

**THE PRODUCTION OF PROTEIN-VITAMIN-MINERAL  
FODDER ADMIXTURES «SIMELIT»  
ON THE BASE OF RAPE-CAKE THAT COLZA OIL WASTAGE**

The compositions and production techniques of protein-vitamin-mineral fodder admixtures «SIMELIT» are developed. The base of «SIMELIT» is rape-cake that colza oil wastage. The use of «SIMELIT» results in daily weight gain increase and safety growth of livestock.

УДК 666.295.4:666.75

**И. А. ЛЕВИЦКИЙ, О. В. КИЧКАЙЛО, А. Н. ШИМАНСКАЯ  
РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ  
ПОЛУФРИТТОВАННЫХ ГЛАЗУРЕЙ**

*Белорусский государственный технологический университет,  
Беларусь, keramika@bstu.unibel.by*

*Приведены результаты исследований и разработки полуфриттованных цветных глазурных покрытий для декорирования плиток для полов на основе гальванических отходов с высоким содержанием оксидов железа. Полученные образцы характеризовались равномерной окраской от рыже-коричневых до темно-коричневых тонов, обусловленных количеством вводимых отходов. Установлена зависимость основных физико-химических свойств полученного материала от шихтового состава массы. Исследована взаимосвязь фазового состава полученных образцов с их цветовыми характеристиками.*

**Введение.** Целью настоящей работы является разработка составов и технологии получения ресурсосберегающих износостойких полуфриттованных цветных покрытий с использованием в качестве окрашивающих компонентов осадков сточных вод гальванического производства. Замена дорогостоящих и дефицитных пигментов на красящие оксиды, содержащиеся в отходах, делает сырые и полуфриттованные глазури более выгодными для применения их в производстве различных видов продукции.

Задача исследования состоит в проведении структурно-управляемого синтеза износостойких покрытий, обеспечивающего в процессе обжига формирование максимального количества кристаллических фаз, высокую износостойкость и требуемую фактуру.

Наличие в гальванических отходах значительного количества оксидов железа в совокупности с другими красящими оксидами –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$  – оказывает положительное влияние на процессы стеклообразования и создает предпосылки для получения глазурей широкой цветовой гаммы, преимущественно коричневых тонов. В связи с этим представляет практический интерес исследования возможности использования в качестве окрашивающего компонента при синтезе цветных глазурей железосодержащих осадков сточных вод ПО «Минский тракторный завод» (МТЗ).

Кроме того, ставилась задача введения минимального количества фритты, получение которой является энергоемким процессом из-за высокой температуры варки стеклогранулята (1480 °С), и обеспечения конкурентоспособности изготавливаемой керамической плитки.

**Экспериментальная часть.** Сырьевая композиция для получения цветных полуфриттованных глазурей включала: осадок МТЗ, доломит марки А группы 1 класса 4 ГОСТ 14050-93, специально синтезированную при выполнении данных исследований алюмоборосиликатную фритту ОРШ, технический глинозем ГК-1 ГОСТ 30998, огнеупорную глину «Гранитик-Веско» ТУ У 14.2-00282049-003, кварцевый песок ОВС-050-В ГОСТ 22551, белила цинковые марки БЦОМ ГОСТ 78222, и каолин Глуховецкий марки КС-1 ГОСТ 21286.

Шлам МТЗ образуется способом реагентной очистки с использованием ферроферригидрозоля. Технологический процесс очистки сточных вод предусматривает флокуляцию под действием полиакриамида и фильтрацию. Образующиеся в результате очистки шлама, обезвоженные на вакуум-фильтрах до влажности 65–80 %, представляют собой пастообразную тонкодисперсную массу от желто-коричневых до темно-коричневых цветов в зависимости от химического состава.

В работе использовался шлам МТЗ следующего усредненного химического состава, %:  $\text{SiO}_2$  – 0,47;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0,21;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 58,52;  $\text{CaO}$  – 3,73;  $\text{MgO}$  – 2,22;  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,02;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 2,48;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 5,22;  $\text{NiO}$  – 0,04;  $\text{CuO}$  – 0,08;  $\text{ZnO}$  – 9,44;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 3,43; ппп – 14,14 [1].

Учитывая химический состав осадков и природу реакций, положенных в основу их очистки, предполагается, что гальванические шламы представляют собой смесь гидроксидов металлов, главным образом, железа.

Очевидно, что преобладание гидроксида железа в составе дисперсной фазы осадков определяет их физико-химические свойства, хотя, судя по химическому и элементному составам гальванических шламов, системы многокомпонентны и будет иметь место фактор взаимовлияния.

Шлам МТЗ, согласно данным РФА, не содержит кристаллических фаз, присутствующие в них соединения являются аморфными. Следует отметить, что на всех рентгенограммах наблюдается значительный фон, который может также свидетельствовать о наличии высокодисперсных, плохо закристаллизованных веществ, дающих размытые рефлексy.

С целью более детального изучения процессов фазообразования, происходящих при обжиге гальванических шламов, проводилась их многопозиционная термообработка в диапазоне температур 500–1100 °С с интервалом 50 °С. С увеличением температуры обработки до 1100 °С наблюдается повышение плотности образующегося спека без формирования стекловидной фазы, что объясняется отсутствием в исследуемом интервале температур легкоплавких эвтектических смесей между оксидами железа  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и другими оксидами, входящими в состав гальванических шламов.

Исследование продуктов термообработки шламов с помощью рентгенофазового анализа позволило установить, что повышение температуры от 500 до 1100 °С приводит к увеличению интенсивности дифракционных максимумов, принадлежащих оксидным формам железа. В шламе МТЗ при 600 °С присутствуют кристаллические фазы маггемита и гематита, количество которых увеличивается при повышении температуры обработки, причем содержание  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  преобладает.

Фритта вводилась в состав сырьевой композиции с целью снижения температуры образования стекловидного расплава и улучшения качества покрытия. Синтез фритты осуществлялся в системе  $\text{R}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{RO}-\text{TiO}_2$  (где  $\text{R}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$ ;  $\text{RO}-\text{CaO}, \text{MgO}$ ) [2]. В качестве сырьевых компонентов, применяемых для варки фритты, использовались кварцевый песок ОВС-020-В ГОСТ 22551-77, борная кислота марки Б ГОСТ 18704-78, доломит марки А группы 1 класса 4 ГОСТ 14050-93, сода кальцинированная марки В ГОСТ 5100-85, поташ марки А ГОСТ 10690-73, каолин обогащенный для косметической промышленности П-2 ГОСТ 21285-75. Компоненты фритты высушивались до влажности не более 0,5% и измельчались до величины зерен до 1 мм. Варка фритты осуществлялась при температуре  $1480 \pm 20$  °С в фарфоровых тиглях в лабораторной газовой пламенной печи со скоростью подъема температуры 250 °С/ч до полного провара с последующей выработкой в воду с целью ее грануляции.

Введение доломита способствует формированию стекловидной составляющей глазури, повышению кристаллизационной способности и матовости глазурного покрытия. Количество вводимого доломита составило от 12 до 22%.

При приготовлении глазури для суспензирования частиц и повышения реологических характеристик глазурной суспензии вводится каолин в количестве 3%, а также глина огнеупорная в количестве 4%.

Глинозем\* добавляется с целью обеспечения высокой микротвердости покрытия и его количество составляет 10%.

Цинковые белила вводятся как плавень, который содействует уменьшению температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и повышение степени кристаллизации покрытия. Количество цинковых белил в исследованных покрытиях – 3%.

В качестве электролита использовался триполифосфат натрия, вводимый в количестве 0,4% сверх 100%.

Глазурный шликер готовился совместным мокрым помолом компонентов глазурной композиции в шаровой мельнице до остатка на сите № 0056 – 0,1–0,3% при соотношении материал: мелющие тела: вода, составляющим 1:1,5:1. Полученная суспензия наносилась на предварительно высушенные до влажности не более 0,5% образцы керамических плиток с помощью фильер. ТКЛР керамической основы составлял  $(70-75) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Покрытые опытными глазурями плитки подвергались обжигу в газопламенной печи поточно-конвейерной линии FMS-2500 при температуре  $1160 \pm 5$  °С в течение  $50 \pm 5$  мин в производственных условиях ОАО «Керамин» (г. Минск).

Исследование включало определение цветовых характеристик (координаты цвета, доминирующая длина волны, чистота тона, светлота), выполненное на спектрофотометре фирмы «PROSCAN» модели MC-122, цвета покрытий по 1000-цветному атласу ВНИИ им. Д. И. Менделеева, блеска на фотоэлектронном блескомере ФБ-2 с использованием в качестве эталона увиолевого стекла. ТКЛР синтезированных глазурей измерялся на электронном дилатометре DEL 402 PC фирмы «Netzsch» (Германия) в интервале температур 20–400 °С, микротвердости – на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия). Исследование рентгенофазового анализа проводилось на установке D8 ADVANCE «Bruker» (Германия). Микроструктура глазурных покрытий исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония).

Синтезированные полуфриттованные цветные покрытия обладали преимущественно коричневой цветовой гаммой различных оттенков матовой, полуматовой и блестящей фактуры. Доминирующая длина волны исследуемых глазурей составляет около 578–581 нм, что соответствует желтому цвету видимой части спектра. Чистота тона покрытий составляет 20–24%. Насыщенность окраски зависит от концентрации красящих оксидов, содержащихся в сырьевых материалах, главным образом в осадке МТЗ. Кривые спектрального отражения характеризовались широкой полосой поглощения, отсутствием четкого максимума, что характерно для коричневых цветов.

Проведенные исследования физико-химических свойств синтезированных глазурей показали, что микротвердость составляет 5403–9150 МПа, ТКЛР находится в интервале  $(58,3–71,6) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , блеск – 13–71%. При содержании отходов 15–23% цвет покрытий рыже-коричневый, увеличение их содержания обуславливает окраску до темно-коричневых тонов. В результате эксперимента все глазурные покрытия оказались стойкими к раствору № 3 по ГОСТ 27180. Термическая стойкость всех образцов составляет 125 °С. Степень износостойкости – 2–3.

Анализ данных показал, что введение в шихту доломита взамен фритты и осадка МТЗ снижает блеск глазурного покрытия. Наиболее качественные покрытия формируются при содержании доломита 18–22%. Более существенно на снижение блеска влияет уменьшение количества фритты в составе глазурной сырьевой композиции.

Анализ микротвердости синтезированных глазурей показывает, что при увеличении содержания осадка МТЗ повышается значение микротвердости. Данный факт можно объяснить формированием кристаллических фаз, твердость которых будет выше, чем у стекловидной составляющей покрытий. Кроме того, при внесении этого компонента обеспечивается рост содержания оксида кремния  $\text{SiO}_2$ , компенсирующего влияние оксидов щелочных металлов, имеющих низкие значения микротвердости.

С увеличением количества доломита микротвердость повышается, так как доломитом вводятся оксиды кальция и магния, которые увеличивают значения микротвердости. При достаточно высоком содержании эти оксиды способствуют кристаллизации.

Значения ТКЛР покрытий лежат в интервале  $(58,3-71,6) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  при значении ТКЛР керамического черепка  $(70-75) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Указанная разница в значениях ТКЛР свидетельствует о нахождении покрытия в состоянии сжатия, что обеспечивает высокие значения термостойкости.

Рентгенофазовым анализом синтезированных глазурных покрытий установлено, что фазовый состав полуфриттованных глазурных покрытий представлен анортитом, гематитом, магнетитом и маггемитом. Количество окрашивающих фаз – гематита, магнетита и маггемита закономерно увеличивается с ростом содержания в глазурном покрытии осадка МТЗ. Рациональное сочетание вышеуказанных кристаллических фаз обеспечивает высокие значения физико-механических свойств глазурных покрытий и, прежде всего, износостойкости и микротвердости.

Микроструктура глазурных покрытий представлена многочисленными, плотно прилегающими друг к другу, кристаллическими образованиями с преимущественно призматическим, изометричным и неизометричным габитулом. Размеры образований составляют от 3 до 10 мкм, более редки скопления кристаллов протяженностью 20–25 мкм. Участки, характерные для стеклофазы, практически отсутствуют. На покрытиях оптимальных составов не установлено образование кратеров, наколов и других дефектов поверхности.

**Заключение.** В процессе исследований разработаны составы масс в выбранной системе сырьевых материалов, изучены физико-химические свойства образцов изделий во взаимосвязи со структурой и фазовым составом.

В ходе проведенной исследовательской работы выбран оптимальный состав глазури, включающий, %: осадок МТЗ – 17–21, фритта – 21–25, доломит – 22–14. При постоянном суммарном количестве кварцевого песка, глинозема, огнеупорной глины, цинковых белил и каолина – 40%.

Блеск покрытия оптимального состава составляет 65%, ТКЛР –  $68,6 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , микротвердость – 7726 МПа; твердость по шкале Мооса – 7; термическая стойкость – 125 °С; химическая стойкость – стойкий к раствору № 3, износостойкость отвечает 2 степени. Исследования фазового состава и структуры глазурных покрытий опытных составов позволили установить, что основными кристаллическими фазами являются гематит, анортит, маггемит и магнетит, обеспечивающие высокие физико-механические показатели покрытий. Электронно-микроскопические снимки свидетельствуют о сильно развитой кристаллической структуре глазурей.

Проведенные испытания свидетельствуют о возможности внедрения разработанных рецептур глазурных сырьевых смесей при обеспечении требуемых эксплуатационных свойств и декоративно-эстетических характеристик

покрытий. Исследования показали реальную возможность использования осадков МТЗ для получения цветных глазурных покрытий. Это позволяет исключить из состава дорогостоящие жаростойкие пигменты, что обеспечит снижение себестоимости продукции на 30–35%. Преимуществом синтезированных составов является также отсутствие в сырьевых композициях компонентов первого и второго классов опасности.

### Литература

1. Богдан, Е. О. О возможности использования гальванических отходов в производстве архитектурно-строительной керамики // Е. О. Богдан, И. А. Левицкий // Строительная наука и техника. – 2009. – № 3. – С. 17–21.

2. Фриттованная составляющая глушеной глазури: пат. 15539 Респ. Беларусь, МПК С 03 С 8/12 (2006.01) / И. А. Левицкий, С. Е. Баранцева, А. И. Позняк, Н. В. Шульгович; БГТУ. – № а 20101442; заявл. 07.10.2010; опубл. 28.02.12 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2012. – № 1. – С. 95.

### RESOURCE-SAVING TECHNOLOGY FOR POLUFRITTOVANNYH GLAZES

Results of researches and development of partially fritt glazes for decorating floor tiles on the basis of industrial waste with high level of consist of iron oxides. The received samples were characterized by uniform painting from red-brown to dark brown tones depending on amount of the entered waste. Dependence of the basic physical and chemical properties of the received material from blend composition of masses is established. The interrelation of the phase structure of the received samples with their color characteristics is investigated.

УДК 553.492.044 (476)

Е. М. ДЯТЛОВА, Р. Ю. ПОПОВ, О. А. СЕРГИЕВИЧ, Е. А. ЛЯЩЕНКО

### ПУТИ И ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОБОГАЩЕННЫХ КАОЛИНОВ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

*Белорусский государственный технологический университет,  
Беларусь, rospopov@mail.ru*

*Приведены результаты исследования природных и обогащенных каолинов Республики Беларусь для получения керамических материалов строительного (кирпича, плиток для облицовки стен) и технического назначения (термостойких и огнеупорных материалов). Показана возможность применения отечественного сырья для производства керамики с необходимым комплексом физико-химических свойств.*

Каолин является одним из востребованных сырьевых материалов керамической промышленности. В настоящее время данная горная порода поступает на предприятия Республики Беларусь из-за рубежа (Украины). Значительное количество ее потребляется фарфоровым производством (ОАО «Керамин», ЗАО