

Интернет-журнал «Наукоедение» ISSN 2223-5167 <http://naukovedenie.ru/>

Том 9, №3 (2017) <http://naukovedenie.ru/vol9-3.php>

URL статьи: <http://naukovedenie.ru/PDF/64TVN317.pdf>

Статья опубликована 13.06.2017

Ссылка для цитирования этой статьи:

Пожидаев Д.А., Гуляев В.Т., Глухова А.Н., Максимов Л.И. Влияние хлора на пигментацию цеолитсодержащей глазури // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» Том 9, №3 (2017) <http://naukovedenie.ru/PDF/64TVN317.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ.

УДК 666.295.4

Пожидаев Дмитрий Александрович¹

ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет», Россия, Владивосток
Аспирант
E-mail: pda15@yandex.ru

Гуляев Владимир Трофимович

ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет», Россия, Владивосток
Профессор кафедры «Строительства и управления недвижимостью»
Кандидат технических наук, доцент
E-mail: gvt51@mail.ru

Глухова Александра Николаевна

ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет», Россия, Владивосток
Студент
E-mail: sandra_salman@bk.ru

Максимов Лев Игоревич

ФГБОУ ВПО «Тюменский индустриальный университет», Россия, Тюмень
Магистрант
E-mail: maksimovlev93@gmail.com

Влияние хлора на пигментацию цеолитсодержащей глазури

Аннотация. В данной статье представлены результаты исследования влияния хлора на цеолитсодержащую глазурь. В процессе исследований было разработано и изучено 18 составов шихты, концентрации плавней в которых постоянно менялись при неизменной концентрации хлора. Глазурь получали сырым способом путем нанесения шихты на высушенные глиняные образцы, а обжиг производился в закрытой муфельной печи при слабо окислительной среде (естественная вентиляция печи). Всего было проведено 3 серии экспериментов и процесс обжига каждой занимал 42 часа, где 21 час занимал нагрев до 970°C, и 21 час - остывание до 50°C. По результатам обжига исследовались такие свойства глазури как вязкость, цвет, характер поверхности, однородность. Согласно приведенным данным удалось выяснить, что введение хлора в состав шихты позволяет придать глазури белый цвет. Подобное окрашивание не покрывает всю поверхность глазури, но способствует образованию рисунка темно-зеленого цвета, который образуется из-за избытка натрия в составе глазури. Регулируя количество вводимого в состав шихты натрия можно менять как цвет глазури, так и характер рисунка,

¹ 692941, Россия, Приморский край, г. Находка, пос. Врангель, ул. Школьная, д. 27

отдавая предпочтение белым или темным тонам. Путем сопоставления составов шихты и результатов их обжига было решено, что при введении в состав глазури пигмента, степень окрашивания глазури зависит от ее вязкости. В заключительных опытах было выявлено, что одновременное введение в состав шихты хлора и волластонита приводит к возникновению дефектов на поверхности глазури.

Распределение долей. Пожидаев Д.А. - 70% (главный исполнитель). Гуляев В.Т. - 15% (под руководством). Глухова А.Н. - 5% (вспомогательный исполнитель). Максимов Л.И. - 10% (редактор).

Ключевые слова: добавки; цеолит; глазурь; хлор; вязкость глазури; пигментация; свойства.

Введение

Глазури часто используются в качестве декоративных покрытий на керамических изделиях. Покрывая керамику стеклом, мы создаем дополнительный защитный слой на лицевой или эксплуатируемой поверхности. Такой слой повышает долговечность керамики, твердость, морозостойкость, сопротивляемость агрессивным средам, понижает водопоглощение; позволяет менять внешний вид керамики: цвет, фактуру, рельеф. Функциональность глазурей обеспечивает им широкий спектр применения, но требует тщательного контроля в приготовлении и нанесении.

Таким образом, реализация глазурей в керамической промышленности позволяет расширить линейку предлагаемой продукции меняя применяемую глазурь и/или метод её нанесения, в то время как основной объем сырья (глина) остается неизменным или изменяется незначительно.

Различные компоненты в глазурях позволяют придавать те или иные свойства конечному материалу, например, пигментирующие оксиды позволяют окрашивать глазурь в различные цвета. Таким образом на одном базовом составе удалось добиться сразу нескольких цветов глазури.

Не менее важной частью научно-исследовательской работы является поиск альтернативного сырья для производства той или иной продукции. Это позволяет сократить транспортные расходы, при доставке аналогичного местного сырья вместо привозного или импортируемого, а также даст новые объемы сбыта для сырья добывающих компаний, позволит им развиваться и прогрессировать.

В данной работе представлены методы получения глазурей из цеолита, а добавление в состав глазури хлора при различных концентрациях плавней позволяет получать глазурь белого цвета с разнообразными темно-зелеными рисунками на них. Ранее удалось получить глазурь белого цвета на основе цеолитсодержащей глазури с добавлением хлора, но требуется более тщательный анализ концентраций компонентов в составах. Данная работа позволяет рассмотреть поведение этих минералов при высоких температурах, их совместное плавление и твердение на поверхности керамики в виде глазури.

Глазури, исследованные в процессе написания данной работы, были получены «сырым» методом, в то время, как в состав шихты входили растворимые в воде компоненты. Обычно, растворимые в воде компоненты нельзя использовать при сыром способе получения глазури, но при размешивании, благодаря адсорбции, цеолит улавливает вместе с водой в свои молекулярные сита растворимые в воде компоненты и те не всасываются в глиняный образец, либо их концентрация там становится незначительной, и лишь способствует образованию

пограничной зоны. Благодаря этому свойству цеолита, получение глазурей сырым способом при растворимых в воде компонентах становится возможным.

Ранее в промышленной печи экспериментальным путем было доказано, что цеолит способен улавливать различные газы из среды в которой находится, так он поглощал оксид серы при сжигании мазута. Известно, что при разложении хлорида натрия хлор в виде газа покидает состав шихты, но возможно, что цеолит, улавливая его в свои молекулярные сита, не давая тому покинуть состав шихты, тем самым хлор присутствует в расплаве и влияет на цвет глазури. [1]

Методы

Всего в данной работе было проведено 3 серии экспериментов в процессе которых было разработано и обожжено 18 составов шихты. Нерастворимые в воде компоненты шихты: цеолит, волластонит - обладают пуццолановой активностью, хорошо размешиваются с водой, образуя жидкий раствор с хорошей адгезией, и не выпадают в осадок. Растворимые компоненты: суперпластификатор для бетонов на основе суперпластификатора С3 (далее С3), гидроксид натрия (NaOH), гидроксид калия (KOH), тетраборнокислый натрий (далее бура), борная кислота (H_3BO_3), хлорид натрия (поваренная соль или NaCl). $Ca_6Si_6O_{18}$ или волластонит - минерал белого цвета, полученный синтетическим путем из борогипса, который является отходом производства борсодержащих продуктов, имеет игольчатую структуру. [2] Цеолит Чугуевского месторождения добывают в Приморском крае РФ. [3]

Глазури на керамических изделиях получали сырым способом - путем обжига подготовленной шихты, нанесенной полипропиленовым шпателем на образец из высушенной глины. Подготовка шихты включала в себя дробление и размол цеолита, с просеиванием через сито 0.16 мм, а также смешивание всех компонентов шихты (в сухом состоянии) сперва в механической лопастной мешалке, а после в полипропиленовой ёмкости с добавлением воды.

После смешивания всех компонентов и нанесения шихты на глину, образцы отправлялись в муфельную печь, где обжигались при максимальной температуре $970^{\circ}C$ с выдержкой при 100, 400, 700 и $970^{\circ}C$. После обжига печь выключалась и остывала, образцы вынимались из печи при температуре $50-60^{\circ}C$ внутри печи, температура образцов составляла примерно $70-80^{\circ}C$. Температура внутри печи, как и сам процесс нагрева регулировались при помощи встроенного терморегулятора. В среднем обжиг занимал 42 часа, где 21 час занимал нагрев и 21 час - остывание.

Составы разрабатывались последовательно на основе ранее испытанных, где каждая следующая серия экспериментов учитывала данные, полученные из анализа предыдущей. Таким образом было проведено 3 серий экспериментов, в результате которых было разработано и испытано 18 составов глазурей.

Первая серия экспериментов разрабатывалась с целью получения глазури белого цвета, ранее подобного эффекта удавалось достичь путем добавления в цеолитсодержащую глазурь поваренной соли и повышения концентрации гидроксида калия. Повышенное содержание гидроксида натрия приводило к затемнению глазури, поэтому необходимо было определить отношение гидроксида калия и натрия в составе, чтобы добиться разных цветов и оттенков глазури. Составы смешивались ручным способом при помощи полипропиленовой ложки в полипропиленовой емкости. Химические составы обжигаемых образцов шихты представлены в таблице 1. После нанесения шихты на глиняные образцы полипропиленовым шпателем они были направлены в печь на обжиг. [4]

Таблица 1

Составы первой серии экспериментов

№ п/п	Содержание, %						
	Цеолит	NaOH	Бура	С3	Вода	NaCl	KOH
1.1.	37	5	10	3	20	10	15
1.2.	32	10	10	3	20	10	15
1.3.	37	10	5	3	20	10	15
1.4.	42	7	5	3	20	10	13
1.5.	42	8	5	3	20	10	12
1.6.	37	7	10	3	20	10	13
1.7.	37	8	10	3	20	10	12
1.8.	35	5	10	5	20	10	15

Разработано автором

Вторая серия экспериментов, как и первая, разрабатывалась с целью определения необходимой концентрации гидроксида натрия и калия, а также зависимость цвета глазури от их отношения в составе, но теперь все компоненты сперва перемешивались в механической лопастной мешалке в течении 25 секунд, а после повторно смешивались в полипропиленовой емкости с добавлением воды. Составы второй серии экспериментов представлены в таблице 2. [5]

Таблица 2

Составы второй серии экспериментов

№ п/п	Содержание, %						
	Цеолит	NaOH	Бура	С3	Вода	NaCl	KOH
2.1.	36	7	9	3	20	10	15
2.2.	37	7	8	3	20	10	15
2.3.	36	8	8	3	20	10	15
2.4.	35	8	9	3	20	10	15
2.5.	38	7	9	3	20	10	13
2.6.	39	7	8	3	20	10	13
2.7.	38	8	8	3	20	10	13
2.8.	37	8	9	3	20	10	13

Разработано автором

Анализируя химический состав волластонита и его потенциальное влияние на окрашивание глазури в белый цвет было решено провести исследования шихты, которая в своем составе будет иметь одновременно волластонит и хлор. Составы обжигаемых образцов шихты представлены в таблице 3. [6]

Таблица 3

Составы третьей серии экспериментов

№ п/п	Содержание, %							
	Цеолит	Волластонит	NaOH	Бура	С3	Вода	NaCl	KOH
3.1.	32	5	7	10	3	20	8	15
3.2.	32	5	5	10	3	20	10	15

Разработано автором

Результаты

После обжига всех образцов их исследовали на наличие трещин, сколов, отслоения глазури и других дефектов. При визуальном осмотре также учитывались цвет глазури, ее блеск, прозрачность, наличие или отсутствие высолов, равномерность распространения глазури и ее рельефность.

По результатам обжига всех серий экспериментов сколов, высолов и отслоения глазури обнаружено не было.

По результатам первой серии экспериментов все составы, за исключением 1.8, посветлели и стали непрозрачного белого цвета. Состав 1.8 стал прозрачным, но глазурь затянула белая дымка. Составы 1.1, 1.2, 1.3, 1.6, 1.7, 1.8 равномерно растеклись по поверхности керамического образца, их поверхность гладкая и глянцевая, кроме 1.8, который имеет матовую поверхность. Составы 1.2, 1.3, 1.6, 1.7 имеют на поверхности значительное количество пор. Составы 1.2, 1.6, 1.7, 1.9 темнее остальных и имеют в своем цвете зеленые и черные оттенки, потемнения на поверхности глазури имеет локальный характер и не покрывает всей поверхности глазури, по мере удаления от очага потемнение спадает, цвет переходит от черного к зеленому и далее к белому. Составы 1.4 и 1.5 не растеклись по всей поверхности образца, они рассредоточились в виде капель и структур, наименьшее количество незанятой глазури площади у состава 1.4. Краевой угол смачивания у состава 1.4 приблизительно оценивается в 65°C , в то время как для состава 1.5 он составляет около 90°C . Стоит отметить, что составы 1.4 и 1.5 имеют самый насыщенный белый цвет и наименее прозрачны, но остальные составы полностью покрыли поверхности образца и скрыли под собой все дефекты. Результаты первой серии экспериментов представлены на рисунке 1.

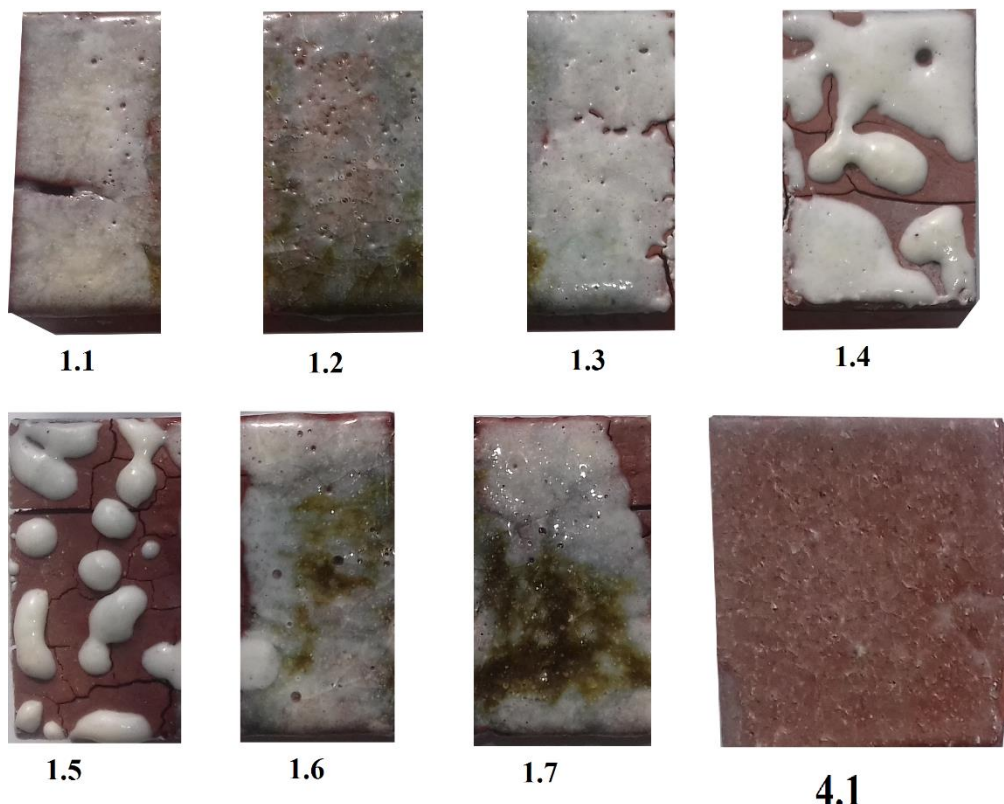


Рисунок 1. Результаты первой серии экспериментов (составлено автором)

Образцы, полученные в результате проведения второй серии экспериментов, имели одну общую характеристику, они стали полностью непрозрачны. Образцы глазури 2.1, 2.2, 2.5, 2.6 получились белого цвета, но имели узоры или очаги черного, или зеленого цветов, так белый цвет на образце 2.1 занимает 90% поверхности, а на составе 2.2 только 40%. На глазурях 2.5 и 2.6 зеленый цвет расположен на белом фоне в виде ветвистого рисунка причудливой формы, который занимает на составе 2.5 всю поверхность глазури, а на составе 2.6 только 50%, к тому же состав 2.6 единственный где глазурь не покрыла всю поверхность керамического образца, а имеет свободную площадь (не растеклась). Образец 2.3 после обжига стал полностью черного цвета, но покрыт белой дымкой. Состав 2.4 имеет глухой черный цвет и неровную поверхность.

Составы 2.7 и 2.8 имеют тёмно-зелёный цвет из-под которого местами проступает светло-зелёный цвет, это напоминает состав 2.5, но без четко выраженного рисунка. Результаты второй серии экспериментов представлены на рисунке 2.

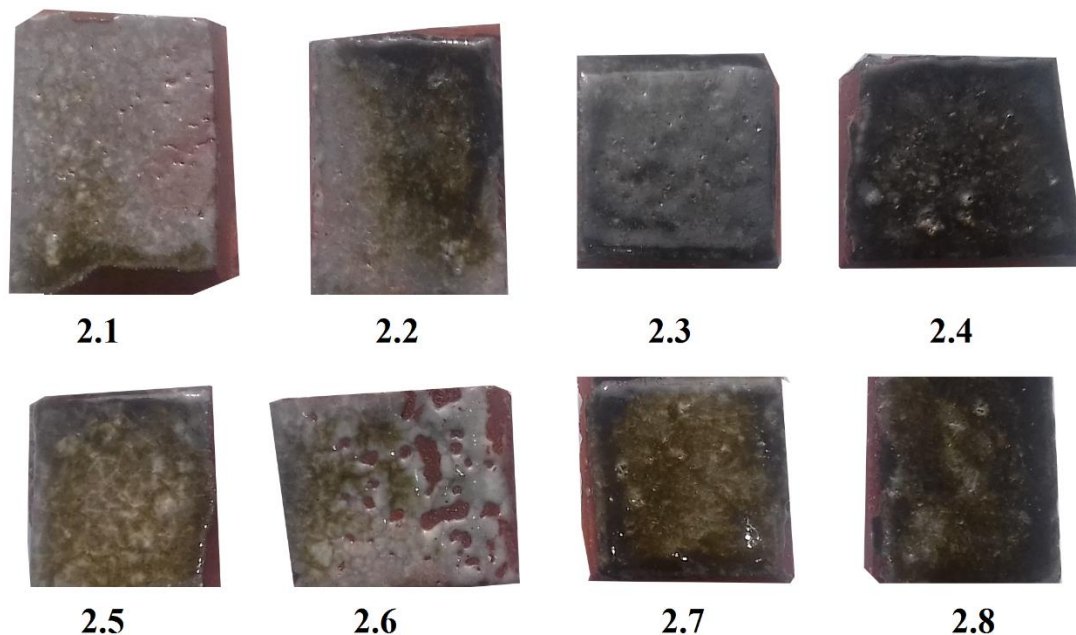


Рисунок 2. Результаты второй серии экспериментов (составлено автором)

Образцы из третьей серии экспериментов не имели очагов потемнения в глазурях. Состав 3.1 частично прозрачен и затянут густой белой дымкой, в то время как 3.2 непрозрачен и имеют белый цвет, поверхности этих глазурей шероховатые и неровные. Глазури полностью покрыли поверхность керамического образца, но трещины, образовавшиеся на составах 3.1, 3.2, начали раскрываться, на составе 3.2 наблюдается нарушение целостности покрытия. Результаты третьей серии экспериментов представлены на рисунке 3.

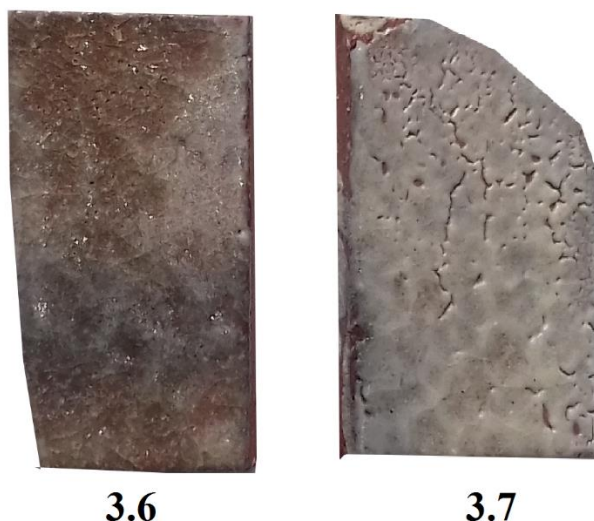


Рисунок 3. Результаты третьей серии экспериментов (составлено автором)

Обсуждение

Анализируя результаты проведенных экспериментов можно вывести ряд закономерностей.

Согласно данным, полученным в результате первой серии экспериментов видно, что при понижении концентрации плавней в составе шихты, увеличивается не только её вязкость в жидкой фазе, но и интенсивность окрашивания. Так составы 1.4, 1.5 которые не растеклись по поверхности образца, не имеют очагов темно-зеленого цвета, а также обладают наиболее насыщенным белым цветом и полностью непрозрачны. Увеличение количества пластификатора делает глазурь прозрачной, что скорее всего связано с увеличением концентрации диоксида кремния, который содержится в СЗ. В тоже время, в присутствии буры в составе шихты, в расплаве выделяется газ, который способствует образованию пор, введение хлора или замена части гидроксида натрия на гидроксид калия позволяют скрыть их, сделав глазурь прозрачной, но это может привести к повышению ее вязкости. Потемнение, которое ранее было определено, как следствие повышения концентрации гидроксида натрия можно избежать понижением его концентрации и повышением концентрации гидроксида калия. Введение хлора в состав цеолитсодержащей глазури позволяет придать ей белый цвет. [7]

По результатам второй серии экспериментов видно, что добавление хлора в состав шихты не позволяет постоянно получать глазурь белого цвета, на поверхности таких глазурей постоянно будут появляться очаги потемнений или они полностью будут темнеть, так повышение концентрации гидроксида натрия в составах 2.3, 2.4 привело к их полному окрашиванию в черный цвет, а глазури 2.1, 2.2, 2.5, 2.6 имеют очаги потемнений, но это можно использовать с целью декорирования - две одинаковые глазури могут иметь совершенно разный рисунок. Так же стоит отметить, что введение хлора в состав глазури позволяет полностью заглушить её и сделать непрозрачной. [8]

В третьей серии экспериментов было обнаружено, что введение волластонита совместно с хлором приводит к раскрытию трещин глазури, такая глазурь не будет блестеть, а ее поверхность станет шероховатой. Цвет же такой глазури меняется от полупрозрачной белой до непрозрачной белой в зависимости от содержания хлора в составе шихты. Возможно это связано с тем, что введение волластонита приводит к повышению температуры плавления глазури. [9]

Заключение

Ручной способ смешивания цеолита с водорастворимыми компонентами позволяет добиться достаточной степени однородности шихты благодаря адсорбирующим свойствам цеолита и механический способ смешивания при подобных условиях не реализуется.

Добавление в состав шихты буры в количестве 5% и более влечет за собой образование пузырьков газа, избавиться от которых можно путем доведения концентрации плавней до оптимума, либо это можно скрыть, сделав глазурь непрозрачной. [10]

Увеличение вязкости глазури приводит к увеличению яркости ее окраски и насыщенности цвета если были добавлены пигменты. Высокая вязкость состава не позволяет образовавшимся газам покинуть тело расплава, что приводит к образованию большого количества пор в теле глазури.

При добавлении хлора в состав шихты получают непрозрачные глазури белого цвета, на которых образуются потемнения темно-зеленого цвета в виде рисунка. Для получения глазури чистого белого цвета необходимо снижать количество вводимого в состав шихты натрия. Это значит, что в цеолитсодержащих глазурях хлор выступает в качестве пигмента. Подобный эффект становится возможным благодаря адсорбирующим свойствам цеолита. При разложении хлорида натрия выделяется хлор, который в виде газа должен покинуть состав шихты, но цеолит улавливает его в свои молекулярные сита, а в процессе плавления хлор взаимодействует с другими компонентами шихты и остается в расплаве. [11]

Добавляя в глазурь волластонит можно обесцветить глазурь и сделать ее прозрачной, но совместное добавление волластонита и хлора в состав шихты приводит к образованию таких дефектов на поверхности глазури как раскрытие трещин, нарушение целостности покрытия, шероховатость и неровность поверхности. При увеличении концентрации плавней в составе шихты возможно получение глазури лучшего качества, так как возникновение дефектов, возможно, связано с повышением температуры плавления глазури.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pozhidaev D.A., Gulyaev V.T., Demidov M.I., Maksimov L.I., Maksimova S.V. Industrial obtaining bricks covered with zeolite-based glazing // *Industrial Pollution Control* 33(1) (2017). pp. 775-781.
2. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Степанова В.А., Козин А.В. Синтез игольчатого волластонита из отходов борного производства // *Материалы научно-практической конференции с международным участием «Социально-экономическое развитие моногородов: традиции и инновации»*, г. Дальнегорск, 26-27 мая 2016 г. - Владивосток: ДВФУ, 2016. С. 59-67.
3. Pozhidaev D.A., Gulyaev V.T., Maksimov L.I. Obtaining the Zeolite glaze on ceramic products. // *«International Journal of Applied Engineering Research»* Volume 11, Number 20 (2016) Pages 10252-10256.
4. Ситдиков А.Г., Храмченкова Р.Х. Типология поливной керамики казанского ханства и анализ ее элементарного состава // *«Вестник ТГГПУ»* г. Казань, 2011 3(25).
5. Ковальченко Н.А., Павленко З.В., Декоративные глазури для фасадной керамики с использованием отходов // *«Стекло и керамика»* №1. 2006 г. Москва изд-во: Ладья. с. 24-26.
6. Жерновая Н.Ф., Бурчакова Ю.В., Жерновой Ф.Е., Мирошников Е.В. Легкоплавкие нефритованные глазури для строительной и художественной керамики // *«Стекло и керамика»* №3. 2013. г. Москва изд-во: Ладья. с. 33-36.
7. Морева А.Н., Левицкий И.А. Фазовый состав и структура матовых легкоплавких глазурей // *«Стекло и керамика»* №4. 2006 г. Москва изд-во: Ладья. с. 19-23.
8. Абрахимова Е.С., Абрахимов В.З. Механизм формирования глазури в процессе обжига глазурованного кирпича // *«Известия Самарского научного центра Российской академии наук»*. г. Самара. 2011. Т. 13. №4.
9. Ghafarinazari A., Amiri E., Karbassi M., Soroor M. (2014) Natural Zeolite: A Coast-Effective Anatase Stabilizer in Glass-Ceramic Glaze. *J Powder*. <http://dx.doi.org/10.4172/2168-9806.1000125>.
10. Demirkiran A.Ş., Artir R., Avci E. (2008) Effect of natural zeolite addition on sintering kinetics of porcelain bodies. *J Mater Proc Tech* 203: 465-470.
11. Блюмен Л.М., Глазури Л.М. - М.: Государственное издательство литературы по строительным материалам, 1954. - 169 с.

Pozhidaev Dmitry Alexandrovich

Far Eastern federal university, Russia, Vladivostok
E-mail: pda15@yandex.ru

Gulyaev Vladimir Trofimovich

Far Eastern federal university, Russia, Vladivostok
E-mail: gvt51@mail.ru

Glukhova Aleksandra Nikolaevna

Far Eastern federal university, Russia, Vladivostok
E-mail: sandra_salman@bk.ru

Maksimov Lev Igorevich

Industrial university of Tyumen, Russia, Tyumen
E-mail: maksimovlev93@gmail.com

Effect of chlorine on the pigmentation of zeolite-containing glazes

Abstract. This article presents the results of a study of the impact of chlorine on zeolite-containing glaze. In the course of the research 18 burden mixes were developed and explored; and the flux concentration in them were continuously changed at a constant chlorine concentration. The glaze was obtained by the raw method by an application of burden materials to the dried-up fictile samples; and roasting was carried out in a closed muffle furnace in a slightly oxidizing medium (self-ventilation of the furnace). In total 3 series of experiments were carried out and the burning process for each experiment took 42 hours. Herewith heating up to 970°C took 21 hours to, and cooling down to 50°C took about 21 hours. Based on the results of roasting, such glaze properties as viscosity, color, surface character, and homogeneity were investigated. According to represented data, we were able to find out that the introduction of chlorine into the burden mix makes it possible to give the glaze a white color. This coloring doesn't cover the entire surface of the glaze, but contributes to the formation of a medium chrome green pattern, arising from an excess of sodium in the glaze. By adjusting the amount of sodium added to the burden materials, you can change either the color of the glaze or the nature of the pattern, in preference to white or dark tones. By comparing the burden mixes and the results of their roasting, it was decided that when the pigment is added to the glaze, the color grade of glaze depended on its viscosity. During the concluding experiments it was found that the simultaneous introduction of chlorine and wollastonite into the burden mixes led to the appearance of defects on the glaze surface.

Keywords: additives; zeolite; vitrifiable glaze; chlorine; viscosity of vitrifiable glaze; pigmentation; properties