

масс приводит к увеличению количества жидкой фазы за короткий промежуток времени и, как следствие, деформации изделий. Введение в сырьевые композиции огнеупорной глины расширяет интервал спекшегося состояния, что позволяет контролировать процесс спекания и деформацию керамических плиток. Выявлено, что наиболее устойчивыми к деформации являются образцы плиток для внутренней облицовки стен, содержащие 35 % огнеупорной и 15 % легкоплавкой глины. При этом отмечено, что влияние массового соотношения плавня и отошающего компонента на деформацию образцов является менее выраженным по сравнению с влиянием глинистых компонентов.

Таким образом проведенные исследования позволили установить, что деформация керамических плиток зависит главным образом от шихтового состава масс. При этом в случае керамического гранита деформация определяется соотношением плавня и отошителя в сырьевых композициях, а в случае плиток для внутренней облицовки стен – соотношением огнеупорной и легкоплавкой глин.

ЛИТЕРАТУРА

1 Влияние плавней на стойкость фасадных плиток к деформации / Л. Г. Шпынова [и др.] // Стекло и керамика. – 1982. – № 7. – С. 17–19.

УДК 658.576.1:622

И. А. Левицкий, проф., д-р техн. наук
О. В. Кичкайло, науч. сотр.

А. И. Позняк, науч. сотр., канд. техн. наук
keramika@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ СТЕКЛОВИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Из всех окрашивающих оксидов, используемых в силикатном производстве, особое внимание уделяется оксидам железа. Это обусловлено тем, что применяемые сырьевые материалы и отходы производства характеризуются наличием оксидов железа в различных степенях окисления. Варьированием количественного содержания железосодержащего компонента можно придать требуемые цветовые характеристики готовым материалам и значительно снизить их себестоимость за счет исключения из состава сырьевых композиций дорогостоящих пигментов.

В настоящее время на РУП «Минский тракторный завод» (г. Минск) применяется усовершенствованная технология очистки сточных вод, в основу которой положен методом ферроферритизации,

в результате которой ежегодно образуется большое количество модифицированного осадка – продукт технический «Ферригидроксид» (ФГО). По внешнему виду он представляет собой пастообразный осадок с влажностью 60–75 %, плотностью 1200–1650 кг/м³, от черного до коричневого цвета, по химической природе – гетерополисоединение, состоящее в основном из гидроксофосфатов железа. Химический состав продукта ФГО варьируется в следующих пределах, %⁵: SiO₂ 0,3–0,6; Al₂O₃ 0,1–0,3; CaO 2,7–4,7; Fe₂O₃ 48,8–68,4; K₂O 0,01–0,03; MgO 0,9–3,4; Cr₂O₃ 4,6–5,8; Na₂O 1,4–3,4; NiO 0,03–0,05; ZnO 4,1–14,7; CuO 0,05–0,1; P₂O₅ 1,9–4,9; CO₂ 0,8–1,3; SO₂ 1,9–3,3; ппп 9,5–11,2. Анализ химического состава продукта ФГО РУП «МТЗ» показал, что он может найти применение для получения стекловидных материалов (глазурей и стекол) широкой цветовой гаммы за счет значительного содержания d-элементов, обладающих хромофорным действием.

В связи с этим целью работы является разработка составов бесpigментных цветных фриттованных глазурей для декорирования плиток внутренней облицовки стен и стекол типа марблит, а также изучение особенностей формирования покрытий с использованием железосодержащих осадков сточных вод.

Синтез фриттованных глазурей осуществлялся на основе системы SiO₂–Al₂O₃–B₂O₃–CaO–MgO–ZnO–BaO–Na₂O–K₂O. Осадки сточных вод вводились от 5 до 30 % в состав промышленной прозрачной фритты, при этом массовое содержание оксида железа во фритте колеблется от 3,0 до 15,0 %, остальные оксиды варьируются в следующих пределах, %: SiO₂ 47,98–58,75; Al₂O₃ 5,45–6,63; Cr₂O₃ 0,27–1,30; CaO 13,53–15,64; MgO 1,84–1,96; K₂O 2,07–2,54; Na₂O 0,46–0,88; ZnO 8,95–9,25; P₂O₅ 0,18–0,86; B₂O₃ 1,53–1,25; BaO 0,14–0,66.

Варка синтезированных фритт осуществлялась при 1450±20 °С с последующей грануляцией на воду. Анализ варочных и выработочных свойств силикатных расплавов исследуемых фритт показал, что синтезированные стекла характеризовались прозрачностью, окрашены в черно-зеленый цвет, кристаллизующихся стекол при выработке не обнаружено. Отмечено, что с ростом содержания железосодержащих осадков сточных вод в составе сырьевых композиций вязкость расплава уменьшалась, что обусловлено увеличением содержания общего железа во фритте, способствующего разрыхлению каркаса стекла вследствие больших размеров групп [Fe⁺³O₄] по сравнению с группами [SiO₄].

Фриттованные глазурные суспензии были приготовлены совместным мокрым помолом фритты и 5–7 % огнеупорной глины марки Веско-Гранитик. Полученная глазурь характеризовалась влажностью

⁵ Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание

38–40 %, плотностью 1420–1480 кг/м³. Глазурь в последующем наносилась на полуфабрикат керамических плиток для внутренней облицовки стен, прошедших утильный обжиг. Глазурованные образцы обжигались в электрической печи при максимальной температуре (1080±10) °С.

Глазури для плиток внутренней облицовки стен характеризовались равномерным разливом; в зависимости от содержания оксида железа цвет покрытий менялся от горчичного до темно-коричневого, блеск находился в пределах 73–81 %, микротвердость – 4300–4580 МПа.

Анализ полученных данных позволил установить четкую зависимость ТКЛР от содержания оксида железа во фритте. Так, увеличение его содержания от 3 до 15 % приводит к росту показателей данной характеристики от $6,12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $6,57 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что обусловлено высокими значениями парциального коэффициента термического линейного расширения оксида железа. Значения ТКЛР для образцов керамических плиток находятся в интервале $(68,8–71,2) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, что обеспечивает термостойкость готовых глазурованных изделий.

При исследовании процессов, происходящих при термообработке фритт, методом дифференциально-сканирующей калориметрии установлено, что рост содержания осадков сточных вод от 5 до 30 % приводит к смещению температуры эндотермического эффекта, соответствующему размягчению стекла, от 640 до 580 °С.

Экзотермический эффект с максимумом в интервале температур 890–1010 °С обусловлен, по-видимому, кристаллизацией железосодержащих фаз. Установлено, что фазовый состав покрытий определяется количеством вводимых железосодержащих осадков сточных вод. Так, при небольшом содержании шламов (5–10 %) наблюдается незначительное количество кристаллических образований красящих минералов. Повышение содержания вводимых шламов вызывает кристаллизацию гематита в качестве основной фазы.

Применение отходов металлургического производства в качестве сырьевого компонента при получении стекол позволяет одновременно решить ряд проблем: ликвидировать возрастающий дефицит сырьевых ресурсов для стекольной промышленности; осуществить экономически целесообразную утилизацию отходов; расширить ассортимент декоративных стекол, пригодных для использования в разных отраслях промышленности, в том числе в строительстве в качестве облицовочных материалов.

Кроме этого, использование продукта ФГО позволит придать новые качественные характеристики строительному стеклу, однако

требует систематического исследования их влияния на процесс стекловарения, технологические и физико-химические свойства стекол.

В связи с этим на основании химического состава продукта технического «Ферригидроксид» разработаны составы стекол для синтеза марблита, включающие, %: 7,5–20,0 продукта ФГО; 48,4–55,7 кварцевого песка; 16,2–25,5 соды кальцинированной; 11,8–14,2 доломита; 3,6–9,7 мела; 0,4–2,3 глинозема и 2,0 MnO_2 .

Варка стекол производилась в фарфоровых тиглях емкостью 0,3 л в газопламенной печи прямого нагрева. Температура варки стекол составляла 1400–1450 °С, выдержка при максимальной температуре – 1–2 ч. Готовность стекол контролировалась по качеству вытянутой стеклянной нити. Выработка стекла осуществлялась на металлическую плиту и специальные формы с последующим отжигом образцов в электрической лабораторной печи при температуре 580–600 °С. Стекла отличались хорошей технологичностью и отсутствием кристаллизации при выработке, не содержали инородных включений, непровара и пузырей. Все стекла при толщине образцов 3–10 мм характеризовались черным цветом с огненно-полированной поверхностью.

На основании проведенных экспериментальных исследований по синтезу марблита на основе продукта ФГО можно сделать следующие выводы. При введении продукта ФГО содержание оксидов железа составляет около 7–13 %, что обуславливает эффект черного цвета стекла при толщине его более 3 мм. Оксиды железа в целом положительно влияют на свойства стекол: способствуют снижению вязкости, несколько повышают температурный коэффициент линейного расширения, а также увеличивают показатели химической устойчивости. Окрашивание стекла оксидами железа является наиболее распространенным. В стекле ионы железа присутствуют в двух степенях окисления (Fe^{2+} и Fe^{3+}) и различных координационных состояниях (4 или 6). В двухвалентном шестикоординированном состоянии ион железа окрашивает стекло в синевато-зеленый или голубой цвет. В трехвалентном состоянии он придает стеклу желто-зеленый оттенок.

Добавка MnO_2 в количестве 2 % создает отсутствие прозрачности тонкого скола стекол. Введение оксида щелочного металла Na_2O содой кальцинированной приводит к улучшению реологических свойств стекломассы. При этом происходит увеличение температурного коэффициента линейного расширения и снижение температуры начала размягчения, а механические свойства изменений почти не претерпевают.

Оптимальные составы окрашенных стекол марблит содержат 10–15 % продукта ФГО и обладают высокими эксплуатационными и художественно-декоративными характеристиками: температура нача-

ла размягчения составляет 595–695 °С, термический коэффициент линейного расширения находится в интервале $(73,3-89,7) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$, прочность при сжатии – 710–850 МПа, прочность при изгибе – 21–28 МПа, термостойкость – 130–140 °С, водоустойчивость – 98,4–99,1 %.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о возможности синтеза беспигментных цветных глазурных покрытий для керамических плиток внутренней облицовки стен и стекол типа марблит черного цвета при использовании в качестве окрашивающего компонента железосодержащих осадков сточных вод. Это обеспечивает утилизацию гальванических шламов при сохранении высоких показателей свойств готовой продукции.

УДК 666.942:666.015.264

М.К. Ситько, асп.

М.И. Кузьменков, проф., д-р техн. наук

kuzmenkov.bgtu@mail.ru (БГТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ НА ПРОЦЕСС ОБЖИГА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

Производство портландцемента является весьма энергоемким, доля тепловой энергии в себестоимости составляют около 65%. Из этого следует, что сокращение затрат на обжиг цементного клинкера является актуальной задачей.

Энергосбережение может осуществляться различными способами, одним из которых является интенсификация минералообразования на стадии обжига сырьевой смеси во вращающейся печи.

Известно, что за счет введения минерализаторов (хлоридов, сульфатов, фосфатов, нитратов и других солей) достигается снижение температуры образования клинкерного расплава [1] и вместе с этим многокомпонентная система переходит из твердофазового состояния в более реакционноспособное (Т-Ж).

Системные исследования по влиянию различных солей, прежде всего галогенидов, на процесс обжига цементного клинкера показали, что введение фторидов в количестве 2% позволяет снизить температуру обжига на 100–150 °С.

В 2013 году на ОАО «Красносельскстройматериалы» проведены испытания по увеличению производительности цементной вращающейся печи с использованием плавикового шпата. По результатам промышленных испытаний удалось увеличить производительность печи на 1,0–1,5 т/ч за счет введения 0,4–0,7% CaF_2 от массы клинкера [2].

Однако применение фторида кальция не перспективно в связи с ограниченностью запасов природного флюорита и их удаленности от