



**Елена Станиславовна
Какошко**
Младший научный со-
трудник



**Евгения Михайловна
Дятлова**
Доцент, кандидат техни-
ческих наук



**Виктор Алексеевич
Бирюк**
Старший преподаватель,
кандидат технических
наук

ВЛИЯНИЕ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛИН РАЗЛИЧНОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА (обзор)

Е. С. Какошко, Е. М. Дятлова, В. А. Бирюк, Н. И. Заяц

Белорусский государственный технологический университет

Современное производство строительных материалов и изделий, в том числе на основе глинистого сырья, предопределяет использование многокомпонентных смесей, разработку новых и совершенствование имеющихся технологий, повышение качества продукции, организацию выпуска высокоэффективных видов изделий многофункционального назначения и применение более мощного технологического оборудования. В таких условиях первостепенное значение приобретает экономное использование минеральных и топливно-энергетических ресурсов, особенно в такой энерго- и ресурсоемкой отрасли, как производство керамики.

До недавнего времени керамические предприятия Республики Беларусь использовали для производства изделий строительного и бытового назначения огнеупорные и тугоплавкие глины Украины и России. В по-

следние годы в связи с импортозамещением сырьевых материалов в республике повсеместно внедряются в производство составы масс на основе местного минерального сырья, что обусловлено главным образом повышенной стоимостью высококачественных привозных аналогов и большими затратами на их транспортировку.

Глинистое сырье Беларуси характеризуется полиминеральностью состава и, в частности, значительным содержанием гидрослюда, а также примесных минералов кварца, карбонатных и железистых включений, что оказывает негативное влияние на реологические, структурно-механические, сушильные и другие свойства керамических масс, а также на процессы

спекания материалов на их основе. Поэтому ведется поиск новых, более эффективных методов улучшения качественных показателей полиминеральных глин и масс на их основе с целью частичной или полной замены импортируемого алюмосиликатного сырья и вовлечения в производство сырьевых материалов новых или ранее не использовавшихся месторождений Беларуси.

Проблема повышения качества глинистого сырья постоянно находилась в центре внимания ведущих специалистов и ученых-керамиков, которые широко изучали применение различных методов воздействия на глины и глиносодержащие массы. Это как простой метод длительного вылеживания при постоянной влажности и температуре, так и более сложные способы обработки сырья или его смесей различными химическими веществами и реагентами.

Известно, что длительное вылеживание глинистого сырья способствует изменению дисперсности, увеличению его пластичности, улучшению формовочных свойств, снижению чувствительности к сушке, а также повышению прочности полуфабриката и готового изделия. Однако использование данного метода на современном керамическом производстве требует дополнительных капитальных затрат на строительство и эксплуатацию помещений для хранения массы и приводит к увеличению продолжительности технологического цикла.

В последние десятилетия широкое распространение получили микробиологические методы обогащения глинистого сырья, позволяющие при незначительных дополнениях в технологическом процессе добиться ощутимых результатов в изменении природной текстуры глин, в улучшении их физико-химических свойств, а также качественных показателей готовых изделий.

Проведенные исследования в нескольких научных организациях (МХТИ им. Д. И. Менделеева — РХТУ, МолдНИИстром, НИИстройкерамика), а также апробация полученных результатов на некоторых крупных предприятиях показали эффективность использования микроорганизмов для улучшения свойств глин Украины и России. Из всего разнообразия микроорганизмов были использованы только штаммы так называемых

силикатных бактерий, относящиеся к виду *Bacillus mucilaginosus*, subsp. nova: siliceous.

В а. с. СССР 658112, 992483, 1167168 и работе [1] предлагается способ обработки глины путем введения в нее суспензии культуры бактерий *Bacillus mucilaginosus* различных штаммов с целью увеличения удельной поверхности и числа пластичности глины, снижения чувствительности к сушке, а также повышения механической прочности сырца и обожженных материалов.

Подобные исследования полиминерального глинистого сырья Беларуси, которое существенно отличается по химико-минералогическому составу и физико-химическим свойствам от указанного, не проводились.

Цель нашей работы — исследовать влияние микробиологической обработки глинистого сырья различного минералогического состава на его структурно-механические, реологические, сушильные и другие свойства. Предполагалось, что микробиологическая обработка глинистого сырья позволит значительно улучшить его физико-технические характеристики и, как следствие, расширить области использования в керамической промышленности.

Для исследования было выбрано глинистое сырье месторождений Беларуси, различающееся по химико-минералогическому составу, в частности глины месторождений “Гайдуковка” (Минская обл.), “Лукомль” и “Заполье” (Витебская обл.). Все глинистое сырье легкоплавкое, полиминеральное, среднedisперсное, относится к группе каолинитомонтмориллонитогидро-слиудистых глин. Основными минералами, составляющими глины, являются каолинит, монтмориллонит, иллит, вермикулит, глауконит в различных соотношениях; в качестве примесей содержатся свободный кварц, полевой шпат и кальцит. Усредненный химический состав исследуемых глин приведен в табл. 1.

В качестве биологического реагента была использована бактериальная суспензия культуры *Bacillus mucilaginosus*, приготовленная из сухого спорового материала.

Чистая культура указанных бактерий образует на агаризованной среде довольно крупные, совершенно прозрачные, слизистые, выпуклые с ровными краями колонии, напоминающие капли бесцветной жидкости (рис. 1, а). Культура спорообразующая, отрицательная по Граму. Размеры клеток, имеющие формы палочек, составляют 4–7 мкм в длину и 1,2–1,4 мкм в поперечнике, однако величина их, как и других микроорганизмов, не бывает строго постоянной и определяется характером питательной среды. Клетки располагаются

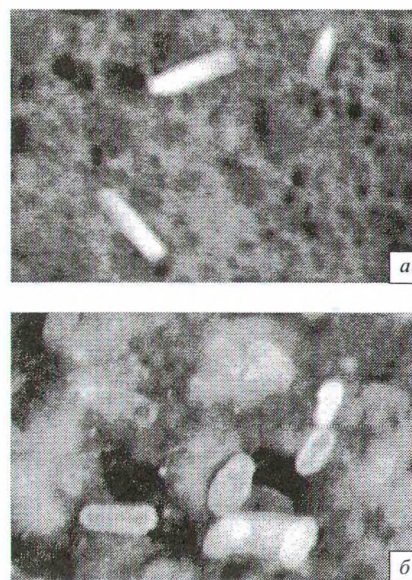


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки культуры бактерий *Bacillus mucilaginosus*
а — молодые вегетативные клетки; б — клетки после 10-дневной выдержки

на некотором расстоянии друг от друга, что вызвано наличием у них капсул. Капсула представляет собой студенистую, плотной консистенции массу, по химическому составу состоящую из полисахаридов или полипептидов. При увеличении срока выдержки (от 10 до 14 сут) палочка в капсуле сильно расширяется и теряет свои контуры (рис. 1, б). При старении капсулы наступает лизис, т. е. ее разрушение под действием ферментов, образующихся в процессе жизнедеятельности бактерий.

Для установления влияния бактерий *Bacillus mucilaginosus* на технологические свойства исследуемых глин были приготовлены бактериальные суспензии с различными концентрациями бактериальных клеток — 150, 100 и 75 млн клеток в 1 мл. Изменение количества бактерий проводили путем последовательного разведения суспензий.

Подбор интервала концентраций бактерий осуществляли исходя из литературных данных, а также на основе предварительных опытов, которые позволили установить начальные концентрации бактерий, оказывающие влияние на структурные характеристики глин.

Для проведения эксперимента пробы глин подвергали помолу до прохождения через сетку № 1 с последующим увлажнением и роспуском. Обработку глинистого сырья осуществляли путем добавления в него бактериальной суспензии в количестве 2 мл (соответ-

Таблица 1

Месторождение	Массовое содержание, %								п.п.п.
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	
“Гайдуковка”	55,88	13,80	4,49	0,84	3,75	2,62	8,16	0,48	10,10
“Лукомль”	50,38	17,67	7,44	0,68	4,49	2,90	5,46	0,92	9,95
“Заполье”	57,60	14,91	5,51	0,76	3,80	1,89	6,61	0,72	8,20

Таблица 2

Место- рождение	контроль- ной	рН глинистых суспензий					
		обработанных при температуре 18 °С в течение, сут			обработанных при температуре 30 °С в течение, сут		
		3	5	7	3	5	7
“Гайдуковка”	8,00	8,00	8,05	8,07	8,07	8,05	8,03
“Лукомль”	7,82	7,73	7,75	7,72	7,75	7,64	7,68
“Заполье”	7,84	7,80	7,81	7,81	7,75	7,62	7,71

ственно концентрация бактериальных клеток составляла около 300 млн шт. в пересчете на 100 г сухого вещества) до обеспечения требуемой влажности — 50 %, которая не изменялась с введением бактерий, так как количество воды корректировали в зависимости от количества вводимой бактериальной суспензии. Образцы глинистых суспензий с введенными бактериальными клетками выдерживали при комнатной температуре и в термостате при температуре $30 \pm 0,5$ °С в течение 72, 120 и 168 ч. Аналогичной изотермической выдержке были подвергнуты глинистые суспензии без бактерий (контрольные).

На основании предварительно проведенных исследований [2] были подобраны оптимальные условия бактериальной обработки: влажность глинистой суспензии — 45–50 %, концентрация бактериальных клеток — не менее 150 млн шт. в 1 мл бактериальной суспензии, температура обработки — около 30 °С, продолжительность изотермической выдержки — 72–120 ч (3–5 сут).

В настоящее время установлено, что разрушение минералов происходит под действием соединений, продуцируемых микроорганизмами. К числу таких соединений относятся минеральные и органические кислоты, биогенные щелочи, хелатообразователи и др. В зависимости от условий среды культивирования и вида микроорганизмов может быть использовано то или иное средство для разрушения минералов. При этом могут происходить различные реакции, основными из которых являются гидролиз, ионный обмен, карбонизация, комплексообразование, простое растворение, химическая перестройка [3].

Протекание указанных реакций должно сказываться на активности ионов водорода и концентрации подвижных форм металлов в водных суспензиях глин, прежде всего одновалентных — натрия и калия.

С целью оценки воздействия бактерий на исследуемые глины после каждого временного интервала измеряли рН, концентрации нитрат-ионов, а также ионов натрия и калия в контрольных и обработанных глинистых суспензиях. Водородный показатель определяли рН-метром, а концентрации нитрат-ионов, ионов калия и натрия — ионометрическим методом с использованием ионоселективных электродов. В качестве вспомогательного использовали хлорсеребряный электрод.

Полученные результаты по влиянию температуры и продолжительности воздействия силикатных бактерий на рН показали (табл. 2), что введение бактерий и выдержка при температуре 18 °С практически не отражается на изменении рН среды всех проб глин, что связано с недостаточно активным процессом их жизнедеятельности при указанной температуре. Повышение температуры до 30 °С интенсифицирует процесс размножения бактерий, что приводит к

хотя и незначительному, но более существенному изменению рН. Причем наблюдается общая для всех глин закономерность: при увеличении продолжительности выдержки от 3 до 5 сут рН снижается, а после 7 сут выдержки — несколько возрастает. Очевидно, на начальных этапах бактериальной обработки, когда происходит интенсивный рост бактерий, выделяемые бактериями органические и другие кислоты способствуют снижению водородного показателя. В дальнейшем, по мере накопления продуктов метаболизма, интенсифицируются процессы гидролиза и взаимодействия продуктов метаболизма с минералами, что приводит к росту рН.

Исследования концентрации ионов натрия (рис. 2, а) в глинистых суспензиях показали, что она в трех пробах различна и определяется химико-минералогическим составом глин и их дисперсностью. Глина месторождения “Гайдуковка” отличается повышенным содержанием натрия и достаточно высокой дисперсностью, что и определяет высокие концентрации ионов натрия в дисперсной среде. Как следует из экспериментальных данных, концентрации ионов натрия в контрольных образцах и обработанных бактериальной суспензией различаются несущественно. Поскольку натрий входит в состав глин в основном в виде легкорастворимых солей, количество подвижных форм натрия будет определяться в большей степени их растворимостью. Некоторое увеличение концентрации ионов натрия в обработанных бактериями глинистых суспензиях можно объяснить как диспергацией глинистых частиц под действием бактерий и увеличением площади поверхности их контакта с раствором, так и выделением ионов натрия из остатков натрийсодержащей материнской породы.

Несмотря на то, что общее содержание калия в глинах выше, чем натрия, концентрации ионов калия в глинистых суспензиях существенно ниже (рис. 2, б). Однако, в отличие от концентрации ионов натрия, бактериальная обработка приводит к росту концентрации ионов калия в суспензиях в среднем в 1,5–2 раза. Поскольку калий входит в состав гидрослюдистых минералов, увеличение содержания подвижных форм калия в обработанной глинистой суспензии является подтверждением разрушения минералов бактериями.

Активный рост бактерий подтверждает также результаты определения концентрации нитрат-ионов

(рис. 2, в), которые можно использовать для контроля за процессом размножения бактерий. Повышение содержания этих ионов в биообработанных глинистых суспензиях свидетельствует об активном процессе жизнедеятельности бактерий.

Для определения основных физико-технических характеристик исследуемого сырья (степени дисперсности, пластичности, коэффициента чувствительности к сушке, воздушной линейной усадке) глинистые суспензии частично обезвоживали путем испарения воды.

Установлено, что бактериальная обработка глинистого сырья способствует диспергированию частиц, что связано с частичной деструкцией алюмосиликатной составляющей. При этом увеличивается число частиц в единице объема и, соответственно, число контактов, прочность которых ниже, чем в необработанном сырье. Это обусловлено действием веществ, выделяемых бактериями в процессе их жизнедеятельности. По данным работы [1], в состав слизи, продуцируемой бактериями *Bacillus mucilaginous*, входит около 95 % высокомолекулярных полисахаридов, около 5 % белков, содержащих в основном аминокислоты (алифатические, ароматические и основные), незначительное количество (менее 1 %) кремнийорганических соединений и коллоидной кремниевой кислоты. Эти вещества адсорбируются на глинистых частицах и ослабляют прочность контактов, в результате чего подвижность частиц увеличивается.

Большое значение в технологии обработки глин имеет размер частиц минералов, входящих в их состав. Глины — полидисперсный минерал, и именно размер глинистых частиц в основном определяет пластичность глин при смешивании с водой и ряд других технологических свойств.

Гранулометрический состав (степень дисперсности) исследуемых глин определяли методом седиментационного анализа, который основан на количественном распределении частиц по крупности в зависимости от продолжительности их оседания в водной среде. Установлено, что биологическая обработка приводит к изменению распределения частиц по фракциям, которое зависит от минералогического состава глины и ее естественной микрофлоры.

Для всех глин характерно увеличение количества тонкой фракции после микробиологической обработки. Это свидетельствует о том, что бактерии активизируют свою деятельность избирательно, и это касается тонкодисперсных фракций. На средние и крупнозернистые фракции бактериальная обработка практически не оказывает заметного влияния, по крайней мере при данной продолжительности микробиологического воздействия. Сравнительные характеристики основных свойств глинистого сырья до и после бактериальной обработки при оптимальных условиях (количество бактериальных клеток примерно 300 млн шт., температура обработки 30 °С, продолжительность выдержки 120 ч) приведены в табл. 3.

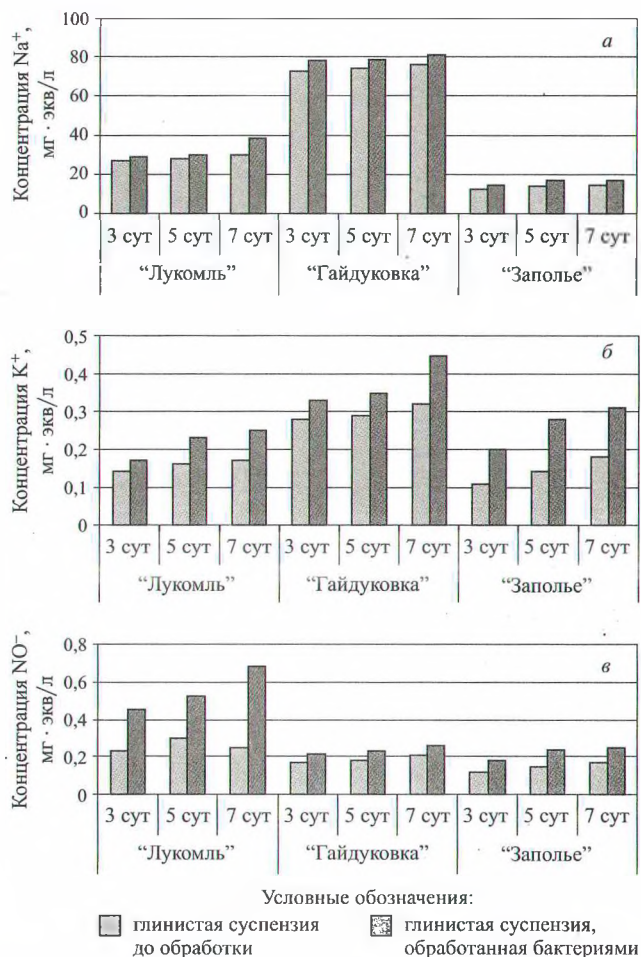


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов натрия (а), ионов калия (б) и нитрат-ионов (в) в глинистых суспензиях от вида глины и продолжительности бактериальной обработки

Следует отметить, что глины месторождений “Гайдуковка” и “Лукомль” обладают достаточно богатой и развитой естественной микрофлорой. Данное предположение подтверждается исследованием этих глин на наличие естественной микрофлоры [4], что позволило выделить из глины месторождения “Лукомль” шесть штаммов, а из глины месторождения “Гайдуковка” — пять штаммов микроорганизмов, морфологические характеристики которых совпадают с характеристиками колоний *Bacillus mucilaginous*.

Увеличение степени дисперсности глинистого сырья приводит к повышению такого важного технологического свойства, как пластичность. Из данных табл. 3 видно, что после бактериальной обработки пластичность глин повышается в среднем в 1,4 раза, но это влияние неоднозначно для разных глин.

Для сравнения воздействия бактерий на структурообразование глинистых дисперсных систем наряду с глинистой суспензией была исследована пластичная масса на основе глины влажностью 18 % месторождения “Гайдуковка”. Сравнивая результаты воздействия бактерий на глинистую суспензию влажностью 50 % и пластичную массу влажностью 18 %, необходимо отметить, что активнее ведут себя бактерии в дисперсиях с более высокой влажностью, и поэтому их влияние

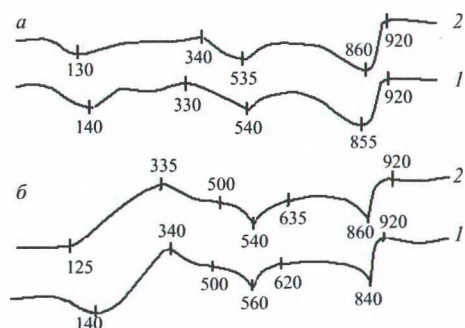


Рис. 3. Кривые (°C) дифференциально-термического анализа (а) и термогравиметрические кривые потери массы (б) глины месторождения "Заполье" до обработки (1) и после обработки бактериальной суспензией при оптимальных условиях (2)

более ощутимо. Небольшая вязкость суспензии и малая пластическая прочность системы создают благоприятные условия для жизнедеятельности бактерий, усиливают их проникающую способность к минеральным частицам и в межслоевое пространство слоистых силикатов, а также способствуют более свободной миграции органических продуктов жизнедеятельности бактерий. Образующиеся кремнийорганические кислоты растворяются в свободной воде суспензии и более равномерно распределяются по системе.

В отличие от суспензий пластичные массы характеризуются большей бингамовской вязкостью и пластической прочностью. Такая система менее подвижна, так как вода находится в связанном состоянии под действием электростатических сил глинистых частиц, которые, как известно, несут отрицательный заряд и создают вокруг себя электрическое поле. Все это препятствует миграции бактерий и их активной жизнедеятельности. Образующиеся продукты жизнедеятельности бактерий адсорбируются на активных участках глинистых частиц, и процессы их диффузии замедляются, что уменьшает эффективность их воздействия.

Логично было бы предположить, что с повышением дисперсности и пластичности сырья увеличиваются коэффициент чувствительности к сушке, а также воздушная линейная усадка образцов из таких глин. Однако результаты исследования позволили установить, что эти показатели снижаются. Такое поведение

глин, подвергнутых бактериальной обработке, можно объяснить тем, что в результате жизнедеятельности бактерий образующиеся коллоидные органические вещества способствуют склеиванию глинистых частиц при сушке и повышению водоудерживающей способности. Кроме того, можно предположить, что часть воды при длительной выдержке переходит из свободного состояния в рыхло- и прочносвязанное за счет увеличения сил физико-химического и электростатического воздействия, которые дополнительно возникают при деструкции глинообразующих минералов. Такая вода, связанная значительно сильнее в дисперсной системе, будет удаляться при более высокой температуре, т. е. весь процесс дегидратации более растянут в температурном интервале.

Этим можно объяснить пониженные значения воздушной усадки и коэффициента чувствительности к сушке, которые по методике З. Носовой [5] определяют в процессе сушки образцов при температуре $100 \pm 5^\circ\text{C}$, что недостаточно для полного удаления влаги из системы. Данные предположения подтверждаются результатами дифференциально-термического и термогравиметрического анализов образцов исходной и биообработанной глины (на примере глины месторождения "Заполье").

Так, для биообработанной глины при оптимальных параметрах первый эндотермический эффект сглаживается и растягивается в более широком температурном интервале (рис. 3), поскольку часть воды переходит в связанное состояние и ее удаление сдвигается в сторону более высоких температур. Это можно объяснить повышением дисперсности глины и увеличением содержания частиц размером менее 1 мкм, а также воздействием продуктов жизнедеятельности бактерий, образованием органических коллоидов, что также способствует удерживанию воды.

Судя по термогравиметрической кривой (рис. 4), потери массы исследуемой глины происходят более плавно в более широком температурном интервале, что благоприятно сказывается на процессе сушки, так как усадочные явления материалов будут растянуты во времени. Это ведет к снижению коэффициента чувств-

Т а б л и ц а 3

Основные свойства	Глинистое сырье месторождения					
	"Гайдуковка"		"Лукомль"		"Заполье"	
	до обработки	после обработки	до обработки	после обработки	до обработки	после обработки
Число пластичности	13,2	21,2	16,7	22,3	12,3	17,2
Воздушная линейная усадка, %	6,0	5,5	8,1	7,3	6,5	4,5
Коэффициент чувствительности к сушке	1,10	0,77	1,15	0,87	1,10	0,68
Содержание, %, частиц размером, мм:						
менее 0,001	43,20	49,80	59,30	64,90	27,13	32,20
0,001 – 0,005	20,60	19,04	23,10	21,00	22,89	28,10
0,005 – 0,01	18,65	13,00	8,20	4,00	19,50	15,44
0,01 – 0,063	2,79	6,50	7,60	6,50	28,30	22,05
более 0,063	4,80	4,70	3,50	3,60	2,21	2,19

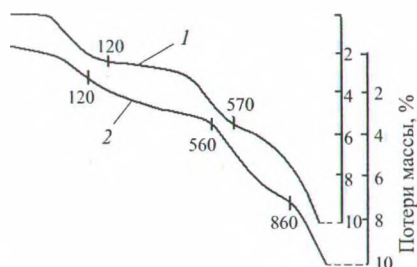


Рис. 4. Термогравиметрические кривые (°C) потери массы глины месторождения "Заполье" до обработки (1) и после обработки бактериальной суспензией при оптимальных условиях (2)

вительности к сушке и позволяет сократить цикл сушки без опасности возникновения трещин.

Таким образом, изменение свойств глинистого сырья, подвергнутого бактериальной обработке, происходит как за счет активизации естественной микрофлоры, так и за счет продуктов метаболизма, выделяемых бактериями в процессе жизнедеятельности. Установлено благотворное влияние бактерий *Bacillus tuscilaginous* на технологические свойства исследуемого глинистого сырья, что позволит улучшить качественные показатели керамических материалов на его основе.

Увеличение дисперсности и пластичности глин, снижение воздушной линейной усадки и коэффициента чувствительности к сушке способствуют сокраще-

нию цикла сушки изделий, уменьшению брака при сушке, активизации процесса спекания и снижению температуры обжига изделий, что обеспечит экономию топливно-энергетических ресурсов, а также повышение прочности полуфабриката и готового изделия.

Использование нетрадиционного метода бактериальной обработки в керамической промышленности позволит сократить потребление энергетических ресурсов, затрачиваемых на испарение механической влаги полуфабрикатов изделий, а также расширить сырьевую базу глинистого сырья, в том числе путем разработки местных месторождений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биотехнология в керамической промышленности / В. В. Баранов, С. Н. Вайнберг, А. С. Власов и др. // XIV Конф. силикатной промышленности и науки о силикатах. — Будапешт, 1978. — Т. 4. — С. 125 – 130.
2. Исследование влияния биообработки на свойства глинодержатых дисперсных систем / Е. М. Дятлова, Р. М. Маркевич, Е. С. Какошко и др. // Тр. Белорус. гос. технологич. ун-та. — 2003. — Вып. XI. — С. 168 – 174.
3. Аристовская Т. В. Микробиология процессов почвообразования. — Л.: Наука, 1980. — 187 с.
4. Выделение из местного сырья бактерий, способных к разложению силикатов / Р. М. Маркевич, Е. М. Дятлова, Е. С. Какошко, М. В. Крепская // Тр. Белорус. гос. технологич. ун-та. — 2002. — Вып. XI. — С. 25 – 28.
5. Лукин Е. С., Андрианов Н. Т. Технический анализ и контроль производства керамики. — М.: Стройиздат, 1986. — 272 с.

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

КАФЕДРА ТЕХНОЛОГИИ СТЕКЛА И КЕРАМИКИ

Готовит инженеров-химиков-технологов по специализациям "Технология стекла и ситаллов", "Технология тонкой, функциональной и строительной керамики", "Технология эмалей и защитных покрытий", "Химическая технология огнеупорных материалов".

Осуществляет подготовку аспирантов по специальности "Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов".

Ведет научно-исследовательские работы по разработке новых видов стекол, ситаллов (в том числе биоситаллов), керамики, огнеупоров, теплоизоляционных и фильтрующих материалов, глазурей различного назначения для строительной и художественной керамики.

Приглашаем к сотрудничеству!

Наш адрес: Беларусь, 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а

Тел.: (0172) 227-43-08

Факсы: (0172) 227-62-17, 226-10-75

E-mail: keramika@bstu.unibel.by