

5. Шамшуров В.М., Строкова В.В., Шамшуров А.В. Особенности кинетики полиморфизма кварца по данным высокотемпературной рентгенографии. // Кристаллогенезис и минералогия. : Сб. материалов Межд. конф. – С.-Петербург, 2001. – С. 344–345.

УДК 666.11.01

И.А. Левицкий, проф., д-р техн. наук;

Л.Ф. Папко, доц., канд. техн. наук;

Ю.Г. Павлюкевич, ст. преп., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

СТЕКЛОВИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГЛАУКОНИТОВЫХ ПЕСКОВ

Глауконитовые пески – это осадочные породы темно-зеленого цвета с высокой долей кварцевой составляющей, залегающие на небольших глубинах. В данной работе исследовались природные и обогащенные комплексным методом глауконитовые пески породы наиболее перспективных месторождений Республики Беларусь “Добруш” (Добрушский район, Гомельская область) и “Карповцы” (Волковысский район, Гродненская область).

Минералогический состав глауконитовых песков представлен кварцем при его содержании 70–93 % (здесь и далее по тексту приведено массовое содержание) и глауконитом (до 23 %). В качестве примесей присутствуют калиево-натриевые полевые шпаты (до 2 %) и глинистых минералы в виде мусковита, биотита, иллита – 3–4,5 %. После обогащения исследованные породы представлены главным образом глауконитом.

По химическому составу глауконитовые пески характеризуются содержанием оксида кремния 70,36–89,73 %, оксидов алюминия 2,72–11,15 % и железа (II,III) 3,22–9,2 %, оксидов щелочных и щелочноземельных металлов 2,9–7,12 %. При обогащении породы содержание оксидов железа повышается и составляет 21,78–25,5 %.

Согласно ситовому анализу основная доля частиц, составляющая 52,5–84,2 %, имеет крупность от 0,1 до 0,63 мм. Содержание частиц менее 0,63 мм составляет 35,2–47,2 % для пород месторождения “Карповцы”, 12,2–19,36 % – месторождения “Добруш”. Насыпная плотность глауконитовых пород в зависимости от содержания кварцевого песка находится в пределах от 1392 до 1572 кг/м³.

Наличие в составе глауконитовых песков и обогащенного глауконита красящих оксидов железа обуславливает возможность разработки на их основе стекол и стекловидных покрытий широкой цвето-

вой гаммы без дополнительного ввода красящих компонентов. При этом они служат источником кварцевого и алюмосодержащего сырья.

Фриттованные глазури синтезированы на основе стекол, содержащих, %: SiO_2 47,3–62,6; Al_2O_3 4–6,9; B_2O_3 5–20; R_2O 6,2–14; RO 2–14,5; Fe_2O_3 2,7–14,8 где R_2O – Na_2O , K_2O ; RO – CaO , MgO , BaO и ZnO . В качестве сырьевых материалов наряду с традиционными использовались природные глауконитовые пески и обогащенный глауконит месторождений “Карповцы” и “Добруш”. Термическая обработка глазурных покрытий проводилась в интервале температур 850–1050 °С с выдержкой при максимальной температуре 30 мин.

Установлено, что непрозрачность глазурей, содержащих до 4,5 % Fe_2O_3 , обеспечивается при совместном введении оксидов CaO и MgO за счет ликвационного разделения. При этом формируются покрытия светлых зеленых тонов. При содержании в стекле не менее 10 % Fe_2O_3 в температурном интервале обжига 740–800 °С происходит кристаллизация железосодержащих фаз – гематита и магнетита, что обуславливает формирование покрытий коричневых тонов.

Проведенные исследования позволили определить составы стекол, на основе которых получены цветные прозрачные и глухие стекловидные глазурные покрытия с цветовой гаммой, представленной желтовато-зелеными, зеленовато-серыми и коричневыми тонами. Микротвердость покрытий находится в пределах значений 5300–6600 МПа, термостойкость – 110–260 °С, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) $50,8\text{--}68,82 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, блеск – 54–81 %, температура наплавления – 800–1050 °С.

Глауконитовые пески апробировались в качестве алюмосиликатного сырья при синтезе стекол промышленных составов, содержащих, %: SiO_2 72,0–73,3; Al_2O_3 1,0–2,0; $\text{CaO}+\text{MgO}$ 10,0–10,5; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 13,5–15. Все сырьевые материалы, используемые для синтеза стекол, кроме соды кальцинированной, являются минеральным сырьем белорусских месторождений. Количество глауконитсодержащего сырья в составе шихты составляло от 10 до 65 %.

Показатели физико-химических свойств опытных стекол не уступают показателям промышленных составов: микротвердость составляет 5200–5350 МПа, ТКЛР $78\text{--}82 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, температура стеклования 556–563 °С, водостойкость не ниже III гидролитического класса.

Цветовая гамма синтезированных стекол представлена различными оттенками голубых, сине-зеленых и зеленых тонов. Окрашивание стекла связано с введением в состав стекол с сырьевыми материалами оксидов железа: 0,5–1,6 % и 1,0–2,0 % с глауконитовыми песками месторождения “Карповцы” и “Добруш” соответственно.

Спектральные характеристики образцов стекол толщиной 4 мм определены с помощью спектрофотометра СФ-26 в диапазоне длин волн 350–1200 нм. Они зависят от суммарного содержания оксидов железа в составе стекол и соотношения Fe^{2+}/Fe^{3+} .

При нейтральных условиях варки доминирующая длина волны в спектре пропускания стекол голубых и сине-зеленых тонов составляет 490–500 нм. Голубые и синие тона в окраске стекол обусловлены, по видимому, повышенной концентрацией структурных групп $[Fe^{2+}O_{6/2}]$. С повышением содержания оксидов железа до 2 % интегральное светопропускание стекол закономерно снижается до величин порядка 35 %. При окислительных условиях варки окраска стекол изменяется от сине-зеленых тонов к насыщенным зеленым (равновесие $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ смещается вправо). Смещение максимума пропускания в область длин волн 560 нм связано с преобладанием структурных групп $[Fe^{3+}O_{4/2}]$.

С повышением восстановительного потенциала газовой среды либо шихты пропускание в ИК-области существенно снижается, что является следствием увеличения концентрации ионов Fe^{2+} , характеризующихся высокой поглощающей способностью в области длин волн 1050–1100 нм.

Введение в состав шихт опытных стекол компонента с высоким восстановительным фактором (каменного угля) приводит к изменению механизма окрашивания: помимо ионных центров окраски возникают молекулярные центры – сульфид железа FeS и, возможно, янтарный хромофор $\{FeSO_3\}$. Это обуславливает желто-коричневые тона в окраске стекол и низкое пропускание в исследуемом спектральном диапазоне: с повышением содержания оксидов железа в составе стекол пропускание в видимой области спектра снижается до 20–25 %.

Следует отметить, что при использовании глауконитовых песков месторождения “Добруш” окраска стекол неоднородна: появляются желтые оттенки, связанные, несомненно, с образованием сульфидов железа. В отличие от глауконитовых песков месторождения “Карповцы” в химическом составе песков “Добруш” существенно выше содержание SO_3 (до 1 %).

При дополнительном введении в железосодержащие стекла красителей их цветовая гамма существенно расширяется. Так, использование комбинаций красителей $Fe_2O_3(FeO)-CoO-Se$, $Fe_2O_3(FeO)-CuO$, $Fe_2O_3(FeO)-Se$; $Fe_2O_3(FeO)-NiO$, $Fe_2O_3(FeO)-Cr_2O_3$ получены спектрально сложные цветовые тона, в частности бронзовый и коричневый различных оттенков, дымчатый, серо-зеленый. Интегральное светопропускание таких стекол составляет 48–65 %. Очень важным в от-

ношении технологии цветных стекол является переход от одного цветового оттенка к другому. Постепенное снижение содержания оксида железа за счет уменьшения количества вводимого в шихту глауконитового песка обеспечивает получение цветных стекол с хорошими декоративными показателями.

Таким образом, использование в качестве сырья природных глауконитовых песков и продуктов их обогащения обеспечивает получение беспигментных цветных глазурей и стекол для изделий архитектурно-строительного назначения.

УДК 666.646

И.А. Левицкий, проф., д-р техн. наук;

С.А. Гайлевич, доц., канд. техн. наук;

Ю.Г. Павлюкевич, ст. преп., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАССЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОБЛИЦОВОЧНЫХ ПЛИТОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЛАУКОНИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД

Одним из возможных направлений использования глауконитсодержащих пород в керамическом производстве является их применение в массах для облицовочных материалов.

В настоящее время в производстве керамических плиток для внутренней облицовки стен используются высокотемпературные массы, обжигаемые при 1130–1150 °С. В своем составе наряду с отошающими и плавнями они включают как огнеупорные и тугоплавкие, так и некоторые легкоплавкие глины. В данной работе возможность применения глауконитсодержащих пород в производстве керамических плиток для внутренней облицовки стен оценивалась путем эквивалентной замены кварцевого песка в массах, используемых на ОАО “Керамин”.

Исследования выполнялись на образцах, синтезированных на основе керамических масс, в которых проведена частичная либо полная замена кварцевого песка глауконитовой супесью либо глауконитовым песком, а также опробованы массы с обогащенным глауконитом и с композицией обогащенного глауконита и глауконитового песка. Следует отметить, что параллельно исследовался состав, используемый на ОАО “Керамин”, приготовленный как в лабораторных так и в производственных условиях.

Массы готовились методом совместного мокрого помола компонентов в шаровой мельнице до остатка на сите с сеткой № 0063 К – менее 2 % (здесь и далее по тексту массовое содержание). Влажность