

УДК 666.12:666.11:691.6  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ БЕЛАРУСИ  
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛА СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

И.А.ЛЕВИЦКИЙ, Л.Ф.ПАПКО,  
Ю.Г.ПАВЛЮКЕВИЧ, Ю.С.РАДЧЕНКО

Белорусский государственный технологический университет  
Минск, Беларусь

В настоящее время в стекольной промышленности Республики Беларусь наряду с местным минеральным сырьем, представленным кварцевым песком, мелом, доломитом, используются импортируемые алюмосодержащие сырьевые материалы (полевые шпаты, нефелин-сиенит). При этом наблюдается тенденция к снижению качества сырьевых материалов, уменьшению запасов разработанных месторождений. Актуальным является расширение сырьевой базы промышленного стеклоделия. Перспективными для применения по химико-минералогическому составу являются магматические и осадочные породы Беларуси - диабазы, гранодиориты, амфиболиты (Брестская обл.), глауконитовые пески (Гродненская и Брестская обл.). Содержание основных компонентов в магматических породах изменяется в следующих пределах:  $\text{SiO}_2$  49-72;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10-17;  $\text{CaO}+\text{MgO}$  8-18;  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  5-8;  $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$  3-12 мас.%. Глауконитовые пески содержат:  $\text{SiO}_2$  65-78;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  9-12;  $\text{CaO}+\text{MgO}$  3-5;  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  4-6;  $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$  8-10 мас.%. Определяющим в отношении содержания основных компонентов является минеральный состав сырья, представленный метадиабазом, диоритом, амфиболами. Использование данных видов минерального сырья ограничивает содержание в них красящих оксидов, в первую очередь оксидов железа. Однако в производстве изделий архитектурно-строительного назначения, к которым не предъявляются повышенные требования по светопропусканию, – узорчатого и армированного листового стекла, стеклоблоков, облицовочных материалов – железосодержащее минеральное сырье целесообразно применять шире. Значительный интерес данное сырье представляет для получения стекол специального назначения – легкоплавких окрашенных фритт, применяемых для получения глазурей при декорировании керамики строительного назначения.

По данным дифференциально-термического и рентгенофазового анализа использование новых видов минерального сырья интенсифицирует процессы силикатообразования при варке стекол строительного назначения, составы которых включают следующие компоненты:  $\text{SiO}_2$  70-73;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1-2,5;  $\text{CaO}+\text{MgO}$  10-14;  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  13,5-15 мас.%. Процессы стеклообразования в опытных составах завершаются до температуры 1200 °С (рентгенофазовый анализ не фиксирует наличие остаточного кварца и других тугоплавких компонентов). Однородная осветленная стекломасса

промышленного состава получена при температуре варки 1450 °С.

Содержание оксидов железа в составах опытных стекол строительного назначения составляет от 0,25 до 1,55 мас.%. Это обуславливает синю-зеленую и зеленую окраску опытных образцов. Спектральные характеристики опытных стекол определяются главным образом соотношением  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  в составе стекла. Содержание двухвалентного железа возрастает при увеличении суммарного содержания оксидов железа в стекле и соотношения  $FeO/Fe_2O_3$  в составе железосодержащих сырьевых материалов и снижается при повышении окислительного потенциала стекломассы. При использовании в качестве алюмосиликатного сырья глауконитовых песков и амфиболитов содержание  $Fe^{2+}$  составляет 35-45 мас.%, что обуславливает устойчивую окраску синих тонов при доминирующей длине волны 500 нм. Стекла строительного назначения, синтезированные на основе метадиабазов, имеют максимум пропускания в области 550-600 нм. Повышение оптической плотности стекол в ближней инфракрасной части спектра обуславливает снижение теплопрозрачности стекломассы, в связи с чем должны проводиться мероприятия по интенсификации процесса стекловарения.

Кристаллизационные свойства стекол опытных и базового промышленного составов обеспечивают безопасный интервал формования. Отмечается более выраженная кристаллизационная способность стекол, синтезированных на основе глауконитовых песков. Определенные методом дилатометрии температуры стеклования и размягчения стекол строительного назначения как базового состава, так и синтезированных на основе новых видов минерального сырья близки. Физико-химические свойства опытных стекол – плотность, водостойкость, микротвердость, прочность на сжатие, термический коэффициент линейного расширения - не уступают показателям промышленного состава.

Синтез стекольных фритт для получения цветных глазурей на основе магматического сырья (метадиабазы и амфиболиты) осуществляется в системе  $R_2O-RO-Fe_2O_3(FeO)-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  при температурах 1350-1400 °С. При выборе исходных компонентов исходили из условий максимального использования местных сырьевых материалов. Низкая температура синтеза обусловлена как вводом легкоплавких компонентов, так и протеканием процессов стеклообразования в железосодержащих составах при более низких температурах, так как большая часть ионов железа, особенно в двухвалентной форме, являются модификаторами и выполняют роль плавня. Исследованием структуры стекол установлено, что стекла имеют микронеоднородную структуру, обусловленную ликвационными явлениями. Отмечено наличие группировок с различной степенью полимеризации кремнекислородного каркаса и возможность сосуществования различных микроструктур: силикатной, обогащенной ионами  $R^+$ ; железосиликатной, обогащенной диоксидовой составляющей; кальциево-алюмосиликатной, боратной и др. Степень микронеоднородности стекла и относительные доли различных микроструктур определя-

ются, в основном, составом стекла и структурными аспектами исходного минерального сырья. Катионы железа практически не принимают участие в построении стеклообразного каркаса. В стеклах преобладают группировки  $[\text{FeO}_{6/2}]$ , выступающие как модификаторы структуры стекла, что обуславливает обособление, упорядочение и объединение железокислородных структурных комплексов и приводит к появлению на поверхности образцов при повторной термообработке сложных кристаллических образований, которые по составу отвечают твердым растворам феррошпинелей со структурой магнетита. Установлена зависимость свойств стекол как от энергетических и кристаллохимических характеристик катионов, так и от структурных особенностей строения стекол.

В зависимости от химического состава глазурные стекла имеют следующие температурные характеристики: интервал размягченного состояния - 750-950 °С; интервал плавления - 880-1000 °С. Цветовая гамма представлена желто-зелеными, зелеными и красно-коричневыми покрытиями различной фактуры - от блестящей до матовой. Формирование фактуры и цвета разработанных глазурей наряду с температурно-временными условиями термообработки определяется развитием ликвационных и кристаллизационных процессов.

Согласно данным РФА, процессы кристаллизации в исследуемых глазурях начинаются около 750 °С. С повышением температуры эти процессы интенсифицируются, и в температурном интервале 850-950 °С происходит выделение кристаллических плагиоклазовых фаз. Особенности механизма кристаллизации вызваны типом преобладающих структурных группировок, обусловленных как шихтовым составом стекол, так и процессами силикато- и стеклообразования. Выделение в глазурях диопсидоподобной фазы и олигоклаза приводит к формированию покрытий в основном матовой и полуматовой фактуры желто-зеленых оттенков. Кристаллизация гематита обеспечивает получение блестящих глазурей коричневых тонов.

Основные показатели цветных глазурей: ТКЛР  $(56-78) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ; термостойкость - 150 °С; водостойкость - более 98 %; микротвердость - 5700-6880 МПа.

Таким образом, по результатам комплексного исследования новых видов магматических и осадочных пород Республики Беларусь установлена возможность использования их в качестве сырьевых материалов в производстве окрашенных стеклоизделий, формуемых методами прессования и проката. Апробация разработанных цветных глазурей без дополнительного введения дорогостоящих пигментов и красящих оксидов в условиях ОАО "Керамин" (г. Минск) и ОАО "Белхудожкерамика" (г.п. Радошковичи) показывает реальную возможность использования при синтезе стекольных фритт железосодержащего алюмосиликатного природного сырья.