

по существующей на заводе технологии оптимальная масса.

Влажность пресс-порошка была 7,5–8%.

Плитки прессовали на прессе КРК-125 при первичном давлении 2–3 МПа и вторичном: 20–21 МПа для облицовочных плиток и 23–24 МПа – для фасадных.

Плитки сушили в конвейерной сушилке при максимальной температуре 190°C в течение 30 мин. Обжиг плиток производили на типовой линии 550 и Брестского КСМ. Температуру уфельного обжига 860°C в течение 30 мин и политого обжига 960°C в течение 40 мин для облицовочных плиток. Температура уфельного обжига 1020°C (30 мин), температура политого обжига 960°C (40 мин) для фасадных плиток. Глазуровали плитки глазурью методом полива на основании фритты № 33. Расход глазури на плитку 19–21 г. Глазурь на плитках лежала без всяких видимых дефектов.

Испытания обожженных плиток показали, что фасадные плитки имеют водопоглощение 8,7% и морозостойкость их более 35 циклов, а водопоглощение облицовочных 12,4% и они цекоустойчивы.

Рентгеноструктурный анализ образцов (рис. 1), обожженных по скоростному режиму, показал наличие в образцах кварца, кристобалита, муллита, нефелина, анортита, диопсида и альбита, что вполне согласуется с данными других авторов [3].

Л и т е р а т у р а

1. Добужинский В.И. Новая технология керамических плиток. – М., 1977, с. 5–20. 2. Использование легкоплавких глин в производстве керамических плиток на поточно автоматизированных конвейерных линиях: Обзор. – М., 1977, с. 3–8. 3. Грум-Гржимайло О.С. Спекание масс фасадных плиток с легкоплавкими добавками. – Стекло и керамика, 1976, № 8, с. 19–21.

УДК 666.295; 666.291.7

И.В.Пищ, канд.техн.наук, доц. (БТИ)

СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ, ОКРАШЕННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Вопросу синтеза керамических пигментов посвящено немало работ [1–4]. Признано, что в основе получения керамических пигментов лежат твердофазовые реакции, протекающие между отдельными компонентами, входящими в состав пигментов. Эти реакции при синтезе пигментов протекают при высоких темпе-

ратурах. В результате спекания получают синтетические ок-
рашенные минералы, обладающие минимальной растворимостью
во флюсах, глазурах и эмалях. Для получения таких минералов
необходимо вводить хромофоры. В качестве хромофоров приме-
няются как оксиды переходных металлов, так и некоторые из
редкоземельных элементов (РЗЭ).

Известно [5], что оксиды церия, празеодима, неодима могут
быть использованы как хромофоры.

Для получения термостойких пигментов необходимо, чтобы
хромофоры входили в кристаллическую решетку синтезируемого
пигмента. Добиться этого можно путем изоморфного замещения
в кристаллических решетках ионов, имеющих близкие значения
радиусов и зарядов.

С целью снижения температуры синтеза применяются мине-
рализаторы, в частности борные и щелочные соединения. Син-
тез пигментов производился на основе окерманита ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot$
 $\times 2\text{SiO}_2$). Окерманит плавится без разложения при температуре
 1454°C . Его структура позволяет производить изоморфное за-
мещение ионов Ca^{+2} , Mg^{+2} , $[\text{SiO}_4]^{-4}$ [6]. Наиболее вероятно
замещение (с учетом близости ионных радиусов) ионов Ca^{+2} на

Т а б л. 1. Составы пигментов

$2\text{C}_2\text{O}$	MgO	2SiO_2	CeO_2	Pr_2O_3	Nd_2O_3	SrO	ZnO	V_2O_5	Наблюдаемый эффект
2,0	1,0	2,0	—	—	—	—	—	—	Цвет белый, спек плотный
1,5	1,0	2,0	0,5	—	—	—	—	—	Цвет бледно-кремовый
0,5	1,0	2,0	1,5	—	—	—	—	—	Спек плотный, цвет кремовый
2,0	0,5	2,0	0,5	—	—	—	—	—	Спек плотный, цвет кремовый
2,0	—	2,0	1,0	—	—	—	—	—	"
1,2	—	2,0	0,8	—	—	1,0	—	—	Спек плотный, цвет кремовый
1,2	—	2,0	0,8	—	—	—	1,0	—	Стеклофаза
1,2	—	2,0	0,8	—	—	—	—	1,0	"
0,5	1,0	2,0	—	1,5	—	—	—	—	Цвет серый, спек плотный
2,0	0,5	2,0	—	0,5	—	—	—	—	Цвет ярко-зеленый, спек плотный
0,5	1,0	2,0	—	—	1,5	—	—	—	Цвет зеленый, спек плотный
0,5	1,0	2,0	—	—	1,5	—	—	—	Цвет светло-сиреневый, спек плотный
2,0	0,5	2,0	—	—	0,5	—	—	—	Цвет серый, спек плотный

ионы хромофора церия, празеодима и неодима. В формуле окерманита производилось частичное и полное замещение CaO и MgO на CeO_2 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 . Минерализатором служила H_3BO_3 , количество которой составляло 3% от общего веса шихты.

Для синтеза пигментов использовались углекислые соли CaCO_3 , MgCO_3 , SrCO_3 , а также оксиды — CeO_2 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , ZnO , SiO_2 , кварцевый песок, H_3BO_3 и $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$. Расчет шихты производился по общепринятой методике. Необходимое количество исходных материалов взвешивалось и растиралось во влажном состоянии до остатка на сите 0,056 не более 2%. Затем смеси помещались в фарфоровые тигли и обжигались в силитовой печи при максимальной температуре 1200° и выдерживались при ней в течение 1 ч.

Исходные составы и результаты обжига приведены в табл. 1.

Как следует из таблицы, замещение CaO на CeO_2 в количестве от 0,5 до 1,5 моля приводит к образованию плотного спека, цвет которого изменяется от светло-кремового до кремового.

Частичная замена CaO на ZnO приводит к образованию стеклофазы. Очевидно, ZnO разрушает кристаллическую решетку окерманита. Наряду с окерманитом появляется веллитит. При $\checkmark$ полной замене MgO на P_2O_5 снижается температура синтеза. Это подтверждается увеличением кислорода в структуре окерманита, что и приводит к снижению температуры синтеза [1].

$\uparrow$ Зеленые пигменты получаются при частичном замещении CaO на Pr_2O_3 . Яркость пигментов снижается в случае замены MgO на P_2O_5 . Имея большой ионный радиус, Pr^{+3} не может замещать ион Mg^{+2} , радиус которого в 2 раза меньше. Получается твердая фаза с другой кристаллической структурой. Аналогичное явление наблюдается и при частичной замене CaO на Nd_2O_3 . Получаются пигменты сиреневого цвета, окраска которых менее интенсивна.

При помощи двухкоординатного потенциометра ППД4-002 был проведен дифференциально-термический анализ (ДТА) синтезируемых пигментов. На кривых ДТА (рис. 1) наблюдаются эндо- и экзоэффекты, характеризующие химические процессы, протекающие при нагревании шихт до 1000°C . При температуре 200 и 350°C наблюдается эндоэффект, характеризующий удаление воды (кр. 1). При более высоких температурах происходит разложение углекислых солей и борной кислоты. Несколько иной вид имеет термограмма 2, на которой наблюдается эндоэффект, характеризующий разложение $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, при помощи которого вводится P_2O_5 . Экзоэффект при 580°C указывает на возможность образования фосфорсодержащих соединений $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Другие экзоэффекты выражены незначительно, характеризуют полиморфные превращения кварца (кр. 2, 3).

При введении в состав окерманита Pr_2O_3 (термограмма 4) эффекты в основном совпадают, как и в случае добавки CeO_2 .

Структура синтезируемых пигментов изучалась при помощи УРС-50U. Как видно из рис. 2 (рентгенограмма 1), при данных условиях синтеза наблюдается образование окерманита (рефлексy 2,82; 1,75; 3,006 Å). Наряду с этими рефлекс-сами имеются рефлексy, характерные для отдельных окислов (1,25; 1,37; 1,53; 1,81; 2,296 Å).

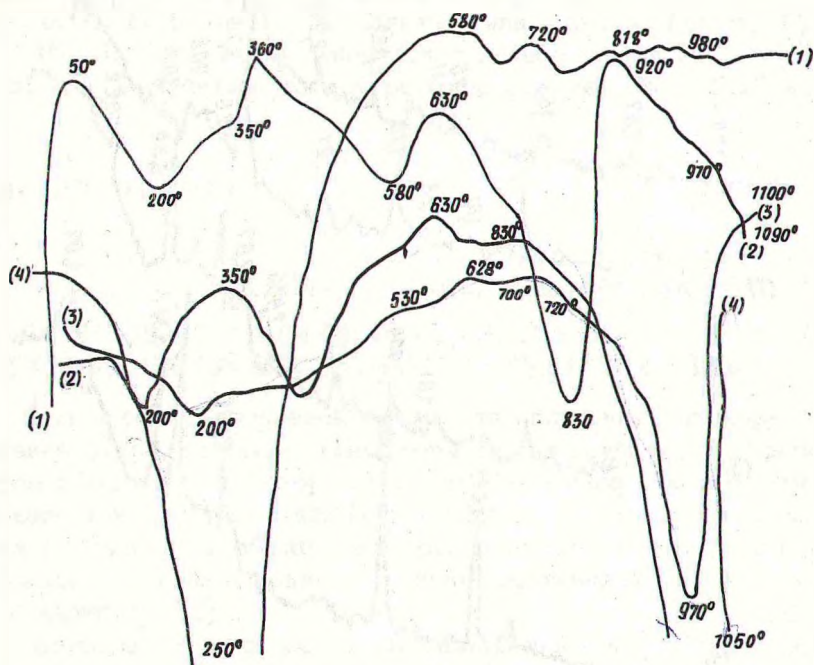


Рис. 1. Кривые ДТА синтезируемых пигментов.

При данной температуре синтеза может происходить образование метасиликата магния MgSiO_3 [2]. Частичное замещение CaO на CeO_2 приводит к некоторому изменению рефлексов (рентгенограмма 2).

Наряду с кристаллической фазой окерманита образуются и другие кристаллические фазы. Судя по интенсивности линий на рентгенограмме, количество окерманита незначительно. Зато обнаружены характерные рефлексy для Ce_2SO_4 (2,72; 1,92; 3,08 Å). Замена MgO на CeO_2 приводит к увеличению кристал-

лической фазы окерманита (рентгенограмма 3). Отмечается присутствие SiO_2 . При дальнейшем увеличении количества CeO_2 обнаружено появление характерных рефлексов для оксида церия ($3,12$; $1,91$; $1,63 \text{ \AA}$) (рентгенограмма 4). По-видимому, введение CeO_2 вместо MgO не приводит к образованию твердой фазы со структурой окерманита. Судя по величине ионных радиусов Ce^{+4} и Mg^{+2} , которые значительно отличаются, не происходит изоморфного замещения, в связи с чем наблюдаются характерные дифракционные линии CeO_2 .

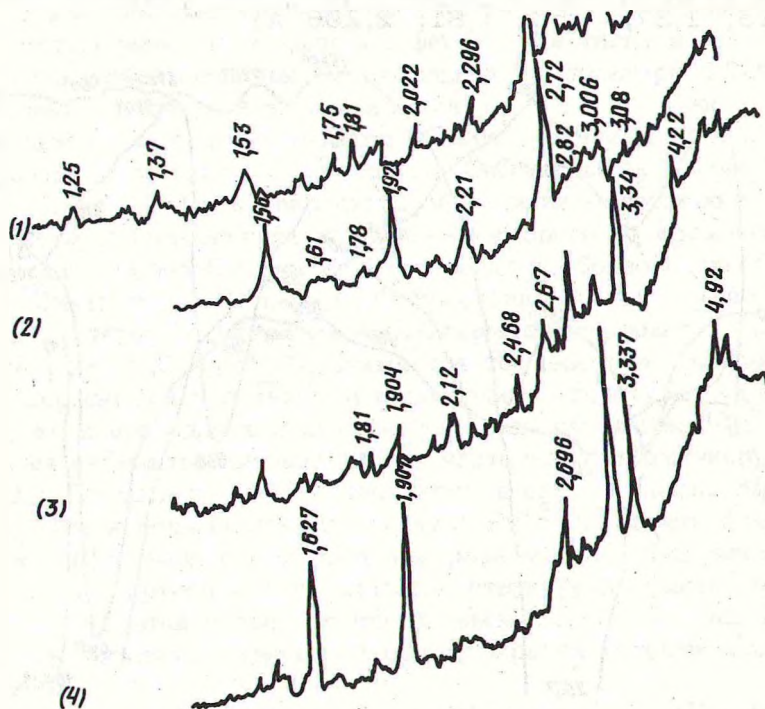


Рис. 2. Кривые РФА синтезируемых пигментов.

На основании приведенного синтеза пигментов найдены оптимальные составы окерманитсодержащих пигментов кремовых цветов. Пигменты могут быть получены при введении до $1,5$ моля CeO_2 вместо CaO . При замене MgO на CeO_2 цвет пигментов менее яркий. Исследование влияния других щелочно-земельных окислов, в частности SiO_2 , не привело к положительным результатам. Введение TiO_2 взамен MgO вызывает образование пигментов серого цвета. Окись празеодима в количестве $1,5$ моля придает пигментам ярко-зеленые цвета. Пиг-

менты, содержащие 1,5 моля Nd_2O_3 , имеют светло-сиреневый цвет.

Введение ZnO вместо MgO обуславливает образование стекловидной фазы. Таким образом, определены оптимальные составы окерманитсодержащих пигментов.

Л и т е р а т у р а

1. Гегузин А.П. Физика спекания. - М., 1967, с. 120.
2. Хауффе К. Реакция в твердых телах и на их поверхности. - М., 1963, с. 159-215.
3. Будников П.П., Гистилинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. - М., изд. 1-ое, 1961. - 488 с.
4. Бобкова Н.М. Химия силикатов. - Минск, 1977, с. 145.
5. Эйтель В. Физическая химия силикатов. - М., 1962.
6. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. - М., 1956, с. 45.

УДК 666.942.017

Г.А.Бурак, мл. науч. сотр.,
В.Д.Мазуренко, канд.техн.наук, доц. (БТИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ Ti , Cr , Mn , V -СОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ НА ПРОЦЕСС ОБЖИГА ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

Ввод в состав сырьевой смеси для получения клинкера соединений фтора, хрома, титана, марганца и других минерализаторов обеспечивает ускорение процесса обжига и увеличение производительности печей. Вследствие этого до 3% снижается расход топлива на обжиг клинкера. В денежном выражении сокращение эксплуатационных расходов составляет 2-3 коп. на 1 т клинкера [1].

Минерализаторами могут служить вещества естественного происхождения, синтетические продукты, а также отходы металлургических и химических производств, если они содержат некоторое количество Mn_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , P_2O_5 и других окислов [2].

Так, TiO_2 в количестве 0,1-0,5% ускоряет процесс минералообразования, обеспечивая благоприятную кристаллическую структуру клинкера. Положительное действие TiO_2 проявляется в ускорении диссоциации CaCO_3 при пониженных температурах, интенсификации реакций, протекающих в твердых фазах, и образовании жидкой фазы, вязкость которой при этом снижается [3]. Однако влияние TiO_2 и его соединений на скорость процессов минералообразования клинкера изучено еще слабо [4].