

666  
К16

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 666.321: 666.322

**Какошко Елена Станиславовна**

**ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ПОЛИМИНЕРАЛЬНОГО ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ  
ПУТЕМ ЕГО БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

Минск 2009

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет»

Научный руководитель

**Дятлова Е.М.**, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты:

**Батяновский Э.И.**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технология бетонов и строительные материалы» Белорусского национального технического университета;

**Сакович А.А.**, кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии вяжущих материалов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Оппонирующая организация

Научно-исследовательское республиканское унитарное предприятие «НИИСМ»

Защита состоится 03 марта 2009 г. в 10.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.02 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а) в аудитории 240 корпус 4, тел. (8-017) 227-51-71, факс (8-017) 227-62-17. E-mail: [keramika@bstu.unibel.by](mailto:keramika@bstu.unibel.by)

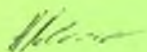
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан 28 января 2009 г.

Ученый секретарь

совета по защите диссертаций

доктор технических наук, доцент



Левданский А.Э.

666  
К 16

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время перед керамической промышленностью Республики Беларусь стоит задача расширения минерально-сырьевой базы и максимально возможного перевода производства на отечественное сырье. В нашей стране выявлено около 500 месторождений глин, однако половина из них не имеет промышленного значения из-за небольших запасов или сравнительно низкого качества, обусловленного повышенным содержанием свободного кварца и карбонатных включений, что оказывает негативное влияние на процессы формования и спекания керамических материалов на их основе. Кроме этого, к числу причин, сдерживающих использование глинистого сырья Республики Беларусь, относится недостаточность фундаментальных исследований по улучшению его качества и, как следствие, расширения диапазона применения. В связи с этим в настоящее время интенсивно проводится поиск новых, более эффективных методов улучшения качественных показателей глин, одним из которых является биологическое воздействие. Поэтому значительный интерес представляет изучение влияния биологической обработки на характеристики полиминеральных глин Республики Беларусь различного химико-минералогического состава, а также на физико-химические свойства керамических материалов, полученных на их основе, что позволит осуществить частичную или полную замену дорогостоящего импортируемого алумосиликатного сырья.

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа содержит научно-обоснованные результаты теоретических и экспериментальных исследований в области эффективных способов улучшения качественных показателей глинистого сырья и керамических масс, одним из которых является биологическая обработка.

**Связь работы с крупными научными программами, темами.** Тема диссертационной работы соответствует научному направлению кафедры технологии стекла и керамики БГТУ и выполнялась в рамках следующих НИР: «Установление закономерностей структурообразования глинистых дисперсных систем, обработанных силикатными и другими бактериями и синтез керамики на их основе» (ГБ 21-040), № гос. регистрации 2001837. Срок выполнения 01.02.2001–31.12.2002 гг.; «Провести поисковые исследования по установлению закономерностей воздействия биологической обработки на реологические, структурно-механические, сушильные и др. характеристики глин РБ с целью получения керамических изделий с высокими технико-экономическими показателями» (БС 21-115), № гос. регистрации 20014170. Срок выполнения 01.02.2001–31.12.2003 гг.

**Цель и задачи исследования.** Цель работы – повышение технологических, структурно-механических и адсорбционных характеристик полиминеральных глин Республики Беларусь путем их обработки культуральной жидкостью *Bacillus mucilaginosus*,

1172 сар

а также повышение физико-химических свойств керамических материалов на основе биообработанной глинистой составляющей.

При реализации поставленной цели решались следующие задачи:

– проведение анализа патентной и информационной литературы в области способов улучшения качественных характеристик глинистого сырья и керамических масс, обобщение отечественного и зарубежного опыта работы в этом направлении;

– подбор условий культивирования бактерий *Bacillus mucilaginosus* и количественное определение природной микробиоты в исследуемых глинах;

– исследование влияния концентрационных и температурно-временных параметров биологической обработки (количество бактериальных клеток, температура и продолжительность изотермической выдержки) на технологические показатели полиминеральных глин и установление их оптимальных значений, при которых достигается значительное улучшение качественных показателей глинистого сырья (число пластичности, коэффициент чувствительности к сушке, воздушная линейная усадка);

– изучение влияния культуральной жидкости *Bacillus mucilaginosus* на поверхностные свойства, связанные с ионообменными процессами, происходящими в глинистых суспензиях, в том числе и адсорбционную способность исследуемых глин, а также на их электрокинетические и реологические характеристики; качественный фазовый состав и структурные превращения в глинах;

– установление закономерностей влияния процессов, происходящих при биологической обработке глинистой составляющей керамических масс, обеспечивающих повышение физико-химических свойств стеновых материалов и изделий декоративно-бытового и хозяйственного назначения;

– разработка технологических параметров получения биообработанного глинистого шликера для изготовления керамических изделий.

Объектом исследования являлись обработанные культуральной жидкостью *Bacillus mucilaginosus* глинистые суспензии из полиминеральных глин, имеющих промышленное значение, в частности, трех легкоплавких глин месторождений «Гайдуков-ка», «Лукомль», «Заполье» и тугоплавкой глины месторождения «Городное».

Предметом исследований являлись керамические массы на основе биообработанной глинистой составляющей с улучшенными качественными характеристиками для получения стеновых материалов и изделий декоративно-бытового и хозяйственного назначения с повышенным комплексом физико-химических свойств.

### **Положения диссертационной работы, выносимые на защиту:**

1. Результаты комплексных экспериментальных исследований влияния культуральной жидкости *Bacillus mucilaginosus* на технологические, структурно-механические и адсорбционные характеристики глинистых дисперсных систем, позволившие установить закономерности изменения свойств от параметров биологической обработки (количество вводимых бактериальных клеток, температура, время выдержки) во взаимосвязи с исходным химико-минералогическим составом, дис-



персностью, количеством природной микробиоты полиминеральных глинистых пород.

2. Особенности изменения гидрофильных свойств глин под действием биологической обработки, соотношения различных форм связи воды в дисперсной системе, кинетики процесса влагоотдачи при нагревании, обуславливающие снижение коэффициента чувствительности глин к сушке и воздушной линейной усадки полуфабриката.

3. Характер воздействия культуральной жидкости *Bacillus mucilaginosus*, включающий диспергацию глинистых частиц и частичную деструкцию кристаллической структуры с увеличением удельной поверхности глин в 1,1–1,4 раза, а также адсорбционное действие продуктов метаболизма бактерий, повышающих подвижность дисперсионной системы, что способствует формированию развитой коагуляционной структуры глинистой дисперсии, играющей роль матрицы для формирования более прочной конденсационной структуры полуфабриката и кристаллизационной структуры готового продукта.

4. Повышение ионообменной способности глин под действием биологической обработки, что подтверждается значительным увеличением концентрации катионов  $\text{Na}^+$  в среднем в 1,1–1,3 раза,  $\text{K}^+$  – в 1,1–1,8 раза,  $\text{Ca}^{2+}$  – в 1,1–1,8 раза, перешедших с поверхности глинистых частиц в дисперсионную среду.

5. Установленные закономерности влияния культуральной жидкости *Bacillus mucilaginosus* на реологические характеристики глинистых суспензий, проявляющиеся в эффективном разжижающем действии за счет повышения электрокинетического потенциала (в 1,6–2,2 раза), снижения вязкости (в 1,3–1,4 раза) и коэффициента загустеваемости (в 1,1–1,3 раза) шликеров, что позволяет исключить использование электролитов и ускорить процесс отливки изделий в пористые формы (в 2–3 раза).

6. Экспериментальные данные, подтверждающие положительное влияние биологической обработки глинистой составляющей керамических масс на интенсификацию процесса спекания керамического черепка и формирование плотной, однородной структуры с незначительной межзерновой пористостью, что позволило улучшить физико-химические свойства керамических материалов, в частности, повысить прочность в воздушно-сухом состоянии на 30–35%, в обожженном – на 20–22 %, снизить водопоглощение на 12–15 %, пористость на 19–23 % и общую усадку на 5–8 %, а также сократить количество брака на 10–15 %.

**Личный вклад соискателя.** Автором проведены экспериментальные исследования по установлению закономерностей воздействия культуральной жидкости *Bacillus mucilaginosus* на технологические, реологические и адсорбционные характеристики и структурные особенности полиминеральных глин Республики Беларусь, а также на физико-химические свойства и структуру керамических материалов на основе биообработанной глинистой составляющей со статистической обработкой эксперименталь-

ных данных и анализом результатов исследований; осуществлена промышленная апробация полученных результатов в производственных условиях с выпуском опытной партии майоликовых изделий из биообработанного шликера.

Диссертационная работа представляет собой самостоятельный труд соискателя. Соавторами публикаций соискателя являются сотрудники кафедры технологии стекла и керамики и кафедры биотехнологии и биоэкологии. Вклад соавторов совместных публикаций состоял в обобщении и обсуждении результатов исследования.

**Апробация результатов диссертации.** Результаты диссертации доложены и обсуждены на следующих научно-технических конференциях: Международной научно-технической конференции «Микробиология и биотехнология XXI столетия», г. Минск, 2002; 5-ой международной научно-технической конференции «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии», г. Гродно, 2002; Международной научно-технической конференции «Прогрессивные технологии, технологические процессы и оборудование», г. Могилев, 2003; Международной научно-практической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии промышленного производства», г. Витебск, 2003; Международной научно-практической конференции «Керамические материалы: производство и применение», г. Москва, 2003; Международной научно-технической конференции «Современное состояние и перспективы развития микробиологии и биотехнологии», г. Минск, 2004; Международной научной конференции молодых ученых «Молодежь в науке – 2004», г. Минск, 2004; Международном семинаре «Научно-технические проблемы производства и повышения потребительских свойств строительных материалов и изделий», г. Минск, 2004; 4-ом Белорусско-польском научно-практическом семинаре, г. Ольштын (Польша), 2004; Международной научно-технической конференции «Наука и технология строительных материалов: состояние и перспективы развития», г. Минск, 2005; I-ой Всероссийской школе-конференции «Молодые ученые – новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационной деятельности», г. Иваново, 2005; Международной научно-технической конференции «Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии», г. Белгород, 2005; XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, г. Москва, 2007; Международной научно-технической конференции «Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии», г. Могилев, 2008; Международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», г. Санкт-Петербург, 2008; научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет», 2006 и 2008 гг.

**Опубликованность результатов диссертации.** По результатам исследований опубликована 31 научная работа, в том числе 12 статей в научных журналах, 13 статей в материалах конференций, 5 тезисов докладов, получен патент Республики Бе-

ларусь. Объем публикаций в рецензируемых журналах составляет 2,53 авторского листа, общий объем публикаций составляет 3,68 авторского листа.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературных источников и приложений. Полный объем диссертации – 162 страницы. Работа содержит 100 страниц машинописного текста, 58 рисунков, 15 таблиц, 6 приложений. Список литературных источников включает 190 наименований, из которых 31 авторская работа.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Первая глава** посвящена аналитическому обзору литературы в области имеющихся способов обработки глинистого сырья и керамических масс с целью повышения их качественных характеристик. Показано, что в керамической технологии в настоящее время используются как традиционные, так и новые методы воздействия на глинистое сырье и керамические массы, которые требуют в ряде случаев значительного усложнения технологического процесса, применения дефицитных химических веществ, дополнительного технологического оборудования и больших энергетических затрат, при этом существенных улучшений свойств глинистого сырья в большинстве случаев не происходит.

В последние десятилетия значительно возрос интерес к микробиологическим методам обработки глинистого сырья, что позволяет при небольших изменениях в технологическом процессе добиться существенного улучшения качественных показателей глин и керамических масс. Суть этих методов состоит во введении в жидкотекучие и пластические глинистые массы живой культуры бактерий.

Научные исследования, проведенные в 80-х годах в МХТИ им. Д.И. Менделеева (РХТУ), МолдНИИИстромпроекте, НИИстройкерамики, а также на некоторых крупных предприятиях показали эффективность использования бактерий *Bacillus mucilaginosus*. Однако эти данные не могут быть основополагающими для керамических масс с использованием глин Республики Беларусь, поскольку они значительно отличаются от украинских и российских по минералогическому составу, дисперсности и другим характеристикам.

Большинство проанализированных источников литературы представляет результаты исследований влияния бактерий различного вида на природные силикаты и алюмосиликаты и в значительно меньшей степени содержат сведения о применении биообработки отдельных видов минерального сырья, в частности, глин различного химико-минералогического состава. Научные данные в этой области недостаточно систематизированы, не установлены общие закономерности изменения свойств глин разной дисперсности и химико-минералогического состава при воздействии бактерий. Не приводятся также конкретные технологические параметры производства керамических изделий с использованием биологической обработки керамических масс.

На основании материала, изложенного в первой главе, сформулирована цель диссертационной работы и определены основные задачи исследования.

**Во второй главе** описана методика проведения экспериментальных исследований и методы математической статистики, применяемые для обработки данных эксперимента.

Получение накопительной культуры бактерий *Bacillus mucilaginosus* из сухого спорового материала, приготовление культуральной жидкости и микробиологический анализ глин проведен по методикам, принятым в микробиологии.

Определение показателей технологических характеристик глин (естественная влажность; число пластичности; коэффициент чувствительности к сушке; воздушная линейная усадка), электрокинетических и реологических свойств глинистых суспензий ( $\xi$ -потенциал, текучесть, вязкость, коэффициент загустеваемости, скорость набора черепка), а также физико-химических свойств керамических материалов (водопоглощение, пористость, усадка, механическая прочность) осуществлялось по стандартным методикам, используемым в керамическом производстве.

Оценка изменения форм связи воды в исследуемых глинах в процессе сушки осуществлялась с помощью дифференциально-термического анализа на дериватографе OD-102 фирмы «MOM» (Венгрия). Влагодотдачу глинистых суспензий изучали методом определения влажности по потере массы при сушке с использованием электронного анализатора влажности MA-30.

Определение удельной поверхности исследуемых глин выполнено методом седиментационного анализа и методом Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) по изотермам сорбции паров азота на приборе для определения удельной поверхности и пористости NOVA 2200.

Концентрация ионов  $K^+$  и  $Na^+$  в фильтр-растворах после фильтрования исследуемых глинистых суспензий определялась ионометрическим методом с использованием ионоселективных электродов и хлорсеребряного электрода в качестве вспомогательного. Содержание ионов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  в глинистых суспензиях определяли титрованием проб трилоном Б в щелочной среде в присутствии муриксида.

Содержание элементов K, Na, Ca и Mg в твердом остатке глин после фильтрования глинистых суспензий оценивалось по картам распределения этих элементов при сканировании электронного пучка по поверхности опытных проб (электронно-микронзондовый локальный химический анализ).

Фазовый состав глин определялся рентгенофазовым анализом на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы «Bruker AXS» (Германия); изучение структуры глин осуществлено с помощью оптического микроскопа фирмы «Leica» (Германия) и электронного сканирующего микроскопа JEOL JSM-5610 LV (Япония), оснащенного системой электронно-зондового энергодисперсного локального химического анализа JED 2201.

Статистическую обработку экспериментальных значений числа пластичности, коэффициента чувствительности к сушке, воздушной линейной усадки биообработ-



танных образцов глин и последующим графическим воспроизведением проводили с помощью современного статистического пакета прикладных программ Statistica 6.0.

**Третья глава** посвящена исследованию влияния концентрационных и температурно-временных параметров бактериальной обработки полиминеральных глин на их технологические характеристики (число пластичности, коэффициент чувствительности к сушке и воздушная линейная усадка).

Исследуемые легкоплавкие глины месторождений «Гайдуковка», «Лукомль» и «Заполье» и тугоплавкая глина месторождения «Городное» характеризуются полиминеральностью состава, повышенным содержанием свободного кварца (15–38 %\*), окрашивающих оксидов (6–9 %) и карбонатных включений (5–8 %). По минералогическому составу глины принадлежат к группе каолинит-монтмориллонит-гидроslюдистых с различным содержанием глинистых минералов (каолинита, монтмориллонита и гидроslюды). По дисперсности глины классифицируются как дисперсные, за исключением грубодисперсной глины месторождения «Городное», по числу пластичности глины месторождений «Гайдуковка» и «Заполье» – умеренно-пластичные, а глины месторождений «Лукомль» и «Городное» – среднепластичные; по коэффициенту чувствительности к сушке (по З.А. Носовой) все исследуемые глины являются среднечувствительными.

В качестве биологической добавки использовалась культуральная жидкость *Bacillus mucilaginosus*, качественный состав которой представлен на рисунке 1. Приготовление культуральной жидкости включало поверхностное выращивание из сухого спорового материала бактерий *Bacillus mucilaginosus* вегетативных клеток на твердой агаризованной среде, их рассев и глубинное выращивание бактериальных клеток в жидкой синтетической питательной среде.

Обработка исходных глин включала увлажнение их водными суспензиями до влажности 18 % (пластические массы) и 50 % (глинистые суспензии), содержащими от 1 до 4 мл культуральной жидкости на 100 г сухого вещества, что составляло от 100 до 300 млн. шт бактериальных клеток в 1 мл, выдержку при температуре от  $18 \pm 2$  °C до  $30 \pm 2$  °C в течение от 72 до 168 ч. Изменение количества бактериальных клеток производилось путем последовательного разведения культуральных жидкостей. Аналогичной изотермической выдержке были подвергнуты гли-

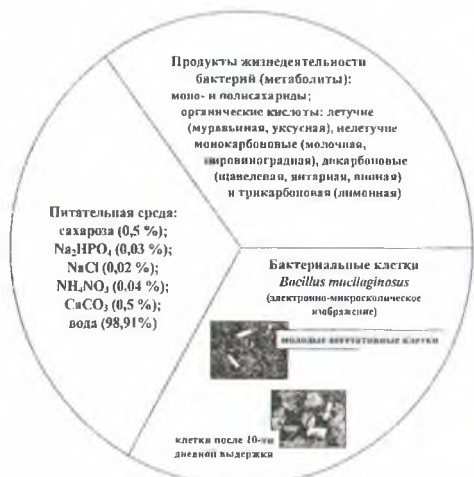


Рисунок 1 – Качественный состав культуральной жидкости *Bacillus mucilaginosus*

\* Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание

нистые дисперсные системы без бактерий, именуемые в дальнейшем контрольными. После каждого временного интервала опытные глинистые суспензии частично обезживались путем испарения воды и определялись показатели технологических свойств (число пластичности, коэффициент чувствительности к сушке, воздушная линейная усадка).

Введение активного штамма бактерий *Bacillus mucilaginosus* в глинистые дисперсные системы способствует активизации природной микробиоты исследуемых глинистых пород. Количественный анализ показал, что легкоплавкие глины характеризуются наличием богатой природной микробиоты –  $10^3$ – $10^6$  клеток/г сухого вещества глины; для тугоплавкой глины месторождения «Городное» характерно наличие скудной микробиоты как по количеству колоний ( $10^3$  клеток/г сухого вещества глины), так и по видовому разнообразию, что связано, по-видимому, с глубиной залегания этой глины, поскольку дифференциация гетеротрофной микробиоты происходит в основном в аэробных условиях при наличии аэрации и органических питательных веществ.

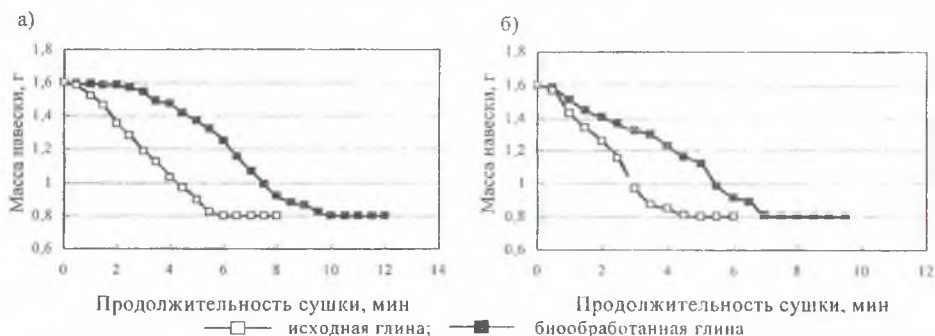
Установлено, что поведение бактерий в глинистых суспензиях более активно, чем в пластических массах. Небольшая вязкость суспензии и малая пластическая прочность дисперсной системы создают благоприятные условия для жизнедеятельности бактерий, усиливают их проникающую способность в межслоевое пространство глинистых минералов и прикрепление к минеральным частицам, а также способствуют более свободной миграции органических продуктов жизнедеятельности бактерий. Следовательно, бактериальную обработку глин целесообразнее осуществлять при использовании шликерного способа подготовки керамической массы на стадии формирования первичной коагуляционной структуры – технологическом переделе глиноподготовки.

На основании экспериментальных данных установлены закономерности изменения числа пластичности, коэффициента чувствительности к сушке, воздушной линейной усадки от параметров биологической обработки исследуемых глин во взаимосвязи с их химико-минералогическим составом, исходной дисперсностью, количеством природной микробиоты.

Так, пластичность исследуемых глин повышается за счет диспергации глинистых частиц и частичной деструкции их кристаллической структуры, сопровождающихся увеличением числа контактов в единице объема, прочность которых ослабевает за счет действия продуктов жизнедеятельности бактерий. Уменьшение значений коэффициента чувствительности к сушке и воздушной линейной усадки объясняется переходом воды при длительной продолжительности обработки переходит из свободного состояния в рыхло- и прочносвязанное за счет увеличения сил физико-химического и электростатического воздействия, которые дополнительно возникают при частичной деструкции глинообразующих минералов. Кроме этого, за счет адсорбционных процессов, происходящих на глинистых частицах, образуются водные органокомплексы, что укрупняет структуру дисперсной системы и уже изначально формируется более плотное тело полуфабриката за счет усиления связи молекул во-

ды и глинистых частиц, что предопределяет уменьшение усадочных явлений. Вышеприведенные данные подтверждаются результатами дифференциально-термического и термогравиметрического анализа, которые показали, что в биообработанных глинах изменяется кинетика процесса дегидратации; при этом происходит значительное сглаживание минимума эндозффекта (140–150 °С), вызванного удалением адсорбционно-связанной воды. По кривым потери влаги биообработанных глин, полученным на анализаторе влажности (рисунок 2), можно заключить, что первый период сушки характеризуется более плавным удалением влаги с меньшей скоростью, что связано, в основном, с образованием водных органокомплексов, удаление молекул воды из которых происходит без опасности возникновения трещин.

Экспериментально доказано, что полиминеральные глины, подвергнутые биологической обработке, по основным технологическим показателям можно отнести к более высокому классу по качеству: умереннопластичные глины месторождений «Гайдуковка», «Заполье» классифицировать как среднепластичное глинистое сырье, а среднечувствительные к сушке глины месторождений «Гайдуковка», «Лукомль», «Заполье», «Городное» (по З.А. Носовой) отнести к разряду малочувствительных.



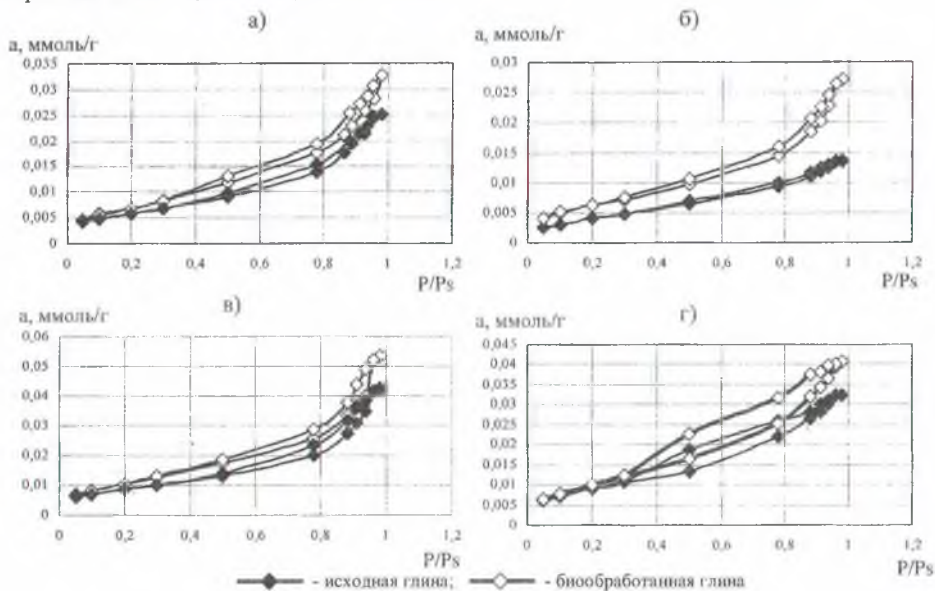
**Рисунок 2 – Влагоотдача суспензий глин месторождений «Гайдуковка» (а) и «Заполье» (б) в процессе сушки**

В результате обработки экспериментальных данных с использованием метода математического планирования эксперимента с построением контура 3D XYZ графиков по симплекс-решетчатому плану Шеффе на основе полиномиальной модели для каждой исследуемой глины выведены уравнения регрессии технологических свойств, которые позволили определить критериальные факторы процесса бактериальной обработки и провести их оптимизацию.

**Четвертая глава** посвящена исследованию влияния бактериальной обработки на изменение дисперсности и поверхностных свойств исследуемых глин. Результаты седиментационного анализа показали, что для всех биообработанных глин характерно увеличение количества тонкой фракции I класса (менее 0,001 мм) за счет уменьшения тонкой фракции II класса (0,001–0,005 мм). На средние (0,005–0,063 мм) и крупнозернистые фракции (более 0,063 мм) при исследованной времен-

ной экспозиции бактериальная обработка существенного влияния не оказывает.

Для определения удельной поверхности глин методом БЭТ использованы изотермы сорбции (адсорбции и десорбции), которые выражают соотношение между количеством адсорбированного азота (а) и относительным давлением ( $P/P_s$ ) при постоянной температуре (рисунок 3). Отмечена высокая адсорбционная способность глин месторождения «Лукомль» и «Городное»: при  $P/P_s \rightarrow 1$  величины адсорбции для исходных глин составляют 0,0425 и 0,0325 ммоль/г соответственно, а для биообработанных – 0,0535 и 0,0409 ммоль/г.



а - глина месторождения «Гайдуковка»; б – глина месторождения «Лукомль»; в – глина месторождения «Заполье»; г – глина месторождения «Городное»

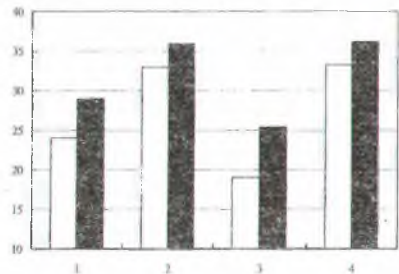
**Рисунок 3 – Изотермы сорбции паров азота на исследуемых глинах**

Для полиминеральных глин, подвергнутых биологическому воздействию, характерно повышение удельной поверхности: для глин месторождений «Заполье» и «Гайдуковка» удельная поверхность увеличилась на 33 и 20% соответственно, а для глин месторождений «Лукомль» и «Городное» – на 9 и 8% (рисунок 4).

Полученные данные по изменению дисперсности глинистых частиц под влиянием культуральной жидкости *Bacillus mucilaginosus* согласуются с данными микронзондового анализа при сканировании электронного пучка по поверхности глинистых частиц до и после бактериальной обработки, что проявляется в формировании более однородной мелкозернистой структуры и более равномерном распределении элементов Si, Al и O.



Суд, м<sup>2</sup>/г



□ - исходная глина; ■ - биообработанная глина

1 - глина месторождения «Гайдуковка»;

2 - «Лукомль»; 3 - «Заполье»;

4 - «Городное»

Рисунок 4 – Результаты определения удельной поверхности исследуемых глин методом БЭТ

исходят преимущественно поверхностные взаимодействия и структурные изменения практически не связаны с фазовым составом глин, который остается качественно неизменным.

**Пятая глава** посвящена изучению ионообменных процессов и адсорбционных явлений, происходящих на поверхности полиминеральных глинистых частиц в результате их обработки культуральной жидкостью *Bacillus mucilaginosus*. Внесение достаточно активного штамма бактерий изменяет ионообменную и адсорбционную способность глинистых суспензий, а также благотворно влияет на их электрокинетические и реологические свойства.

С целью оценки воздействия биоактивной добавки на ионообменные процессы в биообработанных глинистых суспензиях измерена концентрация ионов натрия, калия, кальция, магния, перешедших в фильтр-растворы при фильтровании контрольных и биообработанных глинистых суспензий. Повышение концентрации ионов щелочных и щелочноземельных металлов  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  в фильтр-растворах биообработанных суспензий можно объяснить тем, что в процессе биологической обработки при частичной деструкции минералов возможно комплексо- и хелатообразование за счет электростатического взаимодействия, возникающего в результате адсорбции поверхностью глинистых частиц бактериальных метаболитов. Производимые бактериями органические кислоты обогащают дисперсионную среду  $H^+$ -ионами и органическими лигандами, к которым относятся ди-, три- и поликарбоновые кислоты, а также окси- и кетокислоты. Такие кислоты, связывая катионы металлов в прочные комплексы, способствуют их выщелачиванию из минералов. Так, в фильтр-растворах биообработанных глинистых суспензий значительно повышается концентрация ионов  $Na^+$  (в среднем в 1,2 раза),  $K^+$  и  $Ca^{2+}$  – (в 1,5 раза), при этом наблюдается некоторое уменьшение концентрации ионов  $Mg^{2+}$  в растворе, что определяется их более прочной связью в октаэдрических слоях глинистых минералов.

Результаты изучения распределения химических элементов K, Na, Ca и Mg

при сканировании электронного пучка на препарированных образцах по поверхности твердого остатка глин после фильтрования показали, что в биообработанных глинах, в отличие от исходных, количество элементов К, Na, Са меньше, что подтверждает их переход в раствор, а Mg остается неизменным и сосредоточен более однородно в исследованном поле.

Для получения керамических изделий методом литья в пористые формы большое значение имеют реологические свойства глинистых дисперсных систем: текучесть, вязкость, коэффициент загустеваемости, скорость набора черепка. Как известно, эти свойства в значительной степени определяются электрокинетическим потенциалом ( $\xi$ -потенциал), который представляет собой разность потенциалов между адсорбционным слоем жидкости, неподвижно связанным с поверхностью твердой фазы, и всей остальной подвижной массой жидкости. Данные, представленные на рисунке 5, свидетельствуют о том, что бактериальная обработка способствует повышению электрокинетического потенциала суспензий из глин «Гайдуковка», «Заполье» и «Городное» в 2,2; 1,8 и 1,6 раза соответственно. Установлено, что повышение  $\xi$ -потенциала обусловлено действием продуктов метаболизма бактерий, а также остатков неиспользованных компонентов питательной среды, которые адсорбируются в первом слое двойного электрического слоя (ДЭС) поверхностью глинистых частиц, вытесняя  $\text{Ca}^{2+}$ . Кроме того, органические поверхностно-активные вещества адсорбируются на сколах и гранях глинистых частиц, нейтрализуя их положительный заряд, наличие которого приводит к образованию пространственных коагуляционных структур типа «плоскость-ребро», что разрушает часть водородных связей в агрегатах, вследствие чего происходит их диспергация. Нейтрализация положительных зарядов вызывает рост общего суммарного отрицательного заряда частиц, повышение их устойчивости и замедление тиксотропного восстановления. При этом возникают дополнительные силы отталкивания за счет стерических затруднений при адсорбции высокомолекулярных веществ, что обуславливает повышение текучести биообработанной суспензии в 1,3 раза, снижение вязкости и коэффициента загустеваемости – в 1,1 раза, а также способствует улучшению технологических характеристик при литье изделий в пористые формы.

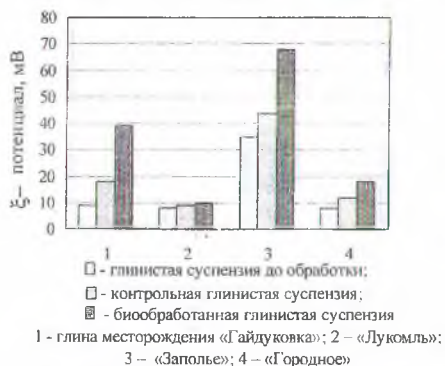


Рисунок 5 – Изменение электрокинетического потенциала исследуемых глинистых суспензий

1 - глинная суспензия до обработки;  
 □ - контрольная глинная суспензия;  
 ■ - биообработанная глинная суспензия  
 1 - глина месторождения «Гайдуковка»; 2 - «Лукомль»;  
 3 - «Заполье»; 4 - «Городное»

приводит к образованию пространственных коагуляционных структур типа «плоскость-ребро», что разрушает часть водородных связей в агрегатах, вследствие чего происходит их диспергация. Нейтрализация положительных зарядов вызывает рост общего суммарного отрицательного заряда частиц, повышение их устойчивости и замедление тиксотропного восстановления. При этом возникают дополнительные силы отталкивания за счет стерических затруднений при адсорбции высокомолекулярных веществ, что обуславливает повышение текучести биообработанной суспензии в 1,3 раза, снижение вязкости и коэффициента загустеваемости – в 1,1 раза, а также способствует улучшению технологических характеристик при литье изделий в пористые формы.

Исследовано совместное влияние культуральной жидкости *Bacillus mucilaginosus* и электролита (сода кальцинированная) на относительную вязкость и коэффициент загустеваемости суспензии из глины месторождения «Гайдуковка». Уста-

новлено, что максимальное разжижение исходной глинистой суспензии до вязкости 2,4 °Э достигается при введении от 0,35 до 0,55 % электролита. Для биообработанной глинистой суспензии максимальное разжижение наблюдается при введении в 2 раза меньшего количества электролита (0,15–0,25 %). Показано, что без введения соды кальцинированной вязкость биообработанной глинистой суспензии составляет 2,2 °Э, что практически соответствует разжижающему действию электролита. При этом повышается в 1,4 раза скорость набора массы отливки за счет снижения предела текучести суспензии при небольших напряжениях сдвига. Дисперсная система после биообработки, обладающая лучшей смачиваемостью частиц благодаря образованию на их поверхности коллоидной пленки высокомолекулярных соединений, смещается от бингамовской в сторону ньютоновской, т.е. в большей степени подчиняется законам жидкости, нежели пластического состояния.

Увеличение электрокинетического потенциала системы, в свою очередь, обеспечивает меньшее сопротивление процессу влагоотдачи при литье в пористые формы, увеличивает скорость набора черепка в 1,4 раза, что позволяет значительно сократить цикл формования изделий, уменьшить количество вводимого электролита или вообще исключить его использование.

**В шестой главе** приводятся результаты исследования влияния бактериальной обработки глинистой составляющей на физико-химические свойства и структуру керамических стеновых материалов и изделий декоративно-бытового назначения.

Установлено, что в результате бактериальной обработки глинистой составляющей керамической массы повышается ее дисперсность и, как следствие, свободная поверхностная энергия, и кроме этого, в массе накапливаются продукты жизнедеятельности бактерий, которые обеспечивают более плотную упаковку частиц в полуфабрикате при формовании, что способствует интенсификации процесса спекания и приводит к снижению водопоглощения на 12–15 %, пористости на 19–23 % и общей усадки на 5–8 %, а также к повышению механической прочности материала на 20–22 %, являющейся одним из основных эксплуатационных свойств стеновой керамики.

Результаты исследований подтверждаются данными электронно-микроскопического изучения поверхности опытных образцов из контрольной и биообработанной глинистой массы. Так, микроструктура образцов керамики, полученной из биообработанной глинистой массы, характеризуется значительно большей плотностью, однородностью, незначительной межзерновой пористостью, наличием большого количества стекловидной фазы. Последняя образуется из расплава вследствие частичной деструкции минералов, диспергации и аморфизации частиц, который заполняет межзерновые пустоты при интенсивном спекании керамического черепка и способствует тем самым повышению физико-механических свойств керамического материала.

Установлено, что более полная степень спекания обеспечивает достижение максимальных значений прочности биообработанных образцов при температуре обжига на 50 °С ниже по сравнению с производственными. Следовательно, бактериальная обра-

ботка глинистой составляющей керамической массы способствует снижению температур обжига изделий при сохранении требуемых показателей их свойств, что позволит уменьшить топливно-энергетические затраты на производство.

В седьмой главе приводятся технологические параметры получения биообработанной глинистой суспензии и результаты производственных испытаний биообработанных масс для выпуска опытной партии майоликовых изделий на ОАО «Белхудожкерамика» (г.п. Радощковичи, Минская обл.).

Установлено, что культуральная жидкость *Bacillus mucilaginosus* в керамических шликерных массах для производства майоликовых изделий выполняет функцию разжижителя, что позволяет исключить из производственного состава шликера электролит (сода кальцинированная). Из биообработанных шликерных масс керамический черепок набирается в гипсовые формы в 2–3 раза быстрее, что способствует сокращению продолжительности технологического цикла литья полуфабриката и снижению процента брака формовки; в 1,2–1,24 раза уменьшается водопоглощение изделий за счет образования более плотной однородной структуры. Кроме этого, доказана реальная возможность снижения температуры утильного обжига изделий из разработанных масс примерно на 50 °С при соответствии показателей их свойств промышленным образцам.

Выпущена опытная партия керамических штофов для розлива спиртных напитков. Ожидаемый экономический эффект от применения биологической обработки керамического шликера составляет по состоянию цен на 01.09.2007 г. Вг 5,28 млн. (\$ 2500) на 10 000 шт. изделий. В приложении к диссертации приводятся документы, подтверждающие производственные испытания биообработанных масс, выпуск опытной партии майоликовых изделий из них и практическое использование результатов работы в керамической промышленности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты диссертации

Проведенный комплекс экспериментальных исследований показал эффективность использования культуральной жидкости *Bacillus mucilaginosus* для обработки полиминеральных глин с целью улучшения их технологических, структурно-механических, адсорбционных характеристик [1-8, 14, 17, 18, 23, 30] и позволил сделать следующие выводы:

1. Установлено, что воздействие культуральной жидкости *Bacillus mucilaginosus* на глинистые дисперсные системы обусловлено ее составом, включающим: моно- и полисахариды, органические кислоты (летучие монокарбоновые (муравьиная, уксусная); нелетучие монокарбоновые (молочная, пировиноградная), дикарбоновые (щавелевая, щавелево-уксусная, янтарная, винная) и трикарбоновые (лимонная) [12,



16, 20]. Кроме этого, введение штамма бактерий *Bacillus mucilaginosus* активизирует природную микробиоту ( $10^3$ – $10^6$  клеток/г сухого вещества) исследуемых глин [9–11].

2. Оптимизированы температурно-временные и концентрационные параметры биологической обработки исследуемых глин, при которых достигаются заданные показатели их технологических характеристик, обеспечивающие необходимое качество как керамической массы, так и конечного продукта [1, 5, 6, 12, 16]. Биологическая обработка глин по основным технологическим показателям позволила отнести их к более высокому классу по качеству: умереннопластичные глины месторождений «Гайдуковка», «Заполье» классифицировать как среднепластичное глинистое сырье, а среднечувствительные к сушке глины месторождений «Гайдуковка», «Лукомль», «Заполье», «Городное» отнести к разряду малочувствительных [8, 23].

3. Экспериментально установлено, что в результате адсорбции культуральной жидкости *Bacillus mucilaginosus* на поверхности глинистых частиц изменяется соотношение различных форм связи воды в дисперсной системе, что проявляется в увеличении количества прочносвязанной влаги за счет увеличения сил физико-химической и электростатической природы, образования прочных водных органо-комплексов; при этом замедляется влагоотдача в первом периоде сушки изделий, а достижение необходимой прочности в воздушно-сухом состоянии полуфабриката из биообработанной культуральной жидкостью глинистой суспензии происходит быстрее [4, 5, 17, 18, 25].

4. Показано, что бактериальная обработка глинистого сырья способствует диспергации глинистых частиц и их некоторой аморфизации, сопровождающихся увеличением числа частиц в единице объема (удельная поверхность глин увеличивается в 1,1–1,4 раза), подвижность которых повышается за счет биохимического воздействия продуктов метаболизма, адсорбирующихся на глинистых частицах, что способствует формированию более прочной коагуляционной структуры, играющей роль матрицы для создания конденсационной структуры полуфабриката и кристаллизационной структуры готового продукта [4, 5, 8, 18, 23, 25].

5. Отмечено частичное разрушение кристаллической структуры биообработанной глинистой суспензий и активизация ионообменных процессов на поверхности глин, что подтверждается повышенной концентрацией ионов натрия (в среднем в 1,3 раза), калия и кальция (в среднем в 1,5 раза) в отфильтрованных растворах биообработанных суспензий [5, 8]. Установлены закономерности влияния биологической обработки на реологические характеристики глинистых суспензий, что проявляется в повышении значений электрокинетического потенциала суспензий из глин месторождений «Гайдуковка», «Заполье» и «Городное» соответственно в 2,2; 1,8 и 1,6 раза [19].

Определено, что культуральная жидкость *Bacillus mucilaginosus* выполняет роль поверхностно-активного вещества, способствует разжижению глинистой суспензии при снижении влажности и повышению ее седиментационной устойчивости, что по-

звolyет исключить использование электролитов без ухудшения основных технологических параметров шликера и свойств полученного полуфабриката. Это обеспечивает расширение интервала разжиженного состояния шликеров, снижение значений вязкости от 2,6 до 1,9 °Э, коэффициента загустеваемости от 1,19 до 1,06 и увеличение скорости набора керамического черепка в гипсовые формы от 0,08 до 0,11 г/см<sup>2</sup> мин [19].

6. Установлено, что биологическая обработка глинистой составляющей керамических масс способствует интенсификации процесса спекания и формированию плотной, однородной структуры керамического черепка с незначительной межзерновой пористостью, что позволило улучшить физико-химические свойства материалов: повысить прочность в воздушно-сухом состоянии на 30–35%, в обожженном – на 20–22 %, сплнить водопоглощение на 12–15 %, пористость на 19–23 % и общую усадку на 5–8 %, а также сократить количество брака на 10–15 % [7, 8, 13, 15, 21, 22, 24, 26–29, 31, 32].

### Рекомендации по практическому использованию

1. С использованием полиномиальной статистической модели построены контуры 3D XYZ графиков по симплекс-решетчатым планам Шеффе, позволившие установить зависимости основных критериальных факторов, обеспечивающих повышенные технологические характеристики полиминерального глинистого сырья. Получены уравнения регрессии зависимости технологических характеристик от количества бактериальных клеток, температуры и продолжительности изотермических выдержек, позволяющие с достаточной для практики точностью прогнозировать указанные показатели свойств и решать рецептурно-технологические задачи [1–8].

2. Проведенные производственные испытания биообработанных культуральной жидкостью *Bacillus mucillaginosus* керамических масс в условиях ОАО «Белхудожкерамика» показали реальную возможность улучшения технологических свойств керамических масс и физико-химических свойств изделий. Значительное увеличение скорости набора черепка при литье (в 2–3 раза) без применения дорогостоящего электролита позволяет сократить продолжительность производственного цикла и снизить себестоимость изделий. Отформованные изделия характеризуются повышенной на 30–35% механической прочностью в воздушно-сухом состоянии, что сокращает процент брака на технологических переделах, а более интенсивный процесс спекания материала позволил снизить температуру утильного обжига на 50 °С при сохранении требуемых показателей свойств керамических изделий [15, 21, 22, 24, 26, 27–31]. Осуществлен выпуск опытной партии керамических штофов для розлива спиртных напитков. Ожидаемый экономический эффект при использовании биологической обработки керамического шликера составляет по состоянию цен на 01.09.2007 г. Вр 5,28 млн. (\$ 2500) на 10 000 шт. изделий.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи

1. Дятлова, Е.М. Исследование влияния силикатных бактерий на некоторые свойства глинистых дисперсных систем / Е.М. Дятлова, Р.М. Маркевич, Е.С. Какошко, В.А. Бирюк, Г.И. Астровская // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических в-в. – 2002. – Вып. X. – С. 168–174.
2. Маркевич, Р.М. Выделение из местного сырья бактерий, способных к разложению силикатов / Р.М. Маркевич, Е.М. Дятлова, Е.С. Какошко, М.В. Крепская // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических в-в. – 2002. – Вып. X. – С. 25–28.
3. Дятлова, Е.М. Обработка глинистого сырья силикатными бактериями – эффективный метод улучшения его качества / Е.М. Дятлова, Р.М. Маркевич, Е.С. Какошко, В.А. Бирюк // Промышленная безопасность. – 2002. – № 7. – С. 8–9.
4. Дятлова, Е.М. Влияние биологической обработки на технологические свойства глин различного минералогического состава / Е.М. Дятлова, Е.С. Какошко, В.А. Бирюк, Р.М. Маркевич // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических в-в. – 2003. – Вып. XI. – С. 172–173.
5. Маркевич, Р.М. Изменение микробиологического состава образцов глин в процессе вылеживания / Р.М. Маркевич, Е.С. Какошко, И.В. Кротович, Е.М. Дятлова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических в-в. – 2003. – Вып. XI. – С. 138–142.
6. Дятлова, Е.М. К вопросу об улучшении качества глинистого сырья // Е.М. Дятлова, Е.С. Какошко, В.А. Бирюк, Р.М. Маркевич / Весті Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фізика-тэхн. навук. – 2003. – № 3. – С. 49–53.
7. Маркевич, Р.М. Влияние условий культивирования на свойства культуральной жидкости *Bacillus mucilaginosus* / Р.М. Маркевич, Е.М. Дятлова, Е.С. Какошко, Н.А. Багнюк // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических в-в. – 2004. – Вып. XII. – С. 174–178.
8. Маркевич, Р.М. Влияние условий микробиологической обработки глинистого сырья Беларуси на его качественные характеристики / Р.М. Маркевич, Е.М. Дятлова, Е.С. Какошко, Л.В. Куис // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2005. – № 4, Т. 10. – С. 86–89.
9. Какошко, Е.С. Повышение качества керамического кирпича путем микробиологической обработки сырьевых материалов / Е.С. Какошко // Строительные материалы. – 2007. – № 2. – С. 76–78.
10. Куис, Л.В. Новый штамм бактерий рода *Bacillus mucilaginosus* и его воздействие на качественные характеристики глины / Л.В. Куис, Р.М. Маркевич, Е.С. Какошко, Е.М. Дятлова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 205–207.
11. Какошко, Е.С. Повышение качественных показателей глинистого сырья Республики Беларусь и строительных материалов на его основе // Е.С. Какошко, Е.М. Дятлова, В.А. Бирюк // Строительная наука и техника. – 2008. – № 2. – С. 59–65.

12. Какошко, Е.С. Исследование влияния микробиологической обработки на технологические свойства глин различного минералогического состава / Е.С. Какошко, Е.М. Дятлова, В.А. Бирюк, Н.И. Заяц // Стекло и керамика. – 2005. – № 6. – С. 10–15.

### Материалы конференций

13. Дятлова, Е.М. Применение биологической обработки керамических масс с целью повышения эффективности процесса производства изделий из них / Е.М. Дятлова, Е.С. Какошко, С.Е. Баранцева, Р.М. Маркевич // Создание и применение высокоэффективных наукоемких ресурсосберегающих технологий, машин и комплексов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Могилев, 25–26 окт. 2001 г. / Могилевский гос. техн. ун-т; редкол.: И.С. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2001. – С. 288–289.

14. Маркевич, Р.М. Применение микроорганизмов для улучшения свойств керамических масс / Р.М. Маркевич, Е.М. Дятлова, Е.С. Какошко, М.В. Крепская // Микробиология и биотехнология XXI столетия: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 22–24 мая 2002 г. / Ин-т микробиологии; редкол.: В.К. Самуйлова [и др.]. – Минск, 2002. – С. 247–248.

15. Дятлова, Е.М. Биологическая обработка керамических масс – эффективный способ повышения качества строительных материалов / Е.М. Дятлова, Е.С. Какошко, В.А. Бирюк, Р.М. Маркевич // Прогрессивные технологии, технологические процессы и оборудование: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Могилев, 15–16 мая 2003 г. / Могилевский гос. техн. ун-т; редкол.: И.С. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2003. – С. 146–148.

16. Дятлова, Е.М. Улучшение кондиционности глинистого сырья Беларуси путем его биологической обработки / Е.М. Дятлова, Е.С. Какошко, В.А. Бирюк, Р.М. Маркевич // Ресурсо- и энергосберегающие технологии промышленного производства: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Витебск, 20–21 нояб. 2003 г. / Витебский гос. техн. ун-т. – Витебск, 2003. – С. 68–70.

17. Дятлова, Е.М. Биологическая обработка – один из путей повышения качества глинистого сырья / Е.М. Дятлова, Е.С. Какошко, В.А. Бирюк, Р.М. Маркевич // Керамические материалы: производство и применение: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 27–30 мая 2003 г. / ВИМИ; редкол.: В.Н. Андиферов [и др.]. – Москва, 2003. – С. 34–36.

18. Маркевич, Р.М. Накопление метаболитов *Bacillus mucilaginosus* в зависимости от условий культивирования / Р.М. Маркевич, Е.М. Дятлова, Е.С. Какошко, Н.А. Багнюк // Современное состояние и перспективы развития микробиологии и биотехнологии: материалы Междунар. науч. конф., Минск, 26–28 мая 2004 г. / Ин-т микробиологии; редкол.: В.К. Самуйлова [и др.]. – Минск, 2004. – С. 84–85.

19. Какошко, Е.С. Влияние силикатных бактерий на реологические свойства жидкотекучих глинистых систем / Е.С. Какошко // Молодежь в науке 2004: материалы Междунар. науч. конф. молодых ученых, Минск, 8–13 нояб. 2004 г. / НАН Беларуси. – Минск, 2004. – С. 225–229.



20. Маркевич, Р.М. Изучение накопления полисахаридов в культуральной жидкости *Bacillus mucilaginosus*, применяемой для повышения качества глинистого сырья / Р.М. Маркевич, Е.С. Какошко, Е.М. Дятлова, И.В. Егорова // Наука и технология строительных материалов: состояние и перспективы развития: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 25–26 мая 2005 г. / Белорус.гос.технолог.ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2005. – С. 84–86.

21. Какошко, Е.С. Бактериальная обработка глинистого сырья – один из перспективных методов улучшения качества керамики / Е.С. Какошко // Молодые ученые – новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационной деятельности: материалы I Всерос. школы-конференции, Иваново, 23–26 мая 2005 г. – Иваново, 2005. – С. 128–132.

22. Какошко, Е.С. Повышение качества стеновых изделий путем бактериальной обработки керамических масс / Е.С. Какошко, Е.М. Дятлова, В.А. Бирюк // Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Белгород, 2005 г. / Белгород. гос. техн. ун-т; редкол.: А.М. Гридчин [и др.]. – Белгород, 2005. – С. 123–125.

23. Какошко, Е.С. Повышение качественных характеристик полиминерального глинистого сырья путем его биологической обработки / Е.С. Какошко, В.А. Бирюк, Д.Ю. Жуков // Инновационное развитие геологической науки – путь к эффективному и комплексному освоению ресурсов недр: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 19–21 дек. 2007 г. / Республ. унитар. предприятие «Белорус. науч.-исслед. геологоразвед. ин-т»; редкол.: Э.А. Высоцкий [и др.]. – Минск, 2007. – С.133–138.

24. Какошко, Е.С. Повышение дисперсности и адсорбционной способности природных слоистых алюмосиликатов путем микробиологической обработки / Е.С. Какошко, Е.М. Дятлова, В.А. Бирюк, Т.В. Колонтаева // Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности: сб. трудов Пятой междунар. науч.-практ. конф., Санкт-Петербург, 02–05 окт. 2007 г. / Санкт-Петербургский гос. ун-т; редкол.: А.П. Кудинова, Г.Г. Матвиенко. – Санкт-Петербург, 2008. – Т. 13. – С. 200–201.

25. Какошко, Е.С. Получение качественного керамического кирпича на основе биообработанной глины и кварцевых диоритов / Е.С. Какошко, Е.М. Дятлова, В.А. Бирюк // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Могилев, 17–19 апреля 2008 г. / Белорус.-Рос. ун-т; редкол.: И.С. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2008. – С. 215–217.

### **Тезисы докладов**

26. Дятлова, Е.М. Применение биологической обработки керамических масс с целью интенсификации производства изделий / Е.М. Дятлова, Р.М. Маркевич, Е.С. Какошко, В.А. Бирюк // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: тезисы докладов V междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 25–26 июня 2002 г. / Гроднен. гос. ун-т; редкол.: А.И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 2002. – С. 176.

27. Дятлова, Е.М. Биообработанные керамические массы для производства изделий строительного и бытового назначения / Е.М. Дятлова, Р.М. Маркевич, Е.С. Какошко, В.А. Бирюк // тезисы докл. Белорус.-польского науч.-практ. семинара, Брест, 9-11 окт. 2002 г. – Брест, 2002. – С. 214–215.

28. Какошко, Е.С. К вопросу повышения качества строительных материалов и изделий / Научно-технические проблемы производства и повышения потребительских свойств строительных материалов и изделий: тезисы докл. Междунар. семинара, Минск, 30 сент. 2004 г. / Науч. исслед. республ. унитар. предприятие «НИИСМ». – Минск, 2004. – С. 85–87.

29. Дятлова, Е.М. Повышение качества керамики хозяйственного назначения путем биологической обработки керамических масс / Е.М. Дятлова, В.А. Бирюк, Е.С. Какошко // тезисы докл. 4 Белорус.-польского науч.-практ. семинара, Ольштын (Польша), 4–7 окт. 2004 г. – Минск, 2004. – С. 62–64.

30. Какошко, Е.С. Микробиологическая обработка – один из перспективных методов обогащения глинистого сырья / Е.С. Какошко, Е.М. Дятлова / тезисы докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 2007 г. – Москва, 2007. – С. 59.

#### **Патенты Республики Беларусь**

31. Керамическая масса для изготовления стеновых изделий: пат. 7280 Республики Беларусь, МПК7 С 04В 33/04. / Е.М. Дятлова, Е.С. Какошко, В.А. Бирюк, С.Е. Баранцева, М.А. Якимчик; Белорус. гос. технолог. ун-т. – № а20021038; заявл. 18.12.2002; опубл. 30.09.2005 // Афіцыйны бюлетэнь / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2005. – № 3. – Ч. 1. – С. 153.



## РЭЗЮМЭ

Какошка Алена Станіславаўна

### Павышэнне якасных характарыстык полімінеральнай глінянай сыравіны шляхам яе біялагічнай апрацоўкі

**Ключавыя словы:** полімінеральныя гліны, культуральная вадкасць *Bacillus mucilaginosus*, гліністая суспензія, бактэрыі, метабаліты, адсорбцыя, дыспергацыя, амарфізацыя, крышталічная структура, фазавы састаў.

Мэтай работы з'яўляецца паляпшэнне тэхналагічных, структурна-механічных і адсарбцыйных характарыстык полімінеральных глін Рэспублікі Беларусь шляхам іх апрацоўкі культуральнай вадкасцю *Bacillus mucilaginosus*, а таксама павышэнне фізіка-хімічных уласцівасцей керамічных матэрыялаў на аснове біяапрацаванай гліністай састаўляючай.

**Метады даследавання** – рэнтгенафазавы, дыферэнцыяльна-тэрмічны аналіз, аптычная, сканавальная электронная мікраскапія, электронна-зондавы аналіз.

**Атрыманая вынікі.** Устаноўлены кананамэрнасці ўплыву біялагічнай апрацоўкі на ўласцівасці полімінеральных глін ва ўзаемасувязі з іх хіміка-мінералагічным саставам, зыходнай дысперснасцю, колькасцю змяшчэннем іх прыроднай мікрабіёты, колькасцю бактэрыяльных клетак, тэмпературай і працягласцю ізатэрмічных вытрымак. Апытываны тэмпературна-часавыя і канцэнтрацыйныя параметры біялагічнай апрацоўкі даследуемых глін, пры якіх дасягаюцца зададзеныя паказчыкі іх тэхналагічных характарыстык. Устаноўлена, што біялагічная апрацоўка гліністай сыравіны спрыяе дыспергацыі гліністых часцінак і іх частковай амарфізацыі, пры гэтым культуральная вадкасць *Bacillus mucilaginosus* выконвае ролю паверхнева-актыўнага рэчыва, актывізуе іонаабменныя працэсы, спрыяе разрэджанню гліністай суспензіі пры зніжэнні вільгаці і павышэнню яе седыментацыйнай устойлівасці, што дазваляе выключыць выкарыстанне дарагіх электралітаў, забяспечвае больш шырокі інтэрвал разрэджанага стану шлікераў, зніжанэнне значэнняў вязкасці ад 2,6 да 1,9 °Э, каэфіцыента загущэння ад 1,19 да 1,06, а таксама павышэнне хуткасці набору керамічнага чарапка ў порыстыя формы ад 0,08 да 0,11 г/см<sup>2</sup> хвіл.

Пацверджана, што біялагічная апрацоўка гліністай састаўляючай керамічных мас дазваляе павысіць хуткасць сушкі паўфабрыката, інтэнсіфікаваць працэсы спякання і паменшыць тэмпературу абпалу вырабаў на 50 °С. Фарміраванне больш шчыльнай структуры з нязначнай міжзернавай порыстасцю забяспечвае паляпшэнне фізіка-хімічных уласцівасцей керамічных матэрыялаў: павышэнне трываласці ў паветрана-сухім стане на 30–35 %, у абпаленым – на 20–22 %, зніжэнне водапаглынання на 12–15 %, порыстасці на 19–23 % і агульнай усадкі на 5–8 %.

Праведзены прамысловыя выпрабаванні біяапрацаваных керамічных мас ва ўмовах ААТ «Белхудожкераміка» і здзейснены выпуск доследнай партыі керамічных штофаў. Чаканы эканамічны эфект ад прымянення біялагічнай апрацоўкі керамічнага шлікеру складае па стане цэн на 01.09.2007 г. Вр 5,28 млн. (\$ 2500) на 10 000 шт вырабаў.

Галіна выкарыстання вынікаў дысертацыі – керамічная прамысловасць.

## РЕЗЮМЕ

Какошко Елена Станиславовна

### Повышение качественных характеристик полиминерального глинистого сырья путем его биологической обработки

**Ключевые слова:** полиминеральные глины, культуральная жидкость *Bacillus mucilaginosus*, глинистая суспензия, бактерии, метаболиты, адсорбция, диспергация, аморфизация, кристаллическая структура, фазовый состав.

Целью работы является улучшение технологических, структурно-механических и адсорбционных характеристик полиминеральных глин Республики Беларусь путем их обработки культуральной жидкостью *Bacillus mucilaginosus*, а также повышение физико-химических свойств керамических материалов на основе биообработанной глинистой составляющей.

**Методы исследования** – рентгенофазовый, дифференциально-термический анализ, оптическая, скаанирующая электронная микроскопия, электронно-зондовый анализ.

**Полученные результаты.** Установлены закономерности влияния биологической обработки на свойства полиминеральных глин во взаимосвязи с их химико-минералогическим составом, исходной дисперсностью, количественным содержанием их природной микробиоты, количеством вводимых бактериальных клеток, температурой и продолжительностью изотермических выдержек. Оптимизированы температурно-временные и концентрационные параметры биологической обработки исследуемых глин, при которых достигаются заданные показатели их технологических характеристик. Установлено, что биологическая обработка глинистого сырья способствует диспергации глинистых частиц и их частичной аморфизации, при этом культуральная жидкость *Bacillus mucilaginosus* выполняет роль поверхностно-активного вещества, активизирует ионообменные процессы, способствует разжижению глинистой суспензии при снижении влажности и повышению ее седиментационной устойчивости, что позволяет исключить использование дорогостоящих электролитов, обеспечивает более широкий интервал разжиженного состояния шликеров, снижение значений вязкости от 2,6 до 1,9 °Э, коэффициента загустеваемости от 1,19 до 1,06, а также увеличение скорости набора керамического черепка в пористые формы от 0,08 до 0,11 г/см<sup>2</sup> мин.

Подтверждено, что биологическая обработка глинистой составляющей керамических масс позволяет ускорить сушку полуфабриката, интенсифицировать процессы спекания и снизить температуру обжига изделий на 50 °С. Формирование более плотной структуры с незначительной межзерновой пористостью обеспечивает улучшение физико-химических свойств керамических материалов: повышение прочности в воздушно-сухом состоянии на 30–35 %, в обожженном – на 20–22 %, снижение водопоглощения на 12–15 %, пористости на 19–23 % и общей усадки на 5–8 %.

Проведены производственные испытания биообработанных керамических масс в условиях ОАО «Белхудожкерамика» и осуществлен выпуск опытной партии керамических штофов. Ожидаемый экономический эффект от использования биологической обработки керамического шликера составляет по состоянию цен на 01.09.2007 г. Вг 5,28 млн. (\$ 2500) на 10 000 шт. изделий.

Область применения результатов диссертации – керамическая промышленность.



## SUMMARY

Kakoshko Elena Stanislavovna

### **The Increase of qualitative characteristics of polymineral clay raw materials by means of its biological processing**

**Keywords:** polymineral clay, culture liquid *Bacillus mucilaginosus*, clay suspension, bacteria, metabolites, adsorption, dispersion, amorphisation, crystal structure, phase structure.

The work aims at improving of the technological, structural-mechanical and adsorption characteristics of polymineral clays in the Republic of Belarus by means of their processing with culture liquid *Bacillus mucilaginosus*, and also at increasing of physicochemical properties of ceramic materials on the basis of the bioprocessed clay component.

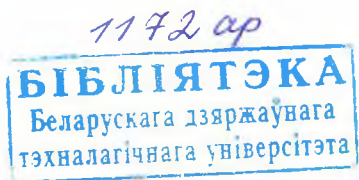
**Research methods** – X-ray, the differential-thermal analysis, optical, scanning electronic microscopy, electron probe analysis.

**The obtained results.** The laws of biological processing influence on polymineral clay properties in interrelation with their chemical-mineralogical constitution, initial dispersion, quantitative maintenance of their natural microbiota, quantity of entered bacterial cells, temperature and duration of isothermal endurances are determined. Temperature-time and concentration parametres of biological processing of clays been investigated. Biological processing of clay raw materials is determined to promote the dispersion of clay particles and their partial amorphisation, thus culture liquid *Bacillus mucilaginosus* acts as a surface active substance, activates the ionic exchange processes, facilitates the dilution of clay suspension at the humidity decrease, increases sediment stability that allows to exclude the use of expensive electrolites, provides: wider interval of dilution condition slurries, lower values of viscosity from 2,6 to 1,9 °Э, the factor of solidification from 1,19 to 1,06 and increased of mines speed of a set of weight of casting in porous from 0,08 to 0,11 g/sm<sup>2</sup>.

It is confirmed, that biological processing of a clay component of ceramic mixture allows to accelerate half-finished product drying, to intensify the processes of sintering and to low temperature of products roasting by 50 °C. The formation of denser structure with insignificant intergrain porosity provides the improvement of physicochemical properties of ceramic materials: durability increase in an air-dry condition – by 30–35 %; in burnt condition – by 20–22 %; the decrease of water absorption – by 12–15 %; porosity – by 19–23 % and the general shrinkage – by 5–8 %.

The industrial tests of the bioprocessed ceramic mixture have been carried out at the JSC «Belchudojkeramika» where the output of the pilot batch of ceramic shtoffs have been done. The expected economic effect from the application of biological processing of a clay component of ceramic slurry will be Br 5,28 million (\$ 2500) per 10 000 piece of products according to the prices on the 01.09.2007

The field of the dissertation results application is a ceramic industry.



Научное издание

Какошко Елена Станиславовна

**ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ПОЛИМИНЕРАЛЬНОГО ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ  
ПУТЕМ ЕГО БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук  
по специальности

05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических  
материалов

Ответственный за выпуск Е.С. Какошко

Подписано в печать 26.01.2009. Формат 60×84 1/16.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 1,4. Уч.-изд. л. 1,4.  
Тираж 60 экз. Заказ 28.

Учреждение образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220006, Минск, Свердлова, 13а.  
ЛП № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220006, Минск, Свердлова, 13.  
ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.