

5. А.с.1167168 СССР, МКИ С 04 В 33/04. Способ подготовки массы для строительной керамики /Е.Я. Виноградов, В.П. Скрипник, С.Н. Вайнберг, А.И. Бердников (СССР). –№3655204/29-33; Заявл.23.09.83; Оpubл. 15.07.85 //Изобретения в СССР и за рубежом. –1985. - №26. – С.34.
6. Выделение из местного сырья бактерий, способных к разложению силикатов / Р.М. Маркевич, Е.М. Дятлова, Е.С. Какошко, М.В. Крепская // Труды Белорусского государственного технологического университета / Серия III. Химия и технология органических веществ. – Вып. X.. – С.25-28.
7. Лукин Е.С., Андрианов Н.Т. Технический анализ и контроль производства керамики. - М.: Стройиздат, 1986. - 272 с.

Аннотация

Исследовано влияние силикатных бактерий *Bacillus mucilaginous* на технологические свойства глин Республики Беларусь различного минерального состава. Установлено, что биологическая обработка глин способствует повышению их пластических свойств, прочности образцов из этих глин в воздушно-сухом и обожженном состоянии, а также увеличению содержания тонкодисперсных частиц. В результате сокращается цикл сушки полуфабрикатов, снижается процент брака, активизируется процесс спекания и снижается температура обжига изделий, что обеспечивает экономию топливно-энергетических ресурсов, а также позволяет повысить механическую прочность полуфабриката и готового изделия.

Summary

They have examined influence of silica bacterium *Bacillus mucilaginous* on Byelorussian clay's technological properties of different mineral composition to found out, that biological processing of clays increases their plastic properties, durability of dry and fired samples and increases containing of fine-grained particles. As a result one can limit cycle of product drying, decrease percentage of drying defect, activate castling process decrease temperature of product firing and increase products durability.

УДК 666. 295

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ФРИТТОВАННЫХ ГЛАЗУРЕЙ

И.А. Левицкий, С.А. Гайлевич, Ю.С. Радченко
Учреждение образования «Белорусский
государственный технологический университет»

Традиционные технологии, связанные с производством керамических изделий, предполагают, как правило, использование различного рода стекловидных покрытий, значительная часть сырьевых материалов для которых ввозится из ближнего и дальнего зарубежья.

В настоящее время разработан и применяется на промышленном уровне большой ассортимент глазурей – прозрачных и глушенных, тугоплавких и легкоплавких, отличающихся различной фактурой поверхности /1–3/. Используемые легкоплавкие глазури (920–1000°C) отличаются повышенным содержанием борного ангидрида, составляющего от 15 до 25 % (здесь и далее по тексту указано массовое содержание). Актуальность исследования определяется необходимостью снижения содержания соединений бора в составах керамических глазурей вследствие их повышенной дороговизны и импортности, а также других дефицитных компонентов с максимальным использованием местного минерального сырья.

Следует отметить, что V_2O_5 является неотъемлемой составляющей частью легкоплавких глазурей, так как наряду с благоприятным воздействием на варочные свойства фритт, являясь сильным плавнем, он одновременно способствует снижению ТКЛР, увеличивая термостойкость глазурных покрытий.

Целью данного исследования являлась разработка составов прозрачных и глуше-ных легкоплавких глазурей с содержанием V_2O_5 15% и менее, а также цветных глазурей с использованием природного окрашивающего сырья.

Для исследования принята натриевоборосиликатная система, которая является основой большинства применяемых легкоплавких глазурей.

Известно [4–6], что данная система характеризуется наличием фазового разделя-ния ликвационного типа. Поэтому при разработке глуше-ных стекловидных покрытий ликвационной структуры стимулировали процессы фазового разделения. При моди-фицировании составов разрабатываемых прозрачных глазурей исходили из необхо-димости введения компонентов, обладающих гомогенизирующим воздействием вслед-ствие снижения температуры метастабильной ликвации. В связи с этим вводили Al_2O_3 , проводили частичную замену Na_2O на K_2O , а также апробировали варьирование окси-дов из группы RO (SrO , CaO , ZnO , MgO).

При разработке глуше-ных глазурей ликвация – это наиболее эффективное средство получения непрозрачности покрытия при отсутствии либо минимальном содержании специальных глушителей. Это весьма актуально потому, что практических составов глуше-ных глазурей, полученных на основе ликвации, известно немного.

Таким образом для синтеза состава глазурей использовалась система $Na_2O(K_2O) - RO - V_2O_5 - Al_2O_3 - SiO_2$, в области 10–15 % V_2O_5 . Содержание Al_2O_3 варьировалось в пределах 2,5–7,5 %. Изучались высококремнеземистые составы, содержащие SiO_2 в количестве 55–75%.

По результатам проведенных исследований установлено, что экспериментальные составы при температурах синтеза 1400–1450°C достаточно технологичны, отличаются отсутствием видимых включений непровара и хорошим освещением. В изученных систе-мах имеются как прозрачные, так и опалесцирующие стекла. Наплавление опытных фритт в качестве глазурных покрытий обеспечило формирование как прозрачных, так и глуше-ных глазурей, преимущественно блестящих. Имеются также покрытия матовой и полуматовой фактуры.

Анализ результатов исследования показал, что в натриевоборосиликатных составах ликвационные процессы протекают гораздо интенсивнее, что подтверждено данными электронной микроскопии: обеспечивается больший объем капельной фазы при одинаковых температурных режимах термообработки, что является положительным фак-тором. Известно, что эффект глушения достигается за счет разделения стекловидного покрытия на две сосуществующие стеклофазы, отличающиеся показателями прелом-ления. Это приводит к сильному рассеиванию света и обеспечивает непрозрачность. Регулируя концентрацию ликвационных капель на общем фоне матрицы можно полу-чать различную степень глушения. Установлено, что характер фазового разделения в значительной степени определяется не только составом, но и температурно-временными параметрами: более высокая температура и длительное время выдержки приводят к формированию капельной ликвационной структуры, а более низкая – двух-кавказной. Оптимальными для получения блестящей фактуры поверхности при 950°C являются двухкавказная структура либо капельная с размером капель 0,2 – 0,4 мкм.

На основании проведенных исследований синтезированы покрытия, глушение кото-рых обеспечивается за счет формирования ликвационной структуры. Область глазурей оптимальных составов характеризуется содержанием составляющих, %: 7,5–10 Na_2O ; 7,5–10 $CaO+MgO$; 10–15 B_2O_3 ; 67–72 SiO_2 .

Следует отметить, что покрытие ливкационного глушения отличаются узким интервалом наплавления, в котором обеспечивается стабильность степени глушения, а также требуется более длительная продолжительность термообработки.

Для улучшения разлива и глушения покрытий проведено модифицирование оптимальных составов частичной заменой Na_2O на K_2O , а также введением модификатора глушения – ZrO_2 . Количество последнего составляло 1-4% сверх 100% ; K_2O вводился взамен Na_2O в количестве 2-3%. Это позволило стабилизировать степень глушения глазурного покрытия.

Оптимальными являются добавки 3-4 % ZrO_2 и 2 % K_2O . При температуре 900-950°C обеспечивается белизна 65-75 %, а также хорошее глушение и качественная поверхность.

Физико-химические характеристики глушеных ливкающих глазурей приведены в таблице.

Введение Al_2O_3 в опытные стекла существенно изменяет характер фазового разделения, уменьшая размеры и концентрацию ливкационных неоднородностей, вплоть до получения практически однофазной микроструктуры. По данным электронной микроскопии установлено, что с ростом содержания Al_2O_3 в стеклах натриевоборалюмосиликатной системы объемная доля капельной фазы значительно снижается вследствие уменьшения среднего радиуса ливкационных капель от 0,2-0,3 мкм до 0,1 мкм и их числа в единице объема.

При содержании Al_2O_3 в количестве 2,5 % область прозрачных стекол ограничена составами, в которых количественное соотношение $(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})/\text{B}_2\text{O}_3 < 1$. При концентрации Al_2O_3 5,0-7,5% проявляется его гомогенизирующая роль. Указанная роль оксида алюминия на процессы ливкации обусловлена образованием тетраэдрических комплексов с катионами-модификаторами типа $[\text{AlO}1/2]\text{R}^+$, которые встраиваются и упрочняют кремнекислородную сетку стекловидного покрытия [7]. Гомогенизирующая роль связана, очевидно, не только с образованием щелочеоалюминатных комплексов, но и с влиянием Al_2O_3 на кинетику ливкационного разделения вследствие повышения низко- и высокотемпературной вязкости, что особенно значимо в условиях непродолжительной термообработки.

Таблица – Физико-химические характеристики синтезированных глазурей

Наименование показателей	Значения показателей для глазурей		
	глушеных	прозрачных	цветных
Температура варки фритты, °С	1400–1450	1400–1450	1350–1430
Температурный интервал обжига покрытия, °С	920–1000	920–980	850–930
Термостойкость, °С	170–190	150–170	180–250
Белизна покрытия, %	72–76	–	–
Блеск глазури, %	62–65	65–70	35–82
Микротвердость глазури, МПа	6500–7700	6700–6870	6500–7250
Температурный коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^7 \text{K}^{-1}$	62–68	57–65	53–78
Цвет покрытия	Белый	Бесцветный	Красно-коричневый широкой гаммы тонов

При модификации прозрачных глазурей добавками оксидов группы RO установлено, что при увеличении ионного радиуса катиона-модификатора в ряду $Mg^{2+} - Zn^{2+} - Ca^{2+} - Sr^{2+}$ происходит снижение степени жидкофазного разделения, что проявляется в уменьшении объема капельной фазы, поэтому в оптимальные составы глазурей из группы оксидов RO включены наименее дефицитные – CaO и MgO.

По результатам исследования установлена возможность синтеза фритт, сохраняющих однофазность глазурного покрытия при термообработке в высококремнеземистой области системы $Na_2O(K_2O) - CaO(MgO) - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ при содержании B_2O_3 15 % и менее.

Разработанные глазури достаточно легкоплавки, выработочная вязкость не отразилась на качестве поверхности.

Физико-химические характеристики прозрачной глазури приведены в таблице.

Таким образом, в результате выполненного исследования разработаны составы глушеных и прозрачных глазурных покрытий, отличающихся пониженным содержанием борного ангидрида, что является эффективным в плане ресурсосбережения.

Снижение содержания B_2O_3 в составах глазурей привело к повышению микротвердости вследствие нахождения части ионов бора в четверной координации, которая способствует упрочнению и стабилизации стеклообразного состояния покрытия, улучшая ряд физико-химических свойств.

Параллельное увеличение содержания SiO_2 – оксида, обладающего высокой степенью ковалентности связи, повышает прочность структуры стекла и глазурного покрытия. В составах синтезированных глазурей SiO_2 вводится в состав глазурей кварцевым песком, что создает экономию привозных ресурсов при сохранении требуемого комплекса свойств покрытия.

В качестве местного сырья используется также доломит и обогащенный мел.

Для обеспечения стабильности белизны и заглушенности ликвационных покрытий необходимо введение небольших добавок глушителя. В синтезированных глазурях доля глушителя в 1,5 – 2 раза ниже, чем в обычно используемых глушеных составах, что способствует значительной его экономии.

В производстве глазурованных керамических изделий (облицовочной плитки, майоликовых изделий, изразцов) по-прежнему актуальным остается создание низкотемпературных термостойких цветных глазурных покрытий, обладающих одновременно высокими показателями технико-эксплуатационных и художественно-декоративных характеристик. Традиционная для белорусской керамики коричневая цветовая гамма существующих глазурей достигается окрашиванием прозрачных составов дорогостоящими импортируемыми железосодержащими красителями и жаростойкими керамическими пигментами.

Согласно выполненному комплексу исследований установлено, что перспективным является получение цветных беспигментных глазурей на основе железосодержащего минерального сырья РБ, что позволяет не только расширить сырьевую базу, но и способствует комплексному использованию природных сырьевых ресурсов. К такому виду сырья относятся магматические горные породы - метадиабазы (Микашевичский карьер строительного камня) [8, 9], характеризующиеся, повышенным содержанием красящих оксидов железа и наличием оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, что и обуславливает возможность создания на их основе покрытий широкой цветовой гаммы и позволяет снизить энергетические затраты за счет снижения температур фриттования и наплавления покрытий.

Для повышения химической стойкости глазурей в их состав вводится кварцевый песок Гомельского горно-обогатительного комбината в количестве 15-30%. Кроме того используется мел обогащенный Березовского месторождения (5-10%), а в качестве химикатов – сода кальцинированная и борная кислота. В составе синтезируемых глазурей количество метадиабазов изменяется от 55 до 70%. Фактура синтезированных

покрытий изменяется от блестящей до полуматовой и матовой преимущественно красно-коричневой цветовой гаммы.

Формирование качественных цветных глазурных покрытий происходит при температуре 850-900°C. Согласно РФА основными кристаллическими фазами в глазурях являются гематит, диопсид, натриево-магниевый силикат и милилит, интенсивное образование которых происходит в стекольных шихтах, что позволяет сделать вывод о наличии генетической связи между структурными превращениями в стекольной шихте, стеклах и глазурях на их основе. Образовавшиеся в процессе силикатообразования кристаллические фазы продолжают существовать в виде структурных группировок с сохранением ближнего порядка в расплаве и стекле, что создает условия для быстрого зарождения кристаллических центров указанных фаз в процессе обжига покрытий и снижает температуру их формирования, что, в свою очередь, снижает температуру наплавления глазурного покрытия [10].

Полученные результаты исследований показали, что формирование качественных цветных глазурных покрытий, характеристики которых приведены в таблице, происходит при снижении температур фриттования на 50-80°C и наплавления на 30-50°C, по сравнению с промышленными аналогами, что обеспечивает снижение себестоимости продукции за счет экономии материальных и топливно-энергетических ресурсов.

Снижение температура фриттования при синтезе данных глазурей обусловлено тем, что часть оксидов железа, точнее Fe_2O_3 , представлена в синтезированных стеклах как стеклообразователь и входит в их структуру в виде тетраэдров $[FeO_4]$, а так как сила связи Fe-O меньше, чем Si-O, процессы стеклообразования в железосодержащих составах идут при более низких температурах. Кроме того, большая часть железа, особенно в двухвалентной форме, является модификатором и оказывает разжижающее действие на расплав стекла, т.е. выполняет роль плавня. Как известно, температура варки фритты определяется в значительной мере характером и степенью завершенности процессов силикато- и стеклообразования в стекольной шихте. Исходя из вышесказанного представляет интерес исследование протекания данных процессов при использовании в составе шихты метадиабазов, при этом большое значение имеет научное обоснование и прогнозирование хода протекания процессов с помощью методов химической термодинамики. С целью установления особенностей протекания процессов силикато- и стеклообразования с использованием метадиабазов проведены параллельные исследования данных процессов в модельных шихтах (на основе оксидов и карбонатов).

Составы прозрачных глазурей внедрены в промышленное производство ОАО «Белхудожкерамика», Ивенецкого завода художественной керамики. Ликвирующие и цветные глазури прошли успешную заводскую апробацию на ОАО «Белхудожкерамика» и рекомендованы к внедрению.

Список использованных источников.

1. Стефанов С. Глазури за керамични изделия. – София: Техника, 1985. – 302 с.
2. Штейнберг Ю. Г., Тюрн Э.Ю. Стекловидные покрытия для керамики. – Л.: Стройиздат, 1989. – 193 с.
3. Show K. Ceramic glazes. – Amsterdam-Lndn.-Ney York: Elsevie Filblisching Co Lmtd, 1971.–166 p.
4. Явления ликвации в стеклах / Андреев Н.С., Мазурин О.В., Порай-Кошиц Е.А., Роскова Г.П., Филипович В.Н. – Л.: Наука, 1974. – 194 с.
5. Двухфазные стекла: структура, свойства, применения / О.В. Мазурин, Г.П. Раскова, В.И. Аверьянов, Т.В. Антропова. - Л.: Наука, 1991. – 276 с.
6. Устранение образования вторичных фаз в алюмоборосиликатных глазурях / А.П. Раман, У.Я. Седмалис, Ю.Я. Эйдук, Д.А. Краге // Неорганические стекла,

покрытия и материалы: Сб. ст. – Рига: Рижск. политех. ин-т, 1975. – Вып.1. – С. 131-140.

7. Структурная интерпретация ликвационных явлений в стеклах системы $R_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ на основе представлений об образовании щелочноалюмо-силикатных комплексов / Б.Г.Варшал, В.Ю.Гойхман, А.А.Мирских и др. // Физ. и хим. стекла. - 1981. - Т.7, № 3. – С. 297-304.
8. Комплексное исследование горных пород основного состава в качестве сырья керамической промышленности / Ю.Г.Павлюкевич, И.А.Левицкий, Н.В.Аксаментова, Ю.С.Радченко // Стекло и керамика. - 1998. - №11. -С.6-10.
9. Радченко Ю.С., Левицкий И.А. Синтез цветных глазурных покрытий на основе метадиабазов // Стекло и керамика. - 2000. - № 12. - С. 20-23.
10. Радченко Ю.С., Левицкий И.А. Процессы, протекающие при синтезе железосодержащих глазурных фритт // Стекло и керамика. - 2001. - № 8. - С.12-16.

Аннотация

Исследованы стекла алюмоборосиликатной системы с добавками оксидов-модификаторов и сниженным до 15 мас.% содержанием B_2O_3 . В области ликвирующих составов получены глушенные покрытия характеризующиеся низким (2-4 мас.%) содержанием ZrO_2 . Установлена гомогенизирующая роль Al_2O_3 в процессе получения прозрачных глазурных покрытий и обеспечен их синтез. Получены цветные бесpigментные глазури на базе минерального железосодержащего сырья.

Summary

The glasses alumina borosilicate system with the additives of oxide modifiers and reduced B_2O_3 up to 15 mas.% are investigated. Opacified covering charactering low (2 – 4 mas/%) ZrO_2 content are received in the range of liquating composition. Homogenizing role of alumina in the process of transparent glaze coverings production is established and their synthesis is supplied. Colour pigment-less glazes on the base of mineral iron-containing raw material are received.

УДК 661.833

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ БЕСХЛОРНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ ПО БЕЗОТХОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Н.И. Воробьев, О.Б. Дормешкин, В.И. Шатило
*учреждение образования «Белорусский
государственный технологический университет»*

Проблема получения водорастворимых бесхлорных комплексных удобрений в Республике Беларусь весьма актуальна, т.к. интенсивное развитие тепличного овощеводства и внедрение новых агротехнических технологий выращивания сельскохозяйственных культур предусматривает применение именно этих видов удобрений.

По данным Минсельхозпрода, в настоящее время в тепличных хозяйствах Республики Беларусь используется 7 видов комплексных и 9 видов микроудобрений. Причем, более 90 % от общего количества применяемых удобрений импортируется. Одним из таких удобрений является фосфат калия. Потребность сельского хозяйства в нем оценивается свыше 500 тонн в год. Цена одной тонны закупаемого фосфата калия со-