

2. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник / Под ред. В. П. Барзаковского. – Л.: Наука, 1972. – 448 с.
3. Балкевич В. Л. Техническая керамика. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
4. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х книгах. Книга I: Учебник для вузов. / Под ред. С. С. Коровина. – М.: МИСИС, 1996. – 376 с.

Аннотация

В статье приведены результаты исследования возможности получения керамических масс для термостойких изделий хозяйственного назначения. Выявлено оптимальное соотношение компонентов шихты, позволяющее получить изделия с высокими показателями эксплуатации в условиях термоудара. Для снижения пористости посуды предложено декорирование ее фторопластовыми антипригарными композициями.

Summary

In article presents the results of investigation of possibility of production of ceramic masses for thermal stable products of house hold assignment. The optimum relation of the batch allowing to receive products high parameters while working at thermal shock condition is revealed. It is offered to decorate ware with fluoroplastic compositions to decrease porosity.

УДК 666.11.01

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ СТЕКОЛ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ БЕЛАРУСИ

И.А. Левицкий, Л.Ф. Папко, О.А. Федорова
*учреждение образования «Белорусский
государственный технологический университет»*

В настоящее время вопрос использования отечественного сырья стекольной промышленностью весьма актуален. Важнейшим требованием, предъявляемым к стеклам промышленных составов, является снижение их стоимости. Доступность и цена – основные факторы, определяющие выбор сырьевых материалов для производства наиболее массовых видов стеклоизделий – архитектурно-строительного стекла и стекло-тары.

Даже при значительных запасах минерального сырья в России наблюдается тенденция к снижению его качества по содержанию основных компонентов и росту содержания вредных для стекловарения примесей, таких как тугоплавкие минералы, окрашивающие компоненты. Поэтому в последние годы российские исследователи по результатам проведенных работ рекомендовали к использованию в стекольной промышленности более 10 новых месторождений кварцевых песков, несколько видов различных отходов, в том числе отходов гальванических производств [1]. Развитие местных сырьевых баз позволяет достичь значительной экономии в стоимости сырья за счет снижения издержек на транспортные перевозки.

Промышленные стекла массового назначения – листовое стекло различного ассортимента, стеклоблоки, облицовочные материалы, тарное стекло – синтезируются на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. При варке стекол применяются следующее природное сырье Республики Беларусь – песок кварцевый, мел, доломит. Алюмо-и щелочесодержащее сырье является привозным.

В то же время в Беларуси имеются значительные запасы алюмосиликатного сырья, которое по своему составу, условиям залегания и добычи перспективно для использования в промышленном стеклоделии. Это магматические породы основного состава – метадиабазы, гранодиариты Микашевичского месторождения (Брестская обл.), амфиболиты Околовского месторождения (Минская обл.), осадочные породы – глауконитовые пески месторождения «Карповцы» (Гродненская обл.). Микашевичское месторождение в настоящее время разрабатывается и добываемые породы используются в строительстве, Околовское железорудное месторождение, месторождение глауконитовых песков по условиям залегания перспективны для разработки.

Магматические породы, а также глауконитовые пески представляют собой комплексное алюмосиликатное сырье, содержащее также оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, железа, марганца и титана. Содержание основных компонентов в магматических породах изменяется в следующих пределах, мас. %: SiO_2 49-55, Al_2O_3 14-17, $\text{CaO}+\text{MgO}$ 8-13, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 5-8, $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 7-12. Глауконитовый песок содержит, мас. %: SiO_2 72-78, Al_2O_3 10-12, $\text{CaO}+\text{MgO}$ 3-5, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 4-6, $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 9-10.

Для выработки практических рекомендаций по использованию новых видов минерального сырья необходимо решить ряд проблем, которые обусловлены их химическим составом. Химический состав метадиабазов, амфиболитов и глауконитовых песков представлен как оксидами, входящими в состав стекла, так и примесными компонентами – оксидами Fe_2O_3 , FeO , MnO , TiO_2 , наличие которых не предусмотрено в промышленных составах. Оксиды марганца и титана содержатся в сырье в количестве 0,02–0,1 мас. %, в то время как содержание оксидов железа составляет 7–12 мас. %. Они оказывают наибольшее влияние на свойства стекла.

В результате проведенного нами синтеза стекол промышленных составов установлена возможность использования в качестве алюмосодержащих сырьевых материалов метадиабазов, амфиболитов, глауконитовых песков взамен импортируемых полевого шпата, нефелин-сиенита и глинозема [2]. Качественные показатели стекломассы удовлетворительны, синтезированные стекла однородны. Кристаллизационная способность опытных стекол ниже, чем промышленных. Физико-химические свойства опытных стекол – плотность, водостойкость, микротвердость, прочность при сжатии и термический коэффициент линейного расширения – не уступают показателям промышленных составов.

Использование сырьевых материалов, содержащих оксиды переменной валентности, приводит к окрашиванию стекла. Цветовая гамма синтезированных стекол представлена сине-зелеными тонами, что обусловлено присутствием ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Это ограничивает возможность их применения такими видами стекол, как окрашенное тарное, прокатное, стекло для блоков. Окраска тарного стекла должна обеспечить определенные эксплуатационные свойства – защиту содержимого от воздействия ультрафиолетовых лучей. В производстве прокатного стекла и стеклоблоков актуальным является расширение их цветовой гаммы при использовании недорогостоящих красителей. Эта задача решалась нами путем регулирования окислительно-восстановительного потенциала шихты и стекломассы и использования комплексных красителей при доминирующей роли оксидов железа, вносимых с сырьевыми материалами.

Известно, что в двухвалентном шестикоординированном состоянии ион железа окрашивает стекло в синеваато-зелёный или голубой цвет, в трёхвалентном состоянии он придаёт жёлто-зелёный оттенок – более светлый при низкой координации железа и переходящий в коричневый при более высокой координации [3]. Следовательно, цветовые характеристики железосодержащих стекол определяются соотношением $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в их составе. Это соотношение может изменяться в широких пределах и зависит от ряда факторов. При постоянстве температурно-временных режимов варки стекло особенно важным фактором является окислительно-восстановительный потенциал шихты.

Содержание двух- и трёхвалентного железа в стекле можно определить аналитически, но это трудоёмкая задача, поэтому в данной работе соотношение Fe^{2+}/Fe^{3+} определялось по данным оптической спектроскопии: $Fe^{2+}/Fe^{3+}=0,133[(D_{1050}-0,036)/(D_{380}-0,036)]$, где D_{1050} - оптическая плотность при длине волны 1050 нм; D_{380} - оптическая плотность при длине волны 380 нм [4]. Отсюда следует, что изменение содержания ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} пропорционально изменению оптических плотностей, определяемых по спектральной кривой поглощения стекла, при характерной для конкретного иона длине волны – 1050 и 380 нм соответственно.

Спектры пропускания и поглощения образцов толщиной 3,75 мм снимались на спектрофотометре СФ-26 в диапазоне длин волн 350-1200 нм. Обработка данных спектральных кривых состояла в расчёте соотношения Fe^{2+}/Fe^{3+} по показателям оптической плотности, интегрального светопропускания в видимой области спектра с помощью программы "Excel", координат цветности с помощью программы "Color". В соответствии с координатами цветности по треугольнику цветности определены доминирующая длина волны и чистота цвета.

При увеличении содержания в стекле оксидов железа соотношение Fe^{2+}/Fe^{3+} увеличивается. При этом происходит смещение максимума пропускания и доминирующей длины волны в коротковолновую область спектра, закономерно снижается интегральное светопропускание.

Спектральные характеристики стёкол существенно зависят от вида применяемого железосодержащего сырьевого материала (табл.1).

Таблица 1 - Спектральные характеристики железосодержащих стёкол

№ стекла	Сырьевой материал	Fe^{2+}/Fe^{3+}	Координата цветности		$\lambda_{дом.}$ нм	Чистота цвета, %	$T_{инт.}$ %
			X	Y			
1/1	Метадиабаз	0,5	0,360	0,355	564	25	68
1/2	Глауконитовый песок	0,7	0,320	0,320	497	16	59
1/3	Амфиболит	0,6	0,315	0,359	499	16	49

Стёкла, синтезированные на основе глауконитового песка, имеют голубую окраску. Максимум пропускания лежит в области длин волн 500 нм. В ближней инфракрасной области наблюдается резкое снижение пропускания. Такая зависимость характерна для теплопоглощающих стёкол, которые содержат большой процент ионов Fe^{2+} , что подтверждается полученными нами данными по соотношению Fe^{2+}/Fe^{3+} , составляющему 0,7.

Стёкла, синтезированные на основе метадиабаза, окрашены в зелёные тона. В видимой и инфракрасной областях спектра они поглощают менее интенсивно, чем стёкла, синтезированные на основе глауконитового песка.

Стёкла, синтезированные на основе амфиболита, имеют наиболее интенсивную окраску и самое низкое пропускание в видимой области спектра. У всех полученных нами образцов наблюдается снижение пропускания в инфракрасной части спектра, что затрудняет процесс варки стекломассы. Как известно, теплопередача в последней происходит в основном за счет лучистой энергии. При увеличении поглощения в инфракрасной области спектра скорость варки снижается, возможно снижение качества стекла. Поэтому при варке окрашенных стёкол целесообразно проводить известные в технологии стекла мероприятия по интенсификации стекловарения, в частности, эффективно использование дополнительного электроподогрева [5].

С повышением окислительного потенциала шихты за счет введения натриевой селитры соотношение Fe^{2+}/Fe^{3+} в стекле снижается, при этом максимум пропускания

сдвигается в длинноволновую область спектра. Цвет стекол изменяется от синезеленых тонов к желто-зеленым. При введении в шихту сульфата натрия происходит желто-коричневое окрашивание стекол. Такое окрашивание обусловлено образованием сульфата железа и янтарного хромфора. Доминирующая длина волны при этом составляет 578-585 нм, интервальное светопропускание низкое – 26-30 %. Такое окрашивание обеспечивает надежную защиту от ультрафиолетового излучения и целесообразно его использовать для тарного стекла.

Окраска стекол комплексными красителями при наличии оксида железа в качестве одной из составляющих позволяет существенно расширить цветовую гамму стекол, синтезированных при использовании метадиабазы, глауконитового песка. Содержание оксида железа в пересчете на Fe_2O_3 в составе стекол составляет 0,5-1 мас.%. В табл. 2 приведены цветовые характеристики стекол, имеющих лучшие декоративные качества в ряду синтезированных составов.

Спектральные характеристики стекол, окрашенных комбинацией красителей $Fe_2O_3(FeO)-CuO$, зависят от окислительного потенциала шихты: с введением натриевой селитры в состав шихты меняется цветовой оттенок, доминирующая длина волны увеличивается. Светопропускание в видимой области спектра при этом практически не изменяется.

Таблица 2 - Цветовые характеристики стекол, окрашенных комбинированными красителями

№ стекла	Добавка, ее содержание, мас. %	$\lambda_{дом}$, нм	Чистота цвета, %	$T_{инт.}$ %	Цветовой тон
2/7	$CuO-1$	546	24	58	Зелено-синий темный
2/8	$CuO-1$	564	42	57	Желто-зеленый светлый
2/9	$CuO-1, K_2Cr_2O_7-0,6$	531	21	35	Синевато-зеленый
2/11	$CoO-0,01, Se-0,2$	502	10	51	Темно-бирюзовый
2/12	$CoO-0,002, Se-0,2$	587	10	52	Бронзовый
2/13	$CoO-0,005, Se-0,05$	493	11	37	Серо-сине-зеленый
2/14	$NiO-0,1, Se-0,1$	580	13	44	Шоколадный
2/21	$NiO-0,1$	566	29	42	Желто-зеленый темный
2/22	$NiO-0,1$	558	25	45	Зеленовато-желтый

Наименьшим пропусканием характеризуется стекло, окрашенное комбинацией красителей $Fe_2O_3(FeO)-CuO-K_2Cr_2O_7$, очевидно, вследствие высокой концентрации ионов с высокой поглощающей способностью.

Комбинация оксидов $Fe_2O_3(FeO)-CoO-Se$ обеспечивает получение стекол более широкой цветовой гаммы – от серо-зеленого до бронзового цвета. Существенное значение при этом имеет количественное соотношение CoO и Se . Полученные образцы имеют невысокую чистоту тона, но данное свойство не следует считать недостатком, поскольку в настоящее время на рынке пользуются спросом стекла неярких, спектрально сложных цветовых оттенков.

Апробированные комбинации красителей $Fe_2O_3(FeO)-Se$, $Fe_2O_3(FeO)-NiO$ позволяют расширить цветовую гамму опытных стекол. Прослеживается зависимость их окраски от вида применяемого сырьевого материала. Так, при добавлении в качестве красящего оксида NiO в количестве 0,2 мас. % обеспечиваются палевый, желто-зеленый темный и зелено-желтый оттенки при использовании в качестве алюмосодержащего сырья соответственно полевого шпата, метадиабазы и глауконитового песка.

Таким образом, проведенные исследования показывают возможность получения стекол разнообразных оттенков при использовании железосодержащего алюмосиликатного сырья Беларуси – метадиабазов, амфиболитов и глауконитовых песков. Эти породы являются перспективным сырьем для стекольной промышленности Беларуси.

Список используемых источников.

1. Парюшкина О.В., Мамина Н.А. Основные тенденции развития сырьевой базы стекольной отрасли // Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики: Тез.докл. Всеросс.совещания, 6-9 июня 1995 г. М., 1995. С.143-145.
2. Левицкий И.А., Папко Л.Ф., Павлюкевич Ю.Г. Использование минерального сырья Беларуси для получения окрашенных стекол // Новые технологии в химической промышленности: Матер. межд. конф., 20-22 ноября 2002 г. Минск, 2002. Ч.2.С. 115-118.
3. Семин М. А., Смирнов С. Н. Влияние разновалентных форм железа на свойства стекол системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_x\text{O}_y\text{-CaO-MgO}$ // Стекло и керамика. 1996. №9. С. 3-5.
4. Виды брака в производстве стекла / Под ред. Г. Иебсена-Марведеля и Р. Брюкнера; М.: Стройиздат, 1986. 648 с.
5. Панкова Н.А., Михайленко Н.Ю. Теория и практика промышленного стекловарения. М.: РХТУ, 2000. 102 с.

Аннотация

Показана возможность получения окрашенных стекол при использовании новых видов алюмосодержащего сырья – метадиабазов, амфиболитов и глауконитового песка. Расширение цветовой гаммы стекол обеспечивается регулированием окислительно-восстановительного потенциала шихты и введением комплексных красителей при доминирующей роли оксидов железа, вносимых с сырьевыми материалами.

Summary

The opportunity of colored glasses reception at use of new kinds of alumina containing materials – metadiabases, amphibolites, glauconitic sand is shown. The expansion of glass colour scale is supplied with redox potential regulation of batch and introduction of complex dyes at a dominant role of iron oxides imported with raw materials.

УДК 666.321

**УЛУЧШЕНИЕ КОНДИЦИОННОСТИ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ
БЕЛАРУСИ ПУТЕМ ЕГО БИОЛОГИЧЕСКОЙ
ОБРАБОТКИ**

**Е.М. Дятлова, Е.С. Какошко,
В.А. Бирюк, Р.М. Маркевич**

*учреждение образования «Белорусский
государственный технологический университет»*

В настоящее время перед предприятиями керамической отрасли, выпускающими различные виды строительных материалов (стеновые, облицовочные, кровельные и др.), стоят актуальные задачи, направленные на повышение качества выпускаемой продукции, рентабельности производства, снижение топливно-энергетических затрат. Одним из наиболее доступных способов решения указанных проблем является широ-