

с петроситаллом, отливаются изделия, которые без охлаждения подвергаются кристаллизации в предварительно нагретой до 780-790 °С печи в течение 30 мин (кристаллизация "сверху"). В отличие от петроситалла каменное литье имеет более крупнокристаллическую структуру (размеры кристаллов до 10 мкм).

Детали из стеклокристаллического материала, полученные методом термопластической технологии. Особенность получения ситалловых образцов по этому методу состоит в том, что в циклонную пыль добавляется 1,0 мас. % оксида хрома, заваривается с парафином (12,5 мас. %) вязкотекучая масса, затем под давлением термопластическим методом прессуются изделия, которые охлаждаются и подвергаются ситаллизации при температуре 800-820 °С в течение 1 ч.

Показатели свойств полученных стеклокристаллических материалов по своим значениям близки и составляют:

– микротвердость, МПа	9500-9800;
– плотность, кг/м ³	2900-2950;
– химическая устойчивость в 1н НСl, %	до 99,50;
– износоустойчивость, % / ч	0,01 0,02.

Таким образом, рециклинг отходов производства дорожно-го щебня – отсевов и циклонной пыли позволяет превратить их в полезный народнохозяйственный продукт. Вышеуказанные стеклокристаллические материалы могут найти применение а различных отраслях промышленности: металлургической, химической, горнодобывающей, легкой, а также в индустриальном текстиле, приборостроении, где эксплуатация изделий связана с работой в условиях абразивного износа, агрессивных сред и трения различной природы.

УДК 666.295

А.Н. Морева, И.А. Левицкий
(БГТУ, г. Минск)

ЦВЕТНЫЕ МАТОВЫЕ ГЛАЗУРИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Исследования в области разработки новых видов глазурных покрытий из недефицитного и дешевого сырья, в том числе отходов химической промышленности, обеспечивают важное народно-хозяйственное значение, так как наряду со снижением стои-

ности продукции решается вопрос охраны окружающей среды. В данной работе изучена возможность получения цветных матовых глазурных покрытий с использованием отработанных катализаторов в качестве красящих компонентов.

Отработанные катализаторы представляют собой в основном тонкодисперсные материалы, иногда в виде гранул или таблеток. Порошкообразные катализаторы практически не требуют дополнительного измельчения, а таблетированные и гранулированные катализаторы сравнительно легко подвергаются помолу. По своему химическому составу отходы близки к известным керамическим пигментам, служащим для окрашивания покрытий. Ценным для глазурей является повышенное содержание соединений меди, цинка, хрома, кобальта, никеля, железа в составе отходов. Наряду с окрашивающим воздействием на стекловидные покрытия оксиды данных элементов должны оказывать катализирующее действие на процессы фазового разделения, что способствует получению хорошо заглушенных цветных покрытий.

За основу взята область составов матовых глазурей, системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, включающая, мас. %: 10 Na_2O ; 10–20 ($\text{CaO}+\text{MgO}$); 8–17 B_2O_3 ; 5 Al_2O_3 ; 50–65 SiO_2 . В качестве сырьевых материалов для приготовления фритты применялись: песок кварцевый Гомельского ГОКа, сода кальцинированная техническая, кислота борная, мел волковысский, доломит месторождения "Руба" и глинозем технический. Фритту варили с поддержкой при максимальной температуре 1450 °C в течение 1 ч и последующей грануляцией в холодную воду. Глазурный шликер получали путем мокрого помола в шаровой мельнице фритты с добавкой 5 мас. % огнеупорной глины и 3–10 мас. % отработанных катализаторов. Тонина помола составляла остаток на сетке № 0063 не более 0,2%. Глазурные суспензии имели влажность 42–45%, плотность по ареометру составляла $(1,56-1,62) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Глазурный шликер наносили на черепок майоликовых изделий и изразцов, которые предварительно обжигались на утиль при температуре 900–920 °C и характеризовались водопоглощением 18–20%. ТКЛР керамического черепка составляет $(72-78) \cdot 10^{-7} \text{ К}^2$.

Заглазурованные образцы подвергали обжигу в электрических печах в температурном интервале 950–1000 °C с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч.

Качество и фактура поверхности, цвет и свойства глазурных покрытий различались в зависимости от химического состава. В синтезированных покрытиях наблюдалось увеличение интенсивности глушения по сравнению с базовыми составами, не содержащими отходов в качестве мельничных добавок. Следует также отметить, что введение небольших количеств отходов (свыше 3 мас. %) способствует снижению температуры формирования покрытия на 30–40 °С за счет модифицирующего воздействия красящих катионов.

Кроме того, введение большинства отработанных катализаторов улучшает смачивающую способность глазури. Наиболее существенно улучшают смачивающую способность Cr_2O_3 , CuO .

Опытные покрытия характеризовались широкой цветовой гаммой в зависимости от состава использованных отходов. Так, глазури, содержащие в качестве пигментирующей добавки отходы цинк-кобальтового катализатора, изменяли свой цвет от сине-фиолетового до ярко синего. Это объясняется присутствием в них катионов Co^{2+} и Co^{3+} . Светло-лазурные матовые покрытия получены при использовании отходов, содержащих в различных соотношениях катионы цинка и меди. Доминирующая бирюзовая окраска характерна для глазури с добавками, в которых присутствовали катионы хрома в комбинациях с катионами никеля или меди. Отработанные хром-никелевые и хром-медные катализаторы в количестве до 10 мас. % придают покрытиям зеленый цвет с голубыми и синими оттенками различной насыщенности.

РФА покрытий показал наличие в качестве основных кристаллических фаз волластонита и диопсида, а также шпинелей. Электронно-микроскопическое исследование глазури подтвердило их кристаллическую структуру.

Для глазури определены физико-химические свойства, показывающие их соответствие требованиям нормативной документации. ТКЛР исследуемых составов находился в пределах $(59,41-75,68) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$, причем наблюдалось его уменьшение с ростом содержания B_2O_3 и снижением количества CaO в составах. С повышением количества MgO ТКЛР глазури возрастал. Оксид кремния не оказывает существенного влияния на изменение ТКЛР.

Блеск базовой глазури составил 20–25%, при введении отходов катализаторов значения блеска повышаются на 5–10% со-

ответственно их вводимому количеству. Зависимость блеска глазурных покрытий от их состава имеет нелинейный характер, что обусловлено особенностями строения покрытий. С увеличением содержания CaO взамен B_2O_3 наблюдается тенденция повышения матовости покрытий и соответствующее снижение блеска. При замене в составах B_2O_3 на MgO происходит небольшое усиление матовости покрытий. Зависимость микротвердости покрытий от состава имеет аналогичный характер. В целом с ростом содержания CaO при замене на B_2O_3 микротвердость также возрастает. Однако SiO_2 оказывает более существенное влияние на данное свойство и увеличивает микротвердость несмотря на снижение в составе CaO. При постоянном содержании (CaO+MgO) микротвердость покрытия находится в сложной зависимости от соотношения CaO и MgO. Такое изменение микротвердости можно связать с преобладанием определенной кристаллической фазы в покрытии. Следует отметить, что определяющее значение в формировании фазового состава глазури имеет содержание в них CaO.

В результате эксперимента выделены составы цветных матовых глазури, имеющие наиболее привлекательный вид, для которых характерны достаточно высокие показатели физико-химических свойств, широкая цветовая гамма и сочность окраски, отсутствие внешних дефектов. Наибольший интерес представляют матовые глазури, содержащие добавки отработанных хром-никелевых и цинк-медных и кобальтсодержащих катализаторов в количестве 5 и 10 мас.%. Обжиг покрытий следует проводить в температурном интервале 960–980 °C.

Установлено, что при добавке отработанных катализаторов в состав матовой глазури медь в покрытиях присутствует в виде двухвалентных катионов Cu^{2+} , кобальт, железо и марганец — в виде двух- и трехвалентных катионов. В глазури, содержащих оксиды хрома, преобладают катионы Cr^{3+} .

Таким образом, использование отходов химических производств, а именно отработанных катализаторов, при декорировании керамических изделий позволит расширить ассортимент выпускаемой продукции благодаря получению покрытий новой цветовой гаммы, снизить стоимость продукции. Кроме того, это дает возможность не только расширить сырьевую базу, но и утилизировать отходы.