

**ОСНОВНИ ПРИНОСИ В НАУЧНИТЕ ТРУДОВЕ НА
ДОЦ. Д-Р ИНЖ. СТОЯН ПЕТРОВ ДЖАМБАЗОВ
ЗА УЧАСТИЕ В КОНКУРС ЗА „ПРОФЕСОР” ПО ПРОФЕСИОНАЛНО
НАПРАВЛЕНИЕ 5.10 ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ
(ТЕХНОЛОГИЯ НА СИЛИКАТИТЕ, СВЪРЗВАЩИТЕ ВЕЩЕСТВА И
ТРУДНОТОПИМИТЕ НЕМЕТАЛНИ МАТЕРИАЛИ)**

Основните приноси на научно-изследователската работа са свързани с изучаването на механизма на фазовите, химичните и структурни превръщания при получаване на нови стъкловидни, керамични и композитни материали. Търсене и охарактеризиране на нови природни суровини и технологични отпадъци и изследване на възможността за тяхното приложение за производство на традиционните керамични материали. Прилагане на нови съвременни технологии при производството на керамични, стъкловидни и композитни материали.

Резултатите от научно-изследователската работа могат да се групират в следните научни направления:

- 1. Получаване на специални керамични материали. Прилагане на съвременни методи за формуване – шликерно леене, студено изостатично пресуване, горещо пресуване. Изследване на влиянието на различни видове добавки върху спичането, структурата и свойствата на специалните керамични материали.**

Трудове [3, 4, 5, 7, 11, 18, 19, 21, 45, 54, 55, 64, 68, 69, 70, 72, 73]

Получени са нови специални керамични и композитни керамични материали за приложение в металоленето, като огнеупорни и помощни огнеупорни материали в стъкларската и финокерамичната промишленост, машиностроенето и металургията.

А/ Керамика от алуминиев титанат (тиалит).

Трудове [3, 5, 11, 19, 45, 54, 55, 64, 69, 70, 72, 73]

Основен принос от научните изследвания е внедряването в редовно производство на специална керамика от алуминиев титанат в ТЕХКЕРАМИК – М ООД, гр. Мездра. От

този материал в продължение на 15 години и понастоящем се произвеждат термоустойчиви тръби за отливане на течен алуминий, които се изнасят в Европа и Америка. Създадена и реализирана в индустриални условия е безотпадна технология за производство на тръби от алуминиев титанат за приложение в металолееенето. Разработен е режим за изпичане на керамика от алуминиев титанат в газова камерна пещ с цикъл на изпичане 30 часа: междинна задръжка за изгаряне на технологичната свързка при 600 °C, 2 часа, окислителна среда, максимална температура 1500 °C със задръжка 2 часа. Създадена е оригинална схема за оползотворяване на отпадъците, които се получават при механичната обработка на пресуваните изделия от алуминиев титанат, т. нар. Възврат (50%) и от дефектни изпечени изделия (10%), което е от изключителна важност от икономическа и екологична гледна точка. Една от новостите в технологичната схема е въвеждане на виброуплътняване на преспраха, с което се предотвратява появата на дефекти в процеса на пресуване, а друга новост е изпичане на тръбите от алуминиев титанат във висящо състояние предотвратяващи деформацията на изделията. Проведени са приоритетни изследвания свързани с намиране на най-подходящите параметри на методите на шликерно леене, изостатично пресуване и горещо пресуване при получаването на нови термоустойчиви керамични и композитни материали и различни детайли за нуждите на автомобилната промишленост и металолееенето. (54, 55, 64, 69, 70, 72, 73)

Изследван е процесът на твърдофазен синтез и разлагане на алуминиевия титанат с количествен рентгенофазов анализ в температурния интервал 1000 – 1600°C. Установени са условията и вида на добавките (MgO , MgF_2 , La_2F_3 , SiO_2 , Fe_2O_3) за стабилизиране на керамиката от алуминиев титанат. (3, 5, 11, 19, 45)

Разработена е технология за получаване на керамика от Al_2TiO_5 от финодисперсни керамични прахове при по-ниска температура и е установена зависимостта състав – структура – свойства. С рентгеноспектрален микроанализ е установено образуването на твърди разтвори: от аносковитов тип $\text{Al}_{12-x-y}\text{Ti}_{1+x}\text{Mg}_y\text{O}_5$, шпинелна и лантаноалуминатти фази, които не изменят химичния си състав след третиране в редукиционна среда. Установени са технологичните условия за получаване на плътноспечена керамика (>98% плътност) от алуминиев титанат по метода на горещо пресоване - 1300° C , 1 час. (11, 55, 69,70, 19)

Б/ Кордиерито-тиалитова керамика

Получени са нови термоустойчиви керамични композити на основата на тиалит и кордиерит, които се отличават с висока термична устойчивост и добри механични свойства. Разработени са варианти за синтез, както от предварително синтезиран кордиерит и тиалит, така и чрез частично или пълно заместване на кордиеритовата свързка с отпадъчен кордиеритов шамот. Доказана е приложимостта на получените композити за помощни огнеупорни материали за работа до 1300°C. (10, 17, 72)

В/ Кордиерито-мулитова и тиалито-мулитова керамика

Създаден е помощен кордиерито-мулитов огнеупорен материал за изпичане на фаянсови плочки, заместващ използваните досега помощни материали внос от чужбина. При 1300°C е получен кордиерито-мулитов огнеупорен материал по метода на леене от водни суспензии на състави съдържащи 60-50% кордиеритова свързка и 40-50% шамот клас А. (16, 40, 66)

Доказано е, че композитните материали на основата на алуминиев титанат и мулит са с подобрени свойства в сравнение с произвежданите досега изделия от алуминиевия титанат: като механична якост и хистерезис на термично разширение. Получени са нови данни за протичащите високотемпературни процеси, фазообразуването и изменението на микроструктурата в екстремни условия /висока температура и агресивна среда/. Намерена е взаимовръзката между размера на площта на термичния хистерезис и микронапукването по границите на зърната в композита алуминиев титанат-мулит и е доказано, че присъствието на мулит ограничава растежа на зърната от алуминиев титанат, в резултат на което се намалява микронапукването на керамиката и се увеличава нейната механична якост. (40, 66)

Г/ Алуминатна керамика

Проведени са приоритетни изследвания за получаване на специална керамика на основа лантанов хексаалуминат $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{11-y-z}\text{Mg}_y\text{Ti}_z\text{O}_{18}$ при по-ниски температури на синтез (1500°C, задръжка 10 часа) характеризираща се с хексагонална структура, висока плътност (3,9 g/cm³), микротвърдост (1100 kg/mm²) и механична якост на натиск (800 МПа), и ниски диелектрични загуби (2-3.10⁻³). Материалите могат да намерят приложение за имобилизиране на ядрени отпадъци и за мливни тела. (34)

Д/ Свръхпроводима керамика.

Синтезирани са оригинални състави на свръхпроводима керамика. Изследвано е действието на оригинални добавки – Те, и Ag върху микроструктурата и фазообразуването на керамиката. Заместването на Y_2O_3 с 0-10% Ag_2O в изходния състав на $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ свръхпроводима керамика води до нарастване на критичната температура (T_c). (4, 7, 9, 72)

Изследвано е фазообразуването и микроструктурата на свръхпроводима керамика в системите Nd-Ba-Cu-Ag-O и Nd-Y-Ba-Cu-Ag-O. Доказано е, че Nd-123 фаза се образува относително лесно при температури $930^\circ C$, за 12 часа с ниска порестост и размер на кристалите от 10 до 20 микрона. Заместването на CuO или други компоненти с Ag (от 1 до 10 мол%) води до образуването на многофазни материали, в които критичните параметри варират в границите – $T_c - 92,1 - 88,3 K$ и ΔT от 1,7 до 3,2 K.

Разработени са подходящи стъклокерамични технологии (закалка от стопилка чрез ролкова техника и леене във форми) за производство на многокомпонентни свръхпроводими керамични материали, съдържащи сребро, телур, титанати, манганити като добавки. (9, 18, 21, 68)

Е/ Оксинитридна и нитридна керамика.

Изследвано е влиянието на различни комбинации от ангоби и засипки (Al_2O_3 , SiO_2 , Si_3N_4 , $Al_2O_3 + SiO_2$, $Al_2O_3 + Si_3N_4$, $SiO_2 + Si_3N_4$, $Al_2O_3 + CaO$, $Al_2O_3 + MgO$) върху степента на окисление на Si_3N_4 . Доказано е, че най-подходящ материал за ангоба и засипка е Al_2O_3 , който осигурява формирането на оксинитриден филм на повърхността на нитрида и този филм предотвратява в максимална степен протичането на процеса окисление на Si_3N_4 .

Експериментирана е технологична схема за получаване на оксинитридна керамика с добавки чрез изостатично пресуване (150 MPa) и шликерно леене на Si_3N_4 и изпичане в ангоба и засипка от Al_2O_3 във въздушна среда при температура $1650^\circ C$, 1 час.

Изучено е фазообразуването в крайните материали и е доказано присъствие на следните фази $\alpha-Si_3N_4$, $\beta-Si_3N_4$ и $O'-SiAlON$.

Получена е керамика отличаваща се с висока якост (над 100 MPa) при участие на добавки от Al_2O_3 , La_2O_3 , Y_2O_3 , MgO или техни комбинации. Най-слабо окисление на силициевия нитрид се получава при добавка на $Al_2O_3 + MgO$. Като оптимална е приета комбинацията от добавки $Al_2O_3 + MgO$, тъй като окислението на Si_3N_4 в крайния продукт е най-слабо. (60)

2. Нови многокомпонентни стъкла, Нетрадиционни фрити и многокомпонентни стъкловидни покрития за керамични плочки.

Разработване на сухи глазури.

Трудове [1, 12, 15, 22, 23, 24, 25, 27, 28, 36, 38, 50, 51, 62]

А/ Стъклообразуване в телуритни, боратни и други системи

Изследвани са стъклообразуване, области на разслояване, микроструктура (чрез ТЕМ и СЕМ) в многокомпонентни системи съдържащи TeO_2 , B_2O_3 , GeO , PbO , ZnO , MnO , Fe_2O_3 , CoO , Cr_2O_3 и др. Установено е формирането на капковидна микрохетерогенна структура и отделянето на дентритни кристали. На основата на изследваните състави стъкла са получени стъклокристални материали, в резултат на подходящо термично третиране в които е доказано образуването на Fe_3O_4 с размери около $10\ \mu\text{m}$. (1, 12, 23, 24)

Б/ Фрити за керамични глазури

Проведени са приоритетни изследвания свързани с изучаване влиянието на нискотопими компоненти, като съединенията на телура, бора, бисмута и оловото, в състави на многокомпонентни нискотопими фрити за създаване на специални декоративни ефекти на керамични фризове и плочки. Доказано е, че съотношението на PbO и Bi_2O_3 влияе съществено върху спецификата на декоративните стъкловидни покрития. Като най-подходящо за получаване на оригинални декоративни покрития е еквивалентното съотношение между оксидите на оловото и бисмута. (22, 24, 36, 51)

Изследвано е влиянието на метални добавки като Te , Mo и W , които след допълнителна термична обработка предизвикват много интересни дизайнерски ефекти в резултат на допълнително протичащи процеси на окисление, течнофазно разслояване и кристализация. Доказано е, че в интервала 500 и 600°C протичат кристализационни процеси с отделянето на фазата $\text{Bi}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}_{3+x/2}$, която поражда формирането на покритие със силно отразателна способност /металоподобен ефект/. При по-високи температури на термична обработка (700 - 800°C) са получени черни покрития, в които е доказано образуването на две несмесващи се аморфни фази /ликвация/, а задръжката в интервала 900 - 1000°C позволява получаването на реактивни и транспарентни покрития. (22, 23, 24, 25)

Доказано е, че заместването на B_2O_3 с Bi_2O_3 води до развитието на различни микрохетерогенни структури, дължащи се на течнофазово разделяне или до нарастване на

тенденцията към кристализация. Разработен е технологичен режим за контролиране на микрохетерогенната структура на покритията за получаване на течнофазово разслояване и формиране на капковидна микрохетерогенна структура и кристализация на дентритни кристали в покритията. (25, 27)

С използването на планиран експеримент са оптимизирани състави на многокомпонентни фрити за стенни плочки тип “монопороза”, съдържащи фелдшпат, борна киселина, кварцов пясък, доломит в константно количество и боракс, варовик, циркон, натриев нитрат, каолин и цинков оксид в променливо количество. “Монопороза” плочки са стенни плочки получени чрез скоростно еднократно изпичане в ролкови пещи. Това е една нова технология за страната, която изисква и разработването и внедряването на нови материали. Изследвано е влиянието на променливите изходни суровини върху белотата на бели блестящи стенни плочки тип “монопороза”. Намерена е една компромисна област от състави, подходяща за съставяне на глазури с добри технологични параметри. (33, 50)

Получена е глазура с повишена белота и добра течливост за санитарен порцелан. Изследвано е влиянието на бор-циркониева фрита върху свойствата на порцеланова глазура за санитарна керамика и е установено, че тя повишава белотата на глазурното покритие. Съществено е и влиянието на бор-циркониевата фрита върху течливостта на глазурата. Доказано е, че глазурата за санитарен порцелан съдържаща 5мас.% бор-циркониева фрита има най-добри характеристики – висока термична устойчивост, висока белота и добра течливост. (35, 38, 62)

В/ Сухо нанасяне на гранулирани фрити и глазури за еднократно скоростно изпичани подови керамични плочки

Разработени са методи за получаване на нови гранулирани фрити и глазури за сухо нанасяне върху скоростно еднократно-изпичани подови и стенни плочки. Тази нова технология има много предимства пред използваните досега: икономия на глазура; по-малък разход на пигмент; икономия на енергия; по-добра екология; по-добри естетични характеристики; по-ниска цена на продукцията; висока продуктивност.

Разработени са глазури за сухо нанасяне върху керамични плочки и технология за тяхното получаване и изпичане, което е нова тенденция през последните години за получаване на глазурни покрития върху керамични плочки. Въвеждането на тази нова

технология изисква физико-химично и технологично изследване по отношение на състав, структура, фазообразуване и кристализация. (31)

Изучена е микроструктурата на нови глазури получени чрез сухо нанасяне на гранулирани фрити за бързо изпичащи се при 1100 – 1200°C керамични подови плочки. Предимствата на тази нова технология пред използваните досега са: по-малък разход на пигмент, икономия на енергия, по-добра екология, по-добри естетични характеристики, по-ниска цена на продукцията, висока продуктивност. (49)

3. Разработване и приложение на зол-гелната технология за синтез на керамични прахове, пигменти и аморфни покрития.

Трудове [2, 6, 13, 19, 20, 28, 46, 48, 70]

А/ Синтез на алуминиев титанат

За първи път у нас е синтезиран алуминиев титанат чрез зол-гелна технология и е установен механизма на образуване на тиалита по зол-гелния метод. (2, 19) Разработена е технологична методика за синтез на алуминиев титанат по алкоксиден и хетерофазен прахови методи на зол-гелната технология. Постигнато е понижение на температурата на синтез от 100 до 150 °C и е констатирано положително влияние на добавките $Zr(OC_3H_7)_4$ и $B(OC_2H_5)_3$ върху пълното протичане на тиалитообразуването. Съставите и метода на получаване са защитени с авторско свидетелство № 88490, 1989. (70) Разработен е хибриден зол-гелен метод за получаване на титанатни прахове в системата $Al_2TiO_5 - BaTiO_3$. (46)

Б/ Синтез на бариев титанат и перовскитови прахове

Със структурни методи (РФА, ИЧС, СЕМ) е доказано получаването на бариев титанат при температури от 600 до 1000°C по зол-гелен метод и е сравнено термичното поведение на бариевия титанат с $Ba_{0,85}Sr_{0,05}Ca_{0,1}(Ti_{0,9}Zr_{0,1})O_3$ перовскитови прахове получени чрез хидролиза на смес от $Ba(CH_3COO)_2$ и $Ti(OC_2H_5)_3$ в присъствието на оцетна киселина като катализатор. Получените перовскитови прахове са с размери до 0,6 μm . (6)

В/ Синтез на керамични пигменти и аморфни покрития

За първи път са получени керамични пигменти в системите $CoO-SiO_2$ и $CoO-ZnO-SiO_2$ чрез прилагане на зол-гелна технология на синтез при замяна на скъпоструващи алкоксидни прекурсори с хидрозоли на силиция. Това е предпоставка за използване на по-достъпни суровини при синтезите и по-ниска цена на крайните продукти. Чрез методите

РФА и ИЧ спектроскопия е доказано, че формирането на силикати с вилемитова структура в системата CoO-ZnO-SiO_2 започва при по-ниска температура (1000°C) в сравнение с класическия твърдофазен синтез и най-вероятната причина за получаването на синия пигмент е образуването на твърд разтвор между Zn_2SiO_4 и Co_2SiO_4 . След внасянето му към глазура за подови и стенни плочки се проявяват качества по-добри от тези с участие на син пигмент на основа двукомпонентната система CoO-SiO_2 . Получени са фрити на основата на тези пигменти с добри цветови характеристики, които са приложими за оцветяване на стенни и подови плочки. (13, 20)

Чрез зол-гелна технология на основата на многокомпонентни силикатни гели са създадени оригинални транспарентни аморфни силикатни покрития с добра адхезия към стенни и подови керамични плочки и висока микротвърдост. Покритията са получени при температури със $100-200^\circ\text{C}$ по-ниски от традиционните, което дава възможност за увеличаване на съдържанието на SiO_2 и Al_2O_3 в техния състав и повишаване на микротвърдостта на покритията и тяхната износоустойчивост. (28)

4. Охарактеризиране на нови керамични суровини, създаване на нови керамични маси за производство на керамични плочки и разработване на нови технологии за производство на керамични плочки.

Трудове [8, 14, 26, 29, 30, 32, 35, 37, 39, 41, 42, 43, 44, 47, 52, 53, 56, 57, 58, 59, 61, 63, 67, 74, 75, 76, 77]

Голяма част от научните разработки са в областта на изследване на нови керамични суровини, създаване на нови керамични маси за облицовъчни и стенни плочки, клинкерни изделия и електропорцелан.

Проведено е геоложко, химично, минераложко и физикомеханично охарактеризиране на новопроучени неизследвани досега природни български пластични /бентонити, глини, зеолити/ и непластични суровини /глинести пясъчници, пегматити, аплити, опали/. Въз основа на тези характеристики е направена оценка и за степента им на приложимост при получаването на керамични маси за стенни, подови и клинкерни плочки.

Извършени са основни физикохимични и структурни изследвания върху керамични маси, фрити, пигменти и глазури, огнеупорни маси и електропорцелан. Резултатите от тези научни изследвания са внедрени в нови технологии във водещите заводи в България

за керамични плочки /“Хан Аспарух” АД - гр. Исперих, “Хан Омуртаг” АД - гр. Шумен, “Изида” АД - гр. Елин Пелин, “Подова керамика” ЕООД - гр. Монтана, “Елпром-Елин” АД– гр. Кубрат, “Идеал Стандарт” АД – гр. Севлиево, “Керамит” ООД– гр. Елин Пелин/, осигуряващи използването на български суровини и поевтиняване на продукцията. Изследвайки фазообразуването, микроструктурата и влиянието на отделните компоненти върху свойствата на крайните продукти успешно са създадени нови стъкловидни и стъклокристални материали намиращи приложение в традиционната керамика.

Производството на нови керамични и композитни материали, както и непрекъснатото усъвършенстване на съвременните технологии налага търсенето и изследването на нови суровини, отговарящи на новите изисквания към тях. В това научно направление постигнатите приноси са:

Въвеждането на нови технологии за производство на облицовъчни плочки е свързано с търсенето, изследването и разработването на нови суровини за керамични маси, ангоби и глазури. Съвременните технологии са скоростно еднократно изпичане в ролкови пещи на стенни плочки (монопороза) и подови плочки (монокотура).

Изследвани са глинестите мергели “Разград” и “Ботево”. Първият е типичен представител на мергелите от Североизточна България, а вторият е от находище, намиращо се в най-източните части на Североизточно-родопското понижение - Хасковската хълмиста област. Глинестите мергели “Разград” и “Ботево” принадлежат към клас среднопластични, малкочувствителни към сушене, дисперсни и кисели глини; лекотопими; с ниско съдържание на оцветяващи окиси от Fe_2O_3 и TiO_2 . (26, 29)

От проведените фазови изследвания върху изпечени образци формувани чрез полусухо пресуване е установено, че главните кристални фази са кварц, анортит, воластонит и геленит. Кварцът се идентифицира като основна фаза до 1050 °C, при по-високи температури е застъпен незначително, поради изчерпването му за изграждане на калциеви силикати. С увеличаване на температурата се наблюдава тенденция към намаляване съдържанието на кварц и анортит за сметка на образуване на нови количества геленит и воластонит. Процесите на силикатобразуване водят до по-пълно усвояване на оцветяващите оксиди Fe_2O_3 и TiO_2 , водещо до по-висока белота на керамичните образци, притежаващи максимална стойност при температури 1100 °C и 1150 °C. (26)

Разработени са рецептурни състави за керамични маси. С DESIGN EXPERT е намерен оптималния състав с глинест мергел “Ботево”, на бели маси за стенни плочки -

тип мек фаянс за двукратно изпичане в тунелни пещи. Съставът е внедрен в редовно производство в “Хан Аспарух” АД - гр. Исперих. В същият завод е внедрен в редовно производство и състав на бели маси за стенни плочки - тип смесен фаянс за еднократно изпичане в ролкови пещи - Монопороза. (29)

В керамични маси за подови плочки като топител е въведена и друга нова аморфна алумосиликатна суровина, наречена олигомикт, която се отличава с много фини микронизирани частици свързани в агрегати, които във водна среда се диспергират лесно. Предимството на този суровинен продукт е, че е с постоянни технологични свойства, поради което се съкращава времето за мокро смилане на масите, подобрява се коефициентът на сбиване на полусухото пресоване, повишава се реактивоспособността на масата, което води до понижаване на температурата и намаляване на времето на изпичане. Тази суровина се използва повече от 10 години за скоростно еднократно изпичане на подови плочки в АД “Хан Аспарух” – гр. Исперих. (74, 75)

Разработени са нови керамични маси на основата на нови евтини природни суровини – полимикт и глинест полимиктов пясъчник (брекчо-конгломерат). (30, 32)

Полимиктът е нова суровина съдържаща аморфен алумосиликат, кварц, плагиоклази и глинестите минерали - илит и монтморилонит и може изцяло или частично да замести пегматита в керамични маси за облицовъчни плочки. Състави на керамични маси с участието на полимикт са внедрени в редовно производство в “Хан Омуртаг” АД - гр. Шумен за стенни плочки (25% от рецептурния състав), в “Изида” АД - гр. Елин Пелин (35% от рецептурния състав) и “Подова керамика” ЕООД - гр. Монтана (30% от рецептурния състав) за подови плочки. (30)

Глинестият полимиктов пясъчник „Керемидките” (брекчо-конгломерат) е една природна универсална суровина представляваща готова естествена керамична маса, чрез която успешно се заместват пегматит (фелдшпат), глинестите и кварцови компоненти. Суровината представлява композиция от кисела глина и полимиктови пясъчници съдържащи кварц, плагиоклази, ортоклаз, имащи псевдопасматитова алевропсамитова до кристална-витрокластична структура, със спорова базална и монтморилонитова или илитова спойка. Първичните минерали са представени от санидин, доломит, калцит, хематит, биотит, променени мафити, апатит, железни хидроокиси. Характерна особеност на скалата е нейната кластичност. На основание тези свойства на тази суровина е предоставена концесия за 35 години със защитени 2,3 милиона тона запаси. (32, 76, 77)

Изучени са най-важните физико-механични свойства на опитни образци от глинестият полимиктов пясъчник, подготвени по технологиите на пластичното формуване и полусухо пресоване с еднократно скоростно изпичане. Успешно са заместени поредица от традиционни суровини: глини, каолин, суров каолин, фелдшпат, фелдшпатизирани пясъци, олигомикт, полимикт, кв. пясък и др. в масите за облицовъчни плочки. Тази суровина е особено подходяща за скоростно еднократно изпичане на подови плочки и в комбинация с пластична глина е въведена през 2000 год. в технологията за производство подови плочки в “Изида” АД - гр. Елин Пелин (77% от рецептурния състав), “Подова керамика” ЕООД - гр. Монтана (50% от рецептурния състав) и на “Хан Омуртаг” АД - гр. Шумен (80% от рецептурния състав). (76, 77)

Проведено е химично, минераложко и физикомеханично охарактеризиране на технологични отпадъци от производството на санитарен порцелан /порцеланова маса и изпечен порцеланов брак от Идеал Стандарт България/ за приложение в състави на керамични маси за подови плочки. С оползотворяването на тези отпадъци се решава важен екологичен проблем, същевременно се постига намаляване на себестойността на крайните клинкерни изделия и подови прочки. (58)

Доказана е възможността за заместване на част от традиционните суровини за производство на стенни плочки с подобрени физико-механични свойства с изпечен порцеланов брак от санитарната керамика в количество от 10 мас.%. Проведени са промишлени изпитания на такива керамични маси за стенни плочки съдържащи глазиран санитарен брак и вече е организирано редовно производство на стенни плочки монопороза. (35, 37, 53, 56, 57)

Разработена е керамична технология за производство на клинкерни изделия с участие на достъпни новопроучени български суровини (глини «Воденци», «Редолит», глинест пясъчник «Керемидките» от Източни Родопи, глина «Кошарника» от Северозападна България и отпадъчни материали, с ниска себестойност на крайния продукт и отлични експлоатационни свойства /висока механична якост, химическа устойчивост и дълготрайност/, което определя тяхното перспективно приложение за изграждане на пътни настилки, за външна и вътрешна облицовка на нови модерни сгради, за покриване на подове на индустриални помещения, летища и хотели, както и за хидротехнически съоръжения. Постигнати са температури на изпичане за червени клинкерни изделия – 1150°C и за бели клинкерни изделия – 1250°C. (39, 42, 43, 44, 57, 61, 67).

Охарактеризирани са и новопроучените пластични суровини – бяла халуазитова глина „Кралево”, глинест пясъчник „Винище”, бентонит „Ралица” като потенциални суровини за производство на електропорцелан, гранитогрес и клинкерни изделия. Доказано е, че халуазитовата глина е основна, едрозърнеста, с висока пластичност и висока свиваемост при сушене. Високото съдържание на алуминиев оксид (31-34%) я прави подходяща за участие в керамични маси за производство на електропорцелан, гранитогрес и клинкерни тухли и плочки. (41) Глинестия пясъчник „Винище” от Северозападна България, област Монтана е суровина от каолинито-илитов тип, пясъчлива, грубодисперсна, с ниска чувствителност при сушене, труднотопима, среднопластична със средна якост на огъване. Промитата глина „Винище” е труднотопима, високопластична, с виска якост на огъване на сурово и след изпичане и е подходяща суровина за производство на бели клинкерни изделия и електропорцелан. (58)

Извършена е пълна характеристика на бентонит „Ралица” с помощта на РФА, ДТА, ИЧ-спектроскопия и са определени нейните основни физико-механични свойства. За първи път бентонитът е въведен в керамични маси за електропорцелан след химична активация с 1-2% натриев карбонат. Състави с участие на 5 мас.% бентонит „Ралица” са въведени в редовно производство в Елпром-Елин АД, гр. Кубрат. (52)

С помощта на структурни, химични, физико-химични и физико-механични методи са охарактеризирани природните суровини опал и зеолит от област Хасково, две суровини с интересни свойства и възможности за приложение. Доказано е, че природния опал е тип опал – СТ и е много чист и структурно стабилен до високи температури. Над 1350°C той се трансформира в по-стабилния опал – С. Размерът на кристалитите в опала е от порядъка на нанорамерната скала. Опалът може да намери приложение като суровина за производство на водно стъкло. (63) Зеолитът от находище Кралево, област Хасково е с високо съдържание на К-Са клиноптилолит над 75% и е с добра йонообменна способност. (59, 65) Той е въведен като пуцоланова добавка към циментов клинкер и е доказано неговия положителен ефект върху свойствата на получения цимент. Полученият пуцоланов цимент с участие на зеолит има виски физико-механични свойства. Заместването на цимент със зеолит в количество 30% ще намали себестойността на получавания пуцоланов цимент и би довело до намаляване на CO₂ емисиите отделени в атмосферата при производството на клинкер. (47)

5. Научно-приложни разработки

Научно-приложните разработки са приоритетна дейност, включваща следните направления:

Търсене и проучване на нови суровини – аморфен силикат „ Куза”, глинест полимиктов пясъчник, мергелни глини „Ботево” и Разград, глинест пясъчник „Керемидките”, глина „Воденци”, глина „Редолит”, глина „Кошарника ”, глина Карамихал, глини Здравец 1,2,3, глина „Балканика”, глинест пясъчник „Винище”, глина „Селенит”, глина „Кралево”, бентонит „Ралица” и бентонит „Зеленика”, пегматит „Калето” от находище „Дуката”, натриев аплит от находище „Кошутски лозя”, Варовик „Пчеларе”, зеолит и аморфен силикат от находище „Оврага”, опал от с. Светослав. Новоткритите суровини са технологички охарактеризирани с резултати приложени и отразени в публикации – 15 бр., патенти - 9 бр., геоложки доклади – 12 бр. и предоставени концесии за период от 35 години 7бр.

Търсене и проучване на технологични отпадъци - глазиран брак и шамот от производството на санитарна керамика, Порцеланови отпадъчни маси от санитарна керамика , бисквитен порцеланов отпадък от домакински порцелан, стъклени трошки, ампулно стъкло, шликерни утайки от производството на облицовъчни и подови плочки, катализатори от преработката на петрола, изучени и внедрени са над 11 технологични отпадъка от различни видове производства – ведомствени договори със фирми и приложени референции .

Внедряване в редовно производство на нови технологии в производството на строителни керамични тухли и блокове / референция „Тайфун БГ” ООД гр. Търговище/, облицовъчни стенни и подови плочки / референция „ КАИ Хан Аспарух” АД гр. Исперих/, домакинска и художествена керамика /референция „ Керамит” ООД АД гр. Бацигово/, санитарна керамика /референция „ Идеал Стандарт - Видима” АД гр. Севлиево/, домакински и електропорцелан /референция „ Елпром- Елин” АД гр. Кубрат/ и специални керамични материали референция /„Техкерамик-М „ ООД гр. Мездра/.

Освен основните направления на традиционната керамика и специална техническа керамика през последни 2 години научната дейност е насочена и към древната история на първия изкуствен материал **керамиката** – участие в българо-японската експедиция върху селищна могила „ Дядово” с цел откриване и доказване на потенциални находища на

глини, както и изучаване на възможната технология за получаване на керамични артефакти, открити през периода на археологическо проучване от пластовете на новокаменната, медната, бронзовата, желязната и средновековната епохи / референция Национален Археологически институт с музей при БАН – гр. София.