

ром идет процесс выщелачивания металла из реагента. Для снижения концентрации никеля необходимо увеличить расход реагента.

Следует отметить, что условия практически полного извлечения железа отличаются от параметров осаждения меди и цинка, что свидетельствует о возможности выделения железосодержащего осадка из исходного раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1 Кременецкая И.П., Кoryтная О.П., Васильева Т.Н. Реагент для иммобилизации тяжелых металлов из серпентинсодержащих вскрышных пород // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение, 2008. – №4. – С. 33–40.

2 Орлов Ю.Ф., Маслов Е.И., Белкина Е.И. Растворимость гидроксидов металлов // Журнал неорганической химии, 2013. Т.58. – № 11. – С. 1458–1466.

3 Пат. 2136608 РФ, МПК⁶ С 02 F 1/62, 1/28, 1/66. Способ очистки воды открытых водоемов от закисления и ионов тяжелых металлов / Макаров В.Н., Кременецкая И.П., Васильева Т.Н., Кoryтная О.П.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер.сырья Кол. науч. центра РАН. – №98106699/25; заявл. 09.04.98; опубл. 10.09.99, Бюл № 25.

Olga Kizinievič, PhD

olga.kizinievic@vgtu.lt (Vilnius Gediminas Technical University, Vilnius, Lithuania)

GrigoryYakovlev, Dr. Prof.

(Kalashnikov Izhevsk State Technical University, Izhevsk, Russia)

Viktor Kizinievič, PhD

(Vilnius Gediminas Technical University, Vilnius, Lithuania)

CONSTRUCTION CERAMIC WITH CARBON NANOTUBES

Research deals with the possibility to improve the properties of ceramic products by utilising the modifying additive of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), mixed with carboxymethylcellulose (CMC), which has the properties of dispersant, (MWCNTs+CMC).

Mixture of the clay and sand (raw mix - M), which is used the most often in ceramics production in Lithuania, was used in the research. M consists of 60–65 % of clay and 35–40 % of sand. Chemical composition of M is: SiO₂–67.52 %, Al₂O₃–17.09 %, Fe₂O₃–6.56 %, CaO–2.14 %, MgO–1.88 %, R₂O–4.23 %, SO₃–0.58 %. Mineralogical analysis of mixture M showed the domination of chlorite, illite, quartz, feldspar, dolomite, calcite minerals. The modifying additive (MWCNTs+CMC) GraphistrengthTM CW2-45 was produced by company “Arkema“ (France). It is a masterbatch that contains high concentration MWCNTs perfectly dispersed in carboxymethylcellulose (CMC). GraphistrengthTM CW2-45 is provided in the form of pellets with the following key characteristics: aspect – black pellets; composi-

tion (in mass percent) MWCNTs 45, CMC 55 (purity>90 %). The walls of nanotubes consist of several layers. The outer diameter of MWCNTs varies in the range of 10–15 nm, length – in the range of 1–15 μm .

Composition of formation masses (% of the mass): A - mixture of the clay and sand – 100 %, B - mixture of the clay and sand 99.9955 % and Modifying additive (MWCNTs+CMC) – 0.0045 % (the amount of modifying additive used was sufficient in order to reach MWCNT amount in formation mass equal to 0.0045 % of mass). The burning of the samples (50×50×50 mm) was carried out at 1000 °C and 1050 °C temperatures, burning period lasted for 34 h by keeping at the highest burning temperature for 4 hours. Compressive strength of the ceramic body was determined according to the standard LST EN 772-1:2003, net dry density–LST EN 772-13:2003, water absorption –LST EN 772-21:2011, initial rate of water impregnation – LST EN 772-11.

It was found that the compressive strength of reference samples (formation mass A) dried at 105 °C temperature reaches 3.0–3.5 MPa. After adding the modifying additive to formation mass B, compression strength increases up to 5.5-5.7 MPa. Density values of samples of formation mass B dried at 105 °C temperature indicate that density increases from 1970 to 2000 kg/m^3 when modifying additive is added to the formation mass, i.e. by 1.5 % when compared to the density of formation mass A where this additive was not used. Microstructure investigations of formation masses A and B, dried at 105°C temperature, showed (Fig. 1 a) that after the adding of formation mass modifying additive (formation mass B, Fig. 1 b), formation mass became more dense than formation mass without this additive (formation mass A). No deep pores are seen, it looks like ceramic matrix merges. Microstructure investigations, conducted by using high resolution SEM JSM 7600F, helped us to determine the MWCNTs adhesion with clay. Fig. 1 shows that MWCNTs surface is highly covered with clay, they are perfectly ingrown into the clay (Fig. 1 c). Moreover, it was determined that MWCNTs keep the particles of dried clay's tightly together. It is evident that MWCNTs additive act as an additive bridging the micro-cracks during the drying of clay slurry.

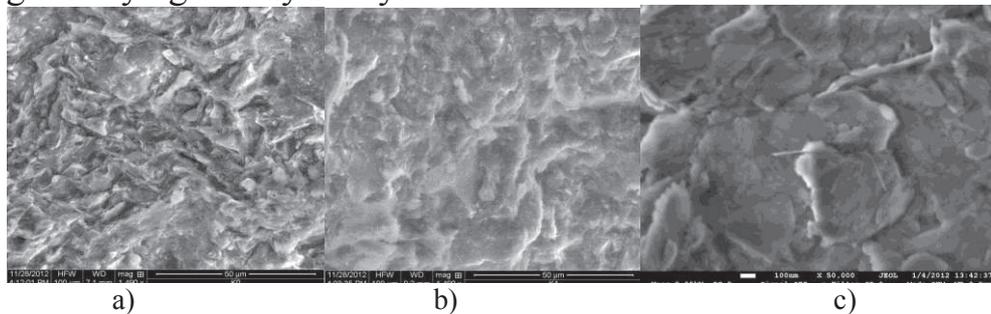


Fig. 1. SEM photos of microstructure of A and B formation masses, dried at 105 °C: a – A formation mass; b and c – B formation mass

Density of the reference sample A, burned at 1000°C and 1050°C temperature, reaches respectively 1710 kg/m³ and 1750 kg/m³, compressive strength – 25 MPa and 39 MPa, water absorption – 14.2 % and 11.6%. When modifying additive is added to the formation mass (formation mass B) and it is burned at 1000°C and 1050°C temperatures, the density and compressive strength of the ceramic bodies obtained increase. Water absorption becomes lower than the one of formation mass A where this additive was not used. Density of ceramic body B, burned at 1000°C temperature, increased up to 1790 kg/m³, i.e. by 4.5 %, compressive strength up to 37 MPa, i.e. by 32 %, water absorption decreased up to 10.9 %, i.e. by 23%. When the burning at 1050 °C temperature was carried out, density increased up to 2010 kg/m³, i.e. by 12.9 %, compressive strength increased up to 59 MPa, i.e. by 34 %, water absorption decreased up to 4.9 %, i.e. by 57 % when compared with the reference ceramic body A burned at the corresponding temperature. Results of microstructure investigations of reference ceramic body (ceramic body A) and ceramic body with modifying additive (ceramic body B) are provided in Fig.2. Microstructure's view of formation mass B burned at 1050 °C temperature, shows that the density of the microstructure of ceramic body is sufficiently large. There are not a lot of pores with spherical and oblong shape. Most of them have closed structure, and the porosity of such ceramic body is small.

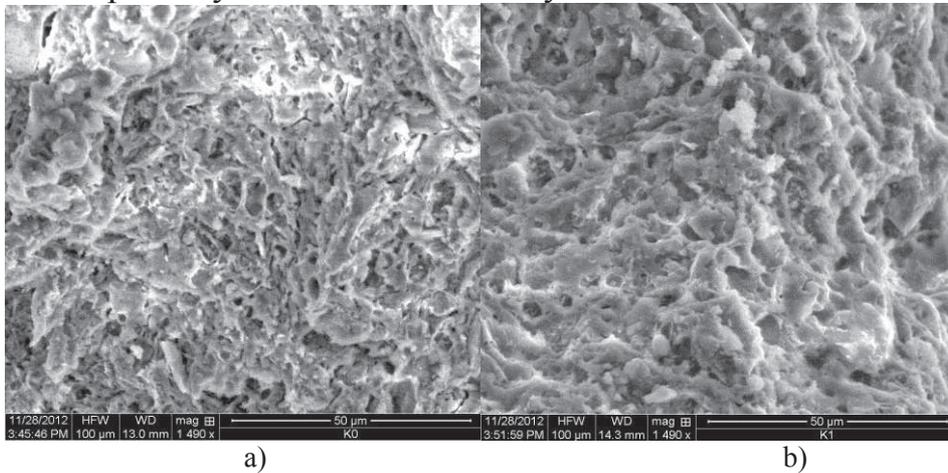
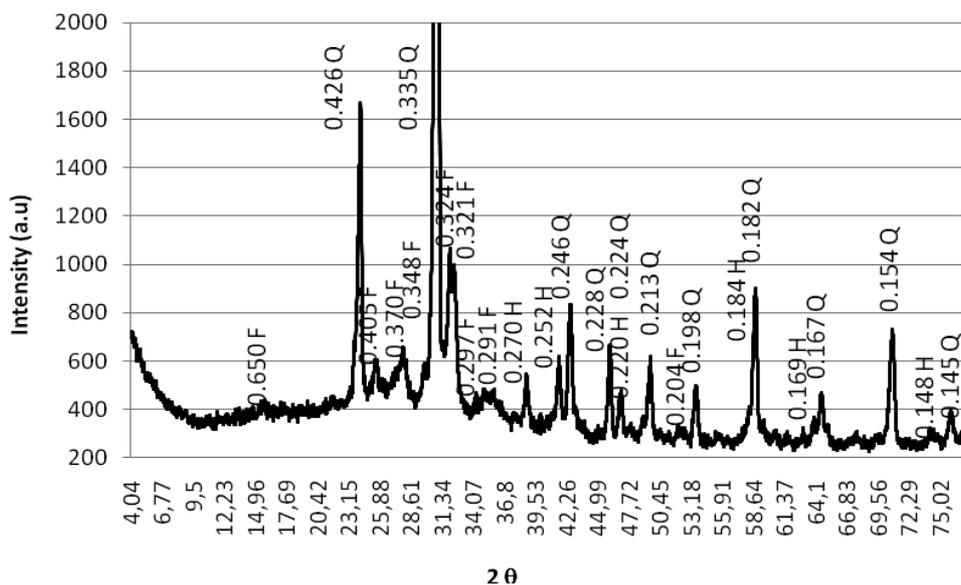


Fig. 2. SEM photos of microstructure of A and B ceramic bodies, burned at 1050 °C: a) A ceramic body; b) B ceramic body

After the implementation of X-ray analysis of ceramic bodies burned at different temperatures, it was identified that during the burning of semi-manufactures silica, hematite, anorthite, feldspar minerals are created. Those are typical minerals created during the burning of clay materials. Depending on the highest burning temperatures, intensity values of these minerals slightly differ. X-ray pattern shows that modifying additive does

not have considerable influence on mineralogical composition of ceramic bodies, because silica, hematite, feldspar minerals, same ones as in the samples without this additive, are identified in X-ray pattern (Fig.3 a).



**Fig. 3. XRD pattern of the B ceramic body, burned at 1050 °C temperature:
Q – quartz; H – hematite; A – anorthite; F – feldspar**

When, in modern production technology of ceramic construction products, the mixture of low quality clay and sand is used and modifying additive (MWCNTs+CMC) masterbatch Graphistrength™ CW2-45 is introduced into the formation mass as 2 % water dispersion (sufficient amount for MWCNTs reach 0.0045 mass. percent in the formation mass), it is possible to modify the microstructure of semimanufactures formed (dried formation masses) and improve physical and mechanical properties of the burned ceramic bodies.

УДК 666.642.3:666.3.032.4

И. А. Левицкий, проф., д-р техн. наук
А. И. Позняк, науч. сотр., канд. техн. наук
С. Е. Баранцева, ст. науч. сотр., канд. техн. наук
Е. О. Богдан, ассистент, канд. техн. наук
keramika@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАССЫ ДЛЯ МАЙОЛИКОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

В настоящее время наблюдается активное развитие сети общественного питания: появление новых кафе, ресторанов, офисных столовых и других объектов, специфика которых состоит в интенсивной эксплуатации посуды в течение длительного времени и, соответственно, частой гидротермической обработке в посудомоечных машинах.

Для объектов общественного питания со средней и высокой пропускной способностью посетителей, как правило, используются машины купольного типа или конвейерные, производительность которых составляет от 1000 до 3500 тарелок/ч. Общий принцип действия таких машин основан на подаче воды с помощью специальной мощной помпы на форсунки и ее последующем распылении на посуду. Температура воды может варьироваться от 65 до 85 °С. Время мытья посуды в машине составляет около 2–3 мин, при этом оно распределяется по следующим циклам: около 60–90 с – интенсивное мытье, 5–10 с – пауза, 15–20 с – ополаскивание. Это свидетельствует о том, что посуда, обрабатываемая в посудомоечных машинах, рассчитана на интенсивную эксплуатацию, именно поэтому она должна быть долговечной, сохранять свои технические характеристики и декоративный внешний вид.

В настоящее время в Республике Беларусь большая часть майоликовых изделий хозяйственно-бытового назначения изготавливается в ОАО «Белхудожкерамика» (г.п.Радощковичи, Минская область) на основе легкоплавкой глины месторождения «Гайдуковка» при максимальной температуре политого обжига 960–980 °С. Готовая продукция характеризуется высокой пористостью (30–32 %) и водопоглощением (17–18 %), низкими значениями механической прочности при сжатии (4–7 МПа), что не обеспечивает возможность ее обработки в посудомоечных машинах.

В связи с этим целью настоящего исследования является разработка составов масс и температурно-временных параметров их обжига для изготовления майоликовых изделий с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

В качестве компонентов керамических масс наряду с глиной месторождения «Гайдуковка» использовались суглинки месторождения «Фаниполь» (Республика Беларусь) и импортируемые из Украины глина огнеупорная Веско-Гранитик Веселовского месторождения, базальт Ровенского месторождения и каолин мокрого обогащения Просяновского месторождения. Химический состав сырьевых материалов приведен в таблице 1. Введение в состав массы огнеупорной глины обусловлено необходимостью расширения интервала спекшегося состояния; базальт, как пламень, способен интенсифицировать процесс спекания, каолин – обеспечить требуемые реологические характеристики литьевого шликера; высокая тугоплавкость суглинков предполагает снижение чувствительности изделий к усадочным и деформационным процессам. С использованием вышеуказанных компонентов разработаны 2 серии сырьевых композиций, в которых содержание

составляющих варьировалось в следующих пределах, %: глина «Гайдуковка» 65,0–85,0; базальт 5,0–20,0; суглинки 5,0–20,0 – I серия; глина «Гайдуковка» 67,5–80,0; глина Веско-Гранитик 7,5–15,0; базальт 5,0–12,5; каолин 5,0–7,5 – II серия.

Таблица 1 – Химический состав сырьевых материалов

Наименование компонентов	Содержание оксидов, % ¹								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	ппп
Глина месторождения «Гайдуковка»	53,8	12,3	5,72	0,68	2,95	3,08	9,04	0,73	11,7
Глина Веско-Гранитик	65,29	23,63	1,46	0,39	1,53	0,66	0,56	–	6,48
Суглинки месторождения «Фаниполь»	83,09	8,59	2,30	0,71	1,43	0,74	0,38	0,60	2,16
Базальт Ровенского месторождения	52,24	17,26	13,17	3,47	0,51	2,28	7,58	2,88	0,61
Каолин просяновский мокрого обогащения	46,05	39,80	0,45	–	–	0,36	–	–	13,34

Майоликовые изделия изготавливались методом шликерного литья в гипсовые формы. Проведенные комплексные исследования по изучению реологических характеристик и агрегативной устойчивости суспензий на основе разработанных составов масс позволили подобрать комбинацию электролитов, включающую 0,1 % кальцинированной соды, 0,05 % жидкого стекла и 0,05 % триполифосфата натрия, обеспечивающую текучесть шликера 8–9 с, коэффициент загустеваемости 1,5–1,55 при влажности 40–42 %. Полуфабрикаты изделий подвергались обжигу при температурах 1000, 1050, 1075 и 1100 °С с изотермической выдержкой в течение 1 ч.

При проведении исследований установлены зависимости основных характеристик майоликовых образцов от состава масс и температуры обжига, изучен фазовый состав изделий и исследована их структура.

Определено, что с увеличением содержания базальта в массах обеих серий показатели водопоглощения образцов снижаются от 21,9 до 11,2 %. Установлено, что присутствие базальта оказывает более активное влияние на свойства обожженного черепка по сравнению с суглинками и огнеупорной глиной, что объясняется наличием легкоплавких примесей в породе (вулканического стекла, анальцима, хлорофрита), снижающих температуру начала спекания сырьевых композиций.

¹ Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание

Увеличение содержания легкоплавкой глины месторождения «Гайдуковка» в составе керамических масс от 65 до 85 % приводит к повышению показателей водопоглощения образцов изделий, что обусловлено наличием примесей, оказывающих негативное влияние на процесс спекания керамических масс.

Для сырьевых композиций с одинаковым содержанием глины легкоплавкой и базальта более благоприятное влияние на показатели свойств изделий оказывает введение глины Веско-Гранитик по сравнению с суглинками. Это связано с тем, что содержание в керамических массах огнеупорной глины расширяет интервал спекшегося состояния, что позволяет контролировать параметры спекания и способствует его более полному протеканию, обеспечивая формирование плотной структуры черепка. При комбинированном использовании глины легкоплавкой и суглинков интервал спекшегося состояния составляет 30–50 °С, что приводит к резкому и неконтролируемому увеличению количества жидкой фазы за небольшой промежуток времени и, как следствие, возможной деформации изделий.

Установлено, что при температурах обжига 1000 и 1050 °С значения водопоглощения образцов изделий изменяются незначительно, поскольку в данном интервале температур базальт и суглинки являются отошающими компонентами. При температурах обжига 1075 и 1100 °С зависимость водопоглощения от температуры проявляется несколько активнее. Это связано с тем, что за счет присутствия легкоплавких примесей в сырьевых материалах интенсифицируется спекание масс. Механическая прочность образцов зависит от состава масс и температуры обжига и изменяется от 8 до 15 МПа.

Результаты рентгенофазового анализа позволили установить, что фазовый состав образцов обеих серий представлен кварцем, плагиоклазом и гематитом. При увеличении максимальной температуры обжига изделий происходит незначительное изменение количественного соотношения фаз.

Сравнительное электронно-микроскопическое исследование поверхности скола майолики, выпускаемой ОАО «Белхудожкерамика», и образцов, полученных из оптимального состава массы показало, что структура образцов, изготовленных из керамической массы производственного состава, довольно рыхлая, четко видны образования неправильной формы, хаотично распределенные в керамическом черепке. Образцы из разработанной массы характеризуются более плотной структурой. Кристаллические образования, расположенные в стекловидной и аморфизированной составляющих, отличаются уменьшенными размерами, что свидетельствует о большей степени спекания массы.

Таким образом, результаты определения физико-химических свойств образцов, изготовленных методом шликерного литья, и обжигом при температурах (1075–1100) °С позволили установить оптимальный состав керамической массы, из которой в условиях ОАО «Белхудожкерамика» изготовлена опытная партия майоликовых изделий хозяйственно-бытового назначения.

Полученные при температуре обжига (1090±10) °С глазурованные изделия характеризуются заданными значениями водопоглощения (8,5–10,0 %) и повышенными показателями механической прочности при сжатии (14–16 МПа). Майоликовая посуда прошла испытания в посудомоечной машине конвейерного типа непрерывного действия, в результате которых изделия выдержали 150 циклов интенсивной эксплуатации без механических повреждений и изменений внешнего вида.

УДК 666.295.1

И. А. Левицкий, проф., д-р техн. наук
С. Е. Баранцева, ст. науч. сотр., канд. техн. наук
А. И. Позняк, науч. сотр., канд. техн. наук
А.А. Муравьев, магистрант
keramika@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

ГЛАЗУРИ ДЛЯ МАЙОЛИКОВЫХ ИЗДЕЛИЙ, КОНТАКТИРУЮЩИХ С ПИЩЕВЫМИ СРЕДАМИ

В настоящее время выпуск майоликовых изделий в Республике Беларусь организован на предприятии ОАО «Белхудожкерамика». Ассортимент майоликовых изделий в значительной степени зависит от их декоративных и потребительских свойств, которые обеспечиваются с помощью глазурного покрытия, причем возможности керамики в этой области свойств являются довольно широкими, иногда даже уникальными.

К качеству выпускаемой керамической столовой посуды, кофейных и чайных наборов предъявляются повышенные требования, поскольку они предназначены не только для хранения и приготовления пищи, но и для массового использования на предприятиях общественного питания.

Целью настоящего исследования являлась разработка рецептурной композиции фриттованных блестящих глазурных покрытий—прозрачного и белого заглушенного. Специфика эксплуатации изделий хозяйственного назначения связана с многократной обработкой в посудомоечных машинах струями горячей воды (45–80°С) под давлением 0,03–1 МПа, а также с возможными температурными перепадами в камере машины до 40–50 °С. Помимо высоких декора-