

**Я.І. Білий**, Я.І. Кольцова, О.А. Оніщенко

## КОЛЬОРОВІ СКЛОКРИСТАЛІЧНІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ БУДІВЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ З ВИКОРИСТАННЯМ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

В роботі наведено дослідження можливості використання відходів доменного виробництва та теплоелектростанції для одержання кольорових склокристалічних покриттів для будівельної кераміки. Встановлено закономірності зміни кольору покриттів від концентрації введених відходів; визначено їх фазовий склад.

### *Вступ*

Останнім часом в будівництві користуються поптом матові глазурні покриття з підвищеним декорувальним ефектом. Одним з методів забезпечення матовості покриття є збільшення кристалічної фази в глазурному шарі за рахунок введення спеціальних добавок - глушників [1]. В якості останніх використовують речовини, що здатні створювати в глазури багаточисельні дрібні кристалічні центри, які або зовсім нерозчинні в її розплаві, або частково розчиняються при високих температурах і викристалізуються при охолодженні. Глушниками є діоксид цирконію і циркон, діоксид титану, фториди та ін. [2]. Окремі з них є досить високовартісними, тому постає питання пошуку альтернативної їх заміни, так як забезпечення склокристалічної структури глазурованих виробів дозволяє підвищити їх міцність та термостійкість.

Відомо, що розвиток промисловості нерозривно пов'язаний зі збільшенням кількості різних відходів, розширенням їх звалищ і погіршенням екологічного стану навколишнього середовища. Закономірно пропорційно зазначеному зростає і

проблема утилізації таких відходів. Використання їх в якості вторинної сировини для виробництва може сприяти частковому вирішенню екологічної проблеми, а також проблем енерго- та ресурсозбереження [3].

Метою даної роботи є отримання склокристалічних матових покриттів різного кольору з використанням відходів виробництва без введення високовартісних керамічних пігментів.

### *Експериментальна частина*

За основу було обрано глазурне покриття [4], яке вміщувало 67 мас.% бою віконного скла та 33 мас.% глинистих матеріалів (вогнетривка глина ПЛГ-С Пологівського родовища Запорізької області, червоно-бура глина та суглинок Сурсько-Покровського родовища Дніпропетровської області). В якості дослідних вторинних сировинних матеріалів використовували: доменний шлак Дніпропетровського металургійного заводу ім. Петровського, золу-знесення та шлак Придніпровської теплоелектростанції (ТЕС) (таблиця).

Нами була здійснена послідовна заміна бою листового скла у складі вихідного покриття № 1 на доменний шлак та золу-знесення або шлак ТЕС

**Хімічні склади сировинних матеріалів, %\***

Сировинні матеріали	Найменування оксидів									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	FeO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
Червоно-бура глина	72,35	12,42	4,12	0,16	6,50	1,50	–	2,10	0,85	–
Суглинок	76,19	9,25	2,50	0,12	7,25	1,71	–	2,18	0,80	–
Глина ПЛГ-С	58,05	37,20	1,70	1,39	0,60	0,22	–	0,56	0,28	–
Бій скла[5]	72,00–72,80	1,50–1,70	0,10	–	8,00–8,10	3,50–3,80	–	0,50	13,20–13,50	0,50
Доменний шлак	38,50	8,02	0,86	–	48,28	3,21	–	–	–	1,13
Шлак ТЕС	53,50	24,00	2,50	–	3,00	1,20	11,50	1,80	2,00	0,50
Зола-знесення ТЕС	52,00	25,50	11,50	0,80	3,50	2,00	1,00	1,00	2,00	0,70

Примітка: \* – тут і далі мас.%

© Я.І. Білий, Я.І. Кольцова, О.А. Оніщенко, 2013

згідно з симплекс-решітчастим методом планування експерименту (рис. 1).

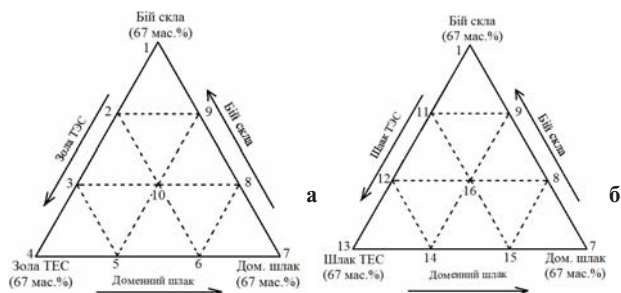


Рис. 1. План розміщення експериментальних точок згідно з симплекс-решітчастим методом планування експерименту: а – заміна бою скла на золю ТЕС і доменний шлак; б – заміна бою скла на шлак ТЕС і доменний шлак

Для приготування глазурних суспензій мел сировинних матеріалів здійснювали до проходження крізь сито: глинисті матеріали – 3906 отвір/см<sup>2</sup>; вторинна сировина – 9428 отвір/см<sup>2</sup>. Компоненти глазурі змішували у сухому стані до однорідної суміші, після чого зволожували для отримання суспензії з необхідними реологічними властивостями. Після старіння протягом доби дослідні суспензії наносили на керамічну плитку утильного випалу ЗАТ «Інтеркерама» (м. Дніпропетровськ) методом поливу. Покриті зразки після сушіння випалювали у муфельній електричній печі. Для дослідних глазурних покриттів за допомогою фотоелектричного блискоміру ФБ-2 та компаратора кольору КЦ-3 [6,7] визначали оптико-кольорні характеристики: коефіцієнт дзеркального відбиття (блиск, %), коефіцієнт дифузного відбиття (білизна, %), кольорний тон (довжина хвилі, нм) та чистоту кольору (%), а також здійснювали візуальне оцінювання їх якості.

Для вихідного покриття № 1 був виконаний рентгенофазовий аналіз, за результатами якого було встановлено, що в процесі високотемпературного оброблення в шарі покриття утворюються такі кристалічні фази як кварц, тридиміт та діопсид (рис. 2).

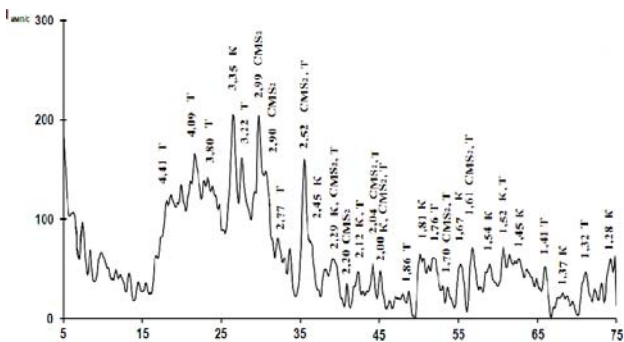


Рис. 2. Рентгенограма вихідного покриття № 1: К – кварц; Т – тридиміт; CMS<sub>2</sub> – діопсид

Для визначення температури випалу дослідних покриттів, а також для оцінювання процесів, що відбуваються при їх термообробленні був виконаний диференційно-термічний аналіз (ДТА) глазурних сумішей (рис. 1), що вміщують максимальну кількість (67%) вторинної сировини: бою віконного скла, доменного шлаку, золи-знесення та шлаку ТЕС. На одержаних дериватограмах (рис. 3) в області температур 100–150°C спостерігаються ендотермічні ефекти, що пов'язані з видаленням гігроскопічної вологи. В інтервалі температур 500–650°C наявні ендоефекти, спричинені модифікаційними перетвореннями кварцової складової та видаленням хімічно зв'язаної води глинистих мінералів (рис. 3,а). Для зразка з вмістом золи-знесення (рис. 3,в) при температурі 700°C спостерігається екзоэффект, який супроводжується втратою ваги за кривою ТГ. Цей ефект пов'язаний з вигоранням вуглецю, що міститься у золи-знесення в кількості від 12 до 20%. При підвищенні температур до 950–1160°C для всіх зразків, що містять відходи (рис. 3,б-г), відмічено екзоэффекти, які являються характерними для формування кристалічних новоутворень. Виходячи з результатів ДТА було обрано максимальну температуру випалу дослідних покриттів – 1100°C, яка співпадає з температурою випалу керамічної плитки на виробництві.

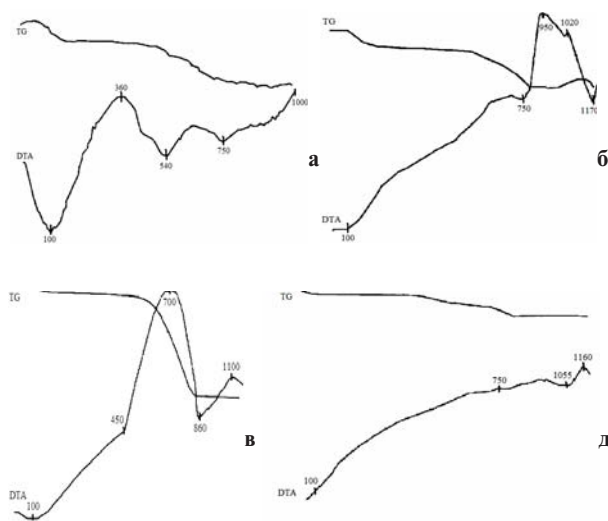


Рис. 3. Термограма покриттів (рис. 1) з вмістом 67%: а – бою скла (№ 1); б – доменного шлаку (№ 7); в – золи-знесення ТЕС (№ 4); г – шлаку ТЕС (№ 13)

Після випалу при температурі 1100°C вихідний зразок покриття № 1 мав світло-бежевий колір та характеризувався такими показниками: довжина хвилі – 586 нм, чистота кольору – 17%, блиск – 13%, білизна – 50%. Заміни в його складі бою віконного скла на доменний шлак в кількості до 44% (згідно з планом експерименту (рис. 1)) дозволила одержати покриття синьовато-сірого кольору; при збільшенні вмісту доменного шлаку з 44 до 67% покриття набували світлих відтінків з

близною 56%, що пояснюється незначним вмістом фарбуючих оксидів в доменному шлаці (0,86%, таблиця) та підвищеним вмістом оксиду кальцію (48,28%). Фазовий склад покриття з вмістом 67% доменного шлаку наданий мелелітом, кварцем та анортитом (рис. 4,а).

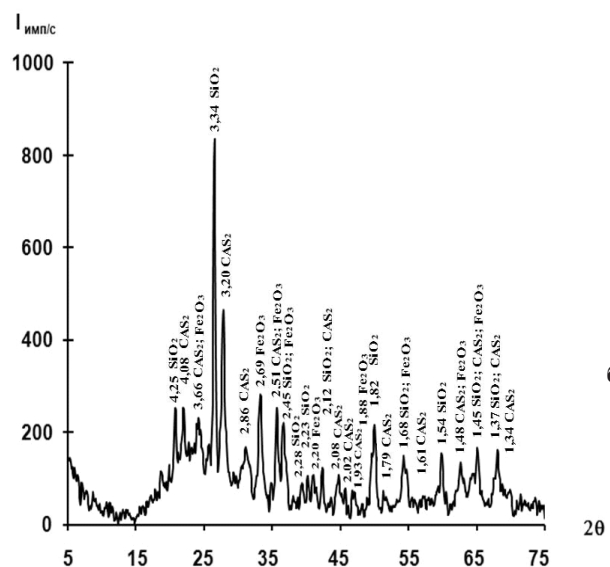
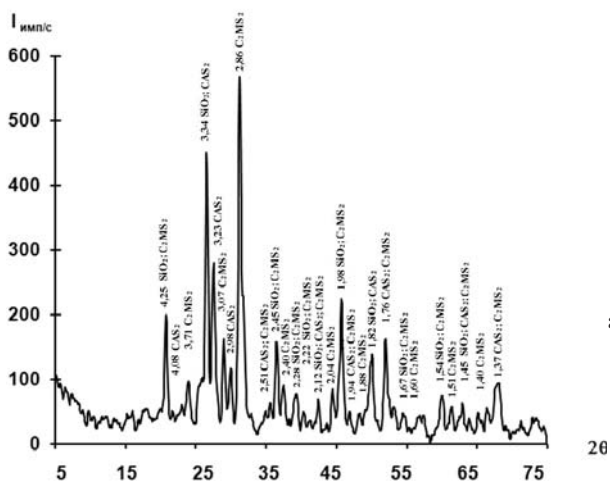


Рис. 4. Рентгенограми дослідних покриттів з вмістом:  
а – 67% доменного шлаку (№ 7, рис. 1);  
б – 67% шлаку ТЕС (№ 13)

При частковій заміні склобою золю-знесення ТЕС колір покриттів змінювався від світло-сірого (22,3% золи) до коричневого (44,7% золи); при повній заміні склобою на золу (67%) покриття набували яскраво вираженого коричневого кольору. Така зміна кольору пов'язана з підвищеним вмістом оксидів заліза в золи-знесу ТЕС (до 12%, таблиця).

При одночасному введенні доменного шлаку та золи-знесення спостерігалась тенденція з освітлення кольорів покриттів, так як зменшувалась

концентрація фарбуючих оксидів заліза. Загалом колір одержаних покриттів знаходився в жовто-помаранчевому спектрі (586–598 нм).

Найбільший блиск (13%) мали зразки з вмістом бою скла (67%) та з вмістом золи-знесення ТЕС (до 22,3%); решта покриттів мали незначний показник блиску (до 5%). Найкращою чистотою кольору (50%) відрізнялись покриття, в яких склобий був повністю замінений золою ТЕС (67%); сумісне ж введення доменного шлаку та золи зменшувало чистоту кольору до 15–20%. Залежність оптико-кольорних характеристик дослідних покриттів від вмісту в їх складі золи-знесення та доменного шлаку наведені на рис. 5.

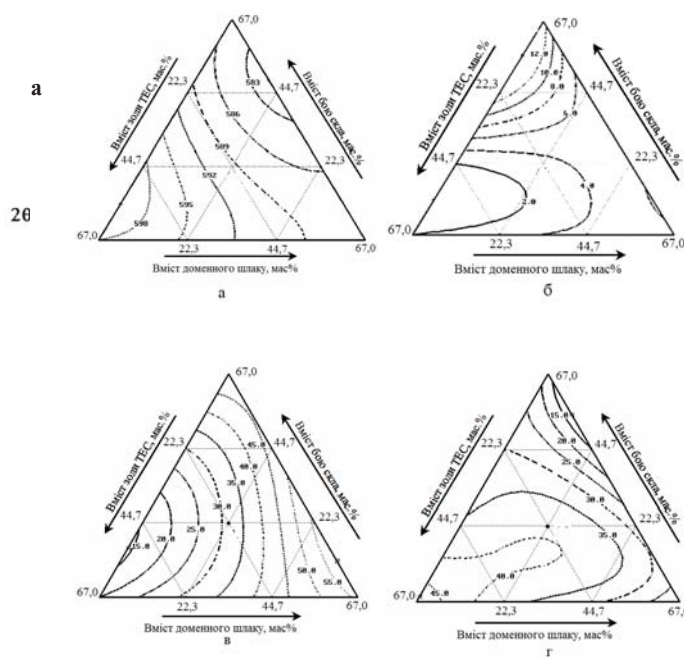


Рис. 5. Залежність довжини хвилі (а), блиску (б), близьки (в) та чистоти кольору (г) дослідних покриттів від вмісту доменного шлаку та золи-знесення ТЕС

При використанні замість золи-знесення шлаку ТЕС спостерігається аналогічна зміна дослідних властивостей за рахунок близького їх хімічного складу (таблиця). При цьому завдяки різній первинній дисперсності часток матеріалів (шлак є більш грубодисперсним у порівнянні з золю-знесення) одержані покриття були більш темних кольорів. При частковій заміні бою скла шлаком ТЕС (22,3%) колір покриттів набував зеленкуватого відтінку, а при повній заміні бою скла (67%) – покриття мали насичений буро-коричневий колір. Це пояснюється вмістом в його фазовому складі, окрім кварцу та анортиту, гематиту (рис. 4,б). При введенні доменного шлаку спостерігалось освітлення зразків до коричневого кольору за рахунок зменшення концентрації фарбуючих оксидів заліза. Всі отримані зразки були матовими (блиск 2–6%), мали гладку поверхню (окрім складу № 11, рис. 1,б) та характеризувалися доб-

рою спеченістю і добрим зчепленням з керамічним черепком. Найбільшу чистоту кольору (44%) мав зразок № 13 з вмістом 67% шлаку ТЕС. Залежність оптико-колірних характеристик дослідних покриттів від вмісту в їх складі паливного та доменного шлаку наведені на рис. 6.

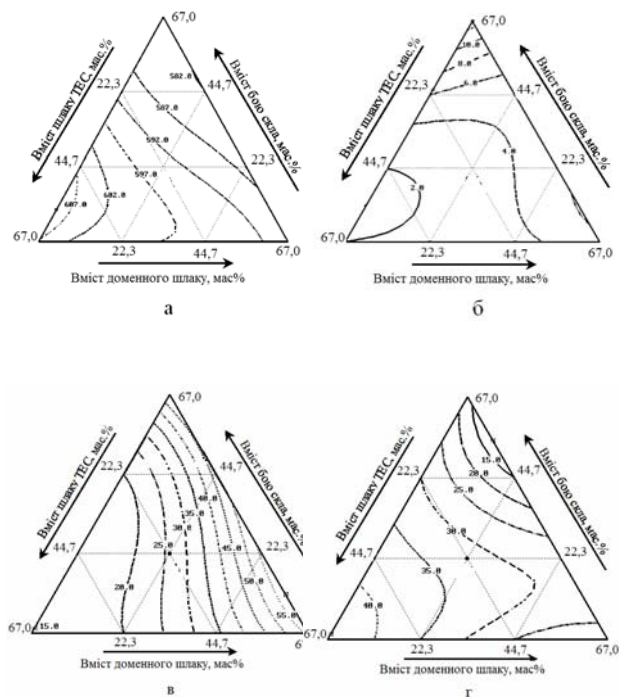


Рис. 6. Залежність довжини хвилі (а), блиску (б), білизни (в) та чистоти кольору (г) дослідних покриттів від вмісту доменного шлаку та шлаку ТЕС

### Висновки

В результаті здійснених досліджень встановлена можливість одержання безпігментних кольорових матових покриттів для керамічної плитки з використанням в якості основних компонентів вторинної сировини, що значно знижує їх со-

бівартість. Максимальна температура випалу таких покриттів становить 1100°C та відповідає температурі випалу керамічних плиток на виробництві.

Синтезовані покриття можна рекомендувати для декорування облицювальної керамічної плитки. Їх використання буде сприяти розширенню сировинної бази керамічного виробництва, частковій утилізації відходів промисловості та покращенню екологічного стану навколишнього середовища.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лысенко И.А. Получение сырых матовых и полуматовых глазурей из недефицитного сырья для изделий фасадной керамики // Неорганические стекловидные покрытия и материалы. – Рига: Зинатне. – 1969. – С.197-204.
2. Блюмен Л.М. Глазури. – М.: Государственное издательство литературы по строительным материалам, 1954. – 170 с.
3. Лазарева Е.А. Синтез декоративного стеклокристаллического материала на основе цветного шлака // Стекло и керамика. – 2004. – № 5. – С.26-29.
4. Пат. 95037 Україна, МПК<sup>7</sup> С 03 С 8/02. Глазурне покриття / Білий Я.І., Кольцова Я.І., Шепотько Н.В. (Україна). – № 201007261; Заявл. 11.06.2010; Опубл. 25.06.2011. Бюл. № 12. – 3.55 с.
5. Технология стекла в трёх частях. Ч. III. Технология стеклянных изделий / И.Н. Яцишин, Я.И. Вахула, Т.Б. Жеплинский, А.И. Козий. – Львів: Растр-7, 2011. – 416 с.
6. Компаратор цвета КЦ-3. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. БШ 2.850.212.ТО. – ПО ЗОМЗ, 1990. – 68 с.
7. Блескомер фотоэлектрический типа ФБ-2. Паспорт. – М.: Министерство приборостроения, средств автоматизации и систем управления, 1979. – 7 с.

Надійшла до редакції 11.03.2013