1-0,35 мм.

Металлургический шлак представляет собой отход, образующийся в процессе выплавки черных металлов и сплавов в электродуговых, индукционных и мартеновских (емкостью 30-450 тонн) печах. Продукт содержит 16-30% SiO_2 , 36-55% CaO, 4-10% FeO, 2-11% Al_2O_3 , 1-2,5% Fe_2O_3 , 1-3% MnO.

Примеры составов керамических масс, используемых в заявляемом и известном способах, приведены в табл.1.

В табл.2 приведены параметры приготовления керамических масс.

Из составов 1, 3, 5, 7 изготавливали кирпичи размером 65x120x250 мм, а из составов 2, 4, 6, 8, 9 - плитки размером 6x150x150 мм.

Параметры изготовления изделий приведены в табл.3.

Полученные изделия исследовали на образование защитного слоя и подвергали испытаниям на водопоглощение, прочность на сжатие, прочность сцепления с цементным раствором, усадку.

Результаты испытаний приведены в табл. 4.

Исследования показали, что все образцы изделий, полученные заявляемым способом, имели защитно-декоративный слой по всей наружной поверхности. В образце-прототипе образование такого слоя не наблюдалось. При этом, как видно из результатов испытаний, у изделий, изготовленных предлагаемым способом, улучшились эксплуатационные характеристики: по сравнению с изделием-прототипом водопоглощение снизилось в 1,2-1,5 раза, усадочные явления уменьшились в 1,1-1,2 раза, повысились предел прочности в 1,05-1,2 раза и прочность сцепления с цементным раствором в 1,3-2 раза.

Таблица 2

Показатели процесса приготовления керамических масс	Значение показателя								
	Номер образца								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9 (прототип)
1. Смешение глины с мелкодисперсным заполнителем									
время, час	1,5	1,75	1,75	2,0	1,5	1,75	2,25	2,5	-
температура, °C	20	20	20	20	20	20	20	20	-
2. Смешение массы с щелочным электролитом									
время, час	0,5	0,75	0,5	0,75	0,75	0,75	1,0	1,0	-
температура, °C	40	45	50	50	60	45	60	65	-
3. Смешение массы с минеральным неорганическим наполнителем									
время, час	1,0	1,25	1,25	1,5	1,25	1,25	1,5	1,5	-
температура, °C	30	30	30	30	35	30	35	35	-
4. Смешение тугоплавкой глины с мелкодисперсным заполнителем и минеральным неорганическим наполнителем									
время, час	-	-	-	-	-	-	-	-	4,0
температура, °C	-	-	-	-	-	-	-	-	20
5. Смешение массы с легкоплавкой глиной и щелочным электролитом									
время, час	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5
температура, °C	-	-	-	-	-	-	-	-	20
6. Влажность, %	5	4,8	4,6	4,3	4,5	3,9	3,5	3,5	4,0

Таблица 3

Показатели процесса приготовления изделий	Значение показателя								
	Номер образца								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9 (прототип)
1. Формование на прессе под давлением, МПа	15	15	15	15	15	15	15	15	9
2. Сушка изделий: первая стадия									
время, час	4,0	0,2	7,0	0,15	4,0	0,2	3,5	0,25	0,13
температура, °C	80	90	90	95	100	90	85	100	200
изотермическая выдержка									
время, час	6,0	0,35	4,5	0,25	4,8	0,4	7,5	0,5	-
температура, °C	80	90	90	95	100	90	85	100	-
завершающая стадия сушки									
время, час	2,0	0,2	3,5	0,1	3,2	0,15	4,0	0,25	0,13
температура, °C	100	110	110	115	120	110	100	120	350
3. Обжиг									
время, час	20,0	0,75	28,0	1,0	20,0	0,75	24,0	1,0	0,8
температура, °C	900	900	800	875	900	875	850	800	990

Таблица 4

Наименование показателей	Значение показателей								
	Номер образца								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Образование декоративного слоя без глазурирования	есть	есть	есть	есть	есть	есть	есть	есть	нет
Водопоглощение, %	4,0	3,9	3,7	3,7	4,1	3,7	4,2	3,5	5,2
Общая усадка, %	3,0	2,9	2,8	2,7	2,8	2,8	2,9	2,7	3,2
Предел прочности на сжатие, МПа	16,7	17,0	16,9	17,5	16,2	18,0	15,9	18,4	15,2
Прочность сцепления с цементным раствором, МПа	10,4	7,9	11,3	8,4	12,7	8,8	12,0	9,0	8,3