

*Сэрамиккусу Ceram. Jap.* – 1990. – №8. – P. 719–721. 5. Hansen Will. *Drying Shrinkage Mechanisms in Portland Cement Paste.* / Will Hansen // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1987. – N5. – P. 323–328. 6. Выровой В. Н. *Механизм усадки твердеющих и затвердевших композиционных строительных материалов* / В. Н. Выровой // *Технологическая механика бетона: Сб. науч. тр.* – Рига: РПИ, 1985. – С. 22–27. 7. Салей А. А. *Алитосульфферритные клинкеры и специальные цементы с их применением* / А. А. Салей, Г. Т. Цыганков, О. С. Наумов // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2001. – № 6. – С. 50–54. 8. *Применение конвертерных шлаков в производстве специальных цементов и изучение процессов их гидратации* / А. А. Салей, В. А. Кулик, А. А. Сигунов [та ін.] // *Металлургическая и горнорудная промышленность.* – Днепропетровск. – 2006. – № 7 (241). – С. 254–259. 9. Nagataki S. *Expansive admixtures (mainly ettringite)* / S. Nagataki, H. Gomib // *Cement and Concrete Composites.* – 1998. – № 2–3. – P. 163–170. 10. Шпынова Л. Г. *Особенности гидратации портландцемента при отрицательных температурах* / Л. Г. Шпынова, Н. В. Белов, Х. С. Соболев, М. А. Саницкий // *ДАН СССР.* – 1979. – Т.245, №4. – С. 892–895. 11. Якимечко Я. Б. *Вапняно-гіпсові в'язучі з покращеними експлуатаційними характеристиками* / Я. Б. Якимечко, М. А. Саницький // *Будівельні матеріали та вироб.* – 2012. – №5 (76). – С. 4–8. 12. Красильников К. Г. *Физико-химия собственных деформаций цементного камня* / К. Г. Красильников, А. В. Никитина, Н. Н. Скоблинская. – М.: Стройиздат, 1980. – 255 с.

УДК 666.549

І. В. Солоха, О. М. Вахула, М. Г. Пона, З. І. Боровець  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології силікатів

## КОЛЬОРОВІ АНГОБИ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗОВМІСНИХ ВІДХОДІВ ПРОМИСЛОВОСТІ

© Солоха І. В., Вахула О. М., Пона М. Г., Боровець З. І., 2015

Розроблено основні технологічні параметри одержання кольорових ангобів низькотемпературного випалу з використанням відходів гальванічного цинкування сталевих деталей, шлаків ТЕС і склобою. Одержані кольорові ангоби на основі залізовмісних відходів промисловості можна використовувати для декорування виробів художньо-побутового призначення, кахлів пічних та декоративної кераміки. Встановлено, що із збільшенням вмісту гальванічного шламу в складі ангобів та підвищенням температури випалу колір ангобу змінюється з кремового до вишнево-червоного.

**Ключові слова:** ангобові покриття, шлак ТЕС, склобій.

The article is devoted to the development of main technological parameters of obtaining of color engobe of low temperature burning with using the waste of galvanizing steel parts, slag of TPS and cullet. The obtained colored engobe of iron-based waste products can be used for the decoration of art items and household products, stove tiles and decorative ceramics. It was established that with the increasing of electroplating sludge in content of the engobe composition and burning temperature, the color of engobe varies from cream to dark red.

**Key words:** engobe glazes, slags from TPP, cullet.

**Постановка проблеми.** Декорувати керамічні вироби можна, використовуючи керамічні фарби, кольорові поливи та ангоби. Кольорові ангоби сьогодні часто використовують для декорування керамічних плиток, художньо-декоративних і побутових виробів, керамічних кахлів. Одержують кольорові ангоби на основі забарвлених або білих глин з додаванням керамічних барвників і забарвлюючих оксидів [1]. Одержання кольорових пігментів на основі технічної

сировини та їх випал за високих температур (1150...1350 °С) зумовлює пріоритетність досліджень, спрямованих на розроблення ресурсо- і енергоефективної технології кольорових ангобів. Сьогодні накопичено значний науковий і практичний досвід щодо одержання кольорових ангобів з використанням залізовмісних відходів різних виробництв [2–4]. Проте в науково-технічній літературі відсутні дані про практичні склади та технологію кольорових ангобів з використанням залізовмісних відходів, зокрема відходів гальванічного цинкування сталі, шлаків ТЕС та склобою.

У зв'язку з вищевикладеним, дослідження, направлені на розроблення технологічних параметрів кольорових ангобів на основі залізовмісних відходів промисловості та склобою в умовах низькотемпературного випалу, забезпечить ресурсо- і енергоощадність технології одержання ангобів з широким спектром забарвлення.

**Аналіз досліджень і публікацій.** Перспективним шляхом економії матеріальних і енергетичних ресурсів у виробництві кольорових ангобів є використання промислових відходів, зокрема шлаків гальванічних виробництв [5]. Використання шлаків, які містять йони кольорових металів, дозволяє покращити екологічну обстановку в місцях їх складування.

Оксидний склад гальванічних шлаків і шлаків ТЕС містить оксиди  $Fe_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $NiO$ ,  $ZnO$ ,  $Cr_2O_3$  та в деяких із них співвідношення цих оксидів є близьким до складу керамічних пігментів [6,7]. Використовуючи гальванічні шлами та шлаки ТЕС, можна одержувати ангоби з широкою гамою кольорів: від бежевого до коричневого та чорного. Наявність у відходах заліза оксиду ( $FeO$  та  $Fe_2O_3$ ) дає змогу одержувати ангоби коричневих та вишнево-коричневих кольорів залежно від вмісту  $Fe_2O_3$ , а також чорного кольору за відновного середовища в печі [8].

Аналізуючи хіміко-мінералогічний склад гальванічного шламу цинкування сталевих деталей та шлаку ТЕС, які містять оксиди заліза та цинку, можна припустити ефективність їх використання для одержання ангобів червоно-коричневих і вишнево-коричневих кольорів. Це підтверджується результатами досліджень впливу цинку оксиду на яскравість залізовмісних барвників [7].

**Мета роботи** – розробити основні технологічні параметри одержання кольорових ангобів низькотемпературного випалу з використанням відходів гальванічного цинкування сталевих деталей, шлаків ТЕС і склобою.

**Методики досліджень і матеріали.** Структуру та фазовий склад відходів і ангобового покриття вивчали за методами фізико-хімічного аналізу. Фазовий склад компонентів ангобу оцінювали рентгенофазовим аналізом, а мікроструктуру – електронно-мікроскопічними дослідженнями. Термічний аналіз проводили за допомогою дериватографа Q-1500. Кольорові характеристики ангобового покриття визначали з використанням спектрофотографа “SPEKOL-11”, а мікротвердість – за Вікерсом з використанням приладу ПМТ-3, оснащеного алмазною пірамідою.

**Результати досліджень.** Ангобові покриття готували з використанням компонентів, склади яких наведено в табл. 1.

Таблиця 1

**Шихтові склади досліджувальних ангобів**

Склад ангобу	Вміст компонентів, мас. %			
	глина “пріма-веско”	гальванічні відходи	шлак ТЕС	склобій СЛ-96-1
А-1	50	5	20	25
А-2	50	10	20	20
А-3	50	15	20	15
А-4	50	20	20	10

Ангоби готували за шлікерною технологією помелом компонентів у кульовому млині. Час помелу 24 години. Готовий ангоб зливали крізь сито №0314. Властивості ангобу наведено 2.

Таблиця 2

### Технологічні властивості ангобів

Властивість ангобу	Одиниця розмірності	Склад ангобу			
		A-1	A-2	A-3	A-4
Вологість	%	44,3	44,5	45,1	45,6
Густина	г/см <sup>3</sup>	1,64	1,62	1,58	1,55
Тонкість помелу (залишок на ситі 10000 от./ см <sup>2</sup> )	%	0,1	0,1	0,1	0,1
Коефіцієнт загустівання	-	2,1	2,3	2,3	2,4
Витрата ангобу на 1м <sup>2</sup> покриття (в перерахунку на суху речовину)	г	0,081	0,082	0,083	0,085

Із даних табл. 2 видно, що із зростанням вмісту в складі ангобу гальванічних відходів властивості ангобового шлікеру залишаються практично стабільними, незначно зростає коефіцієнт загуснення та зменшуються вологість і густина. Зростає коефіцієнт загуснення завдяки зростанню лужних оксидів в їх складі з 8,17 до 11,85 мас.% (табл. ). Витрата ангобу на покриття виробів знаходиться в межах 0,081...0,085 г/см<sup>2</sup>, що відповідає витратам поливи або ангобу на діючих підприємствах.

Ангобовий шлікер наносили на відформовані вироби (плитки 50×50×5 мм) методом пульверизації за тиску повітря 0,21 МПа. Випал проводили в камерній електричній печі за температури 950...1050°C впродовж 7 год і з витримкою при максимальній температурі протягом 30 хв.

Таблиця 3

### Оксидний склад ангобів

Назва матеріалу	Вміст оксидів, мас.%											
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	BaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	ZnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A-1	60,82	0,77	19,21	3,52	2,10	2,56	1,14	0,75	6,99	1,18	0,93	0,05
A-2	56,99	0,71	19,18	5,50	2,10	2,44	1,07	0,60	8,06	1,34	1,85	0,11
A-3	53,16	0,77	19,15	7,49	2,10	2,32	1,00	0,45	9,13	1,50	2,78	0,16
A-4	49,32	0,77	19,32	9,42	2,10	2,20	0,93	0,3	10,19	1,66	3,70	0,21

Кольорові характеристики випалених ангобів визначали на однопроменевому спектрофотометрі "SPEKOL-II" за допомогою приставки Rd/O при вибраних десяти довжинах хвиль. На основі коефіцієнтів відбивання розраховували координати кольору для кожного зразка та за допомогою діаграми трикутника кольорів визначали домінуючу довжину хвилі та чистоту кольору (табл. 4).

Із даних табл. 4 видно, що із збільшенням в складі ангобу гальванічних відходів з 5 до 20 мас.% зменшується їх водопоглинання та підвищується мікротвердість покриттів. Це пояснюється здатністю високодисперсного гальванічного шламу сумісно з глинистою складовою утворювати за температур випалу 950...1050 °C (і за вказаного вмісту шлаку та склобою) достатню кількість евтектичного розтопу, який забезпечує краще спікання матеріалу. Коефіцієнт лінійного термічного розширення (КЛТР) покриттів збільшується із зростанням у складі ангобу гальванічних відходів та зменшується із зростанням температури випалу. Це дасть змогу використовувати ангоб для керамічних мас із різними значеннями КЛТР.

Рентгенофазовий і термічний аналіз зразків ангобів, випалених в інтервалі температур 950–1050°C, вказує, що глинисті мінерали практично повністю розкладаються до температури 900°C. Кристалічні фази:  $\alpha$ -кварц, маггеміт ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), гематит ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ідентифікуються в усьому досліджуваному інтервалі температур. З підвищенням температури випалу зразків кількість залізовмісних фаз зростає, а за температур випалу 1000–1050 °C утворюються кристалічні шпінельні сполуки  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Різний вміст і співвідношення залізовмісних фаз пояснюють відмінності в кольорі одержаних ангобових покриттів. Підвищений вміст сполук цинку в шламі сприяє переходу  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в процесі випалу та одержанню покриттів червоно-вишневих тонів. Необхідно зазначити, що йони заліза ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) присутні одночасно у скло-подібній та у кристалічній фазах, що зумовлює рівномірне забарвлення покриттів по всьому об'єму.

Таблиця 4

**Властивості випалених ангобів**

Склад ангобу	Водопоглинання, %	КЛТР $\cdot 10^6$	Мікротвердість, МПа	Домінуюча довжина хвилі ( $\lambda$ ), нм	Чистота кольору (P), %	Колір
Температура випалу 950°C						
A-1	11,8	71,32	4150	581	18	кремовий
A-2	10,2	75,27	4200	588	21	кремовий
A-3	9,5	82,54	4250	594	23	кремово-коричневий
A-4	8,4	85,18	4350	610	25	
Температура випалу 1000°C						
A-1	9,4	68,45	4250	585	22	кремовий
A-2	8,6	72,71	4300	595	25	кремово-коричневий
A-3	7,3	78,62	4350	620	29	коричневий
A-4	6,1	82,51	4400	651	35	вишнево-коричневий
Температура випалу 1050°C						
A-1	4,1	62,19	4250	588	24	кремовий
A-2	3,8	65,41	4400	604	27	вишнево-коричневий
A-3	3,5	67,92	4450	648	34	вишнево-коричневий
A-4	3,2	71,84	4500	675	41	червоно-коричневий

Мікрофотографії одержаних ангобових покриттів характеризуються структурною однорідністю. Характерним елементом мікроструктури цих зразків є наявність щільної структури без видимих дефектів.

Одержані кольорові ангоби на основі залізовмісних відходів промисловості можна використовувати для декорування виробів художньо-побутового призначення, пічних кахлів та декоративної кераміки. Встановлено, що із збільшенням вмісту гальванічного шламу в складі ангобів та підвищенням температури випалу колір ангобу змінюється з кремового до вишнево-червоного.

1. Мороз И. И. *Справочник по фарфоро-фаянсовой промышленности* / И. И. Мороз, М. С. Комская, Л. Л. Олейникова. – Т. 2. – М.: Легкая индустрия, 1980. – 352 с. 2. Синюткин А. Н. *Утилизация гальванических шламов* / А. Н. Синюткин, В. И. Супрунчук, Е. В. Иванюк, О. Б. Костоглод // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2012. – №2. – С.175–178. 3. Вахула О. М. *Відходи гальванічного цинкування сталевих деталей в технології отримання кольорових полив* / О. М. Вахула, І. В. Позняк, І. В. Солоха, М. Г. Пона, З. І. Боровець // *Східно-Європейський журнал*

передових технологій. – 2013. – № 3. – С.45–48. 4. А.с. 1263683, МКИ С 04 В 41/86. Нефриттованная глазурь / М. В. Бек, М. Г. Пона, З. И. Боровец, А. Б. Хомяк, И. В. Солоха, О. Б. Данчук, О. М. Стояновська, О. И. Колтык. – №3885083; заявл. 11.04.85; опубл. 15.10.86, Бюл. № 38. 5. Тищенко Г. П. Утилизация промышленных отходов гальванических производств / Г. П. Тищенко, Н. Ю. Мойсеенко, В. С. Журавлев // Обз. инф. Сер. Актуальные вопросы хим. науки и технолог. охраны окруж. среды. НИИтехим. – 1991. – №3. – С.1–84. 6. Мороз И. И. Справочник по фарфоро-фаянсовой промышленности / И. И. Мороз, М. С. Комская, Л. Л. Олейникова. – Т. 2. – М.: Легкая индустрия, 1980. – 352 с. 7. Пицц И. В. Керамические пигменты / И. В. Пицц, Г. Н. Масленникова. – Мн.: Выш. шк., 1987. – 132 с. 8. Вахула О. М., Солоха І. В., Пона М. Г., Боровець З. І., Кобрин О. В. Патент на винахід №104565 Україна “Шихта для одержання нефритованої поливи” 104565 С2, МПК С03С 8/02(2006.01); заяв. 11.11.2013, Бюл. №21; опубл. 10.02.2014, Бюл. №3.

УДК 661.881.22-122:66.046.51

Х. С. Бесага, І. В. Луцюк, Я. І. Вахула  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології силікатів

## ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ ПОРОШКІВ S-TiO<sub>2</sub> ДЛЯ ФОТОКАТАЛІЗУ

© Бесага Х. С., Луцюк І. В., Вахула Я. І., 2015

Золь-гель методом отримано нанодисперсний порошок титану (IV) оксиду, допований сіркою. Монодисперсні золь-гель порошки із найменшим ступенем агломерації одержано на основі титану тетрабутилату, тиоуреї та бутанолу. Зміна порядку зливання компонентів для отримання золю не впливає на розмір колоїдних частинок і властивості порошків. Досліджено вплив умов синтезу нанокристалічних порошків S-TiO<sub>2</sub> на їх структуроутворення. Встановлено оптимальну дію гідротермальної обробки золь у автоклаві (T = 100° C, τ = 1 доба). Методом РФА встановлено фазовий склад порошку. Наведено технологічну схему отримання S-TiO<sub>2</sub>.

Ключові слова: титан (IV) оксид, допування, сірка, анатаз, золь-гель метод, нанодисперсні порошки

The ultrafine powder of the titanium (IV) oxide is obtained by sol-gel method. The monodispersed sol-gel powders with the lowest degree of agglomeration from titanium tetrabutylate, thiourea and butanol were obtained. The reordering of draining components for sol obtention does not affect the size of colloidal particles and properties of powders. The influence of synthesis conditions of nanocrystalline powders S-TiO<sub>2</sub> on their structure formation was investigated. An optimal effect of sols hydrothermal treatment in an autoclave was established (T = 100° C, τ = 1 day). The phase composition of the powder by X-ray powder diffraction (XRD) was determined. The technological scheme of S-TiO<sub>2</sub> was shown.

Key words: titanium (IV) oxide, doping, sulfur, anatase, sol-gel method, nanopowders

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Одним із перспективних напрямів у розв'язанні глобальних проблем альтернативної енергетики та охорони довкілля є застосування фотокаталітичних процесів. Фотокаталіз є дешевою, екологічно чистою технологією очищення води і повітря від органічних речовин і важких металів [1]. Найбільш активно ця технологія розвивається в Японії, США, Індії та Китаї [2].