

Я.І. Кольцова

КОЛЬОРОВІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ БУДІВЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ З ВИКОРИСТАННЯМ ВІДХОДІВ МЕТАЛУРГІЙНИХ ВИРОБНИЦТВ

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

В роботі досліджено можливість використання металургійних відходів доменного та феросплавного виробництв з метою одержання безпігментних кольорових покриттів для будівельної кераміки. Покриття наносили на керамічну плитку утильного випалу. Показано, що при введенні дослідних шлаків до складу шихт в кількості до 67 мас.% та випалі зразків при температурі 1100°C можна одержати матові покриття, які характеризуються гарним зчепленням з керамічною основою. Визначено, що зменшення вмісту металургійних відходів (до 40 мас.ч.) дозволяє при температурі випалу 1000°C одержати покриття з якісною матовою поверхнею більш насичених кольорів: введення шлаку феросплавного виробництва надає покриттям коричневих кольорів, доменного шлаку – сірих з блакитним відтінком, а сумісне їх введення – світлих сірого та коричневого кольорів. При цьому інтенсивність кольору залежить від вмісту відходу.

Ключові слова: будівельна кераміка, керамічна плитка, відходи виробництв, шлак, покриття.

Вступ

Все частіше для облицювання будинків і споруд в сучасному будівництві використовують фасадні вироби оригінальної фактури та кольору. Для декорування будівельної кераміки існує велика кількість способів: ангобування, двошарове формування, глазурування, об'ємне забарвлення, торкретування поверхні мінеральною крошкою тощо. Підвищений інтерес при цьому мають ангобовані або глазуровані вироби, так як нанесені на них покриття не тільки створюють гарний декоративний ефект, але й забезпечують захист виробів від забруднень, попадання та розвитку різної мікрофлори, а також можливість одержання облицювального матеріалу з різною гамою кольорів [1,2].

За результатами огляду технічної та патентної літератури можна зробити висновок, що останнім часом розробляються та удосконалюються склади покриттів для будівельної кераміки і технології їх виготовлення. Але поряд з цим постають такі актуальні питання, як заміна високовартісної і дефіцитної сировини на більш дешевшу і поширенішу з метою зниження собівартості продукції без погіршення її якісних показників [3–6].

В той же час на промислових підприємствах накопичуються різні відходи, що містять оксиди металів змінної валентності, які здатні надавати той чи інший колір склопокриттям. Використання таких відходів замість вартісних

забарвлюючих оксидів та пігментів в складі покриттів буде сприяти частковому вирішенню питань утилізації промислових відходів та охорони навколишнього середовища.

Зважаючи на те, що в Придніпровському регіоні знаходиться велика кількість підприємств металургійного комплексу, то метою даної роботи є отримання декоративних покриттів різного кольору з використанням відходів металургійних виробництв, зокрема доменного та феросплавного, без введення вартісних керамічних пігментів.

Експериментальна частина

За основу була обрана глазур [7], яка містила 67 мас.% бою віконного скла та 33 мас.% глинистих матеріалів (вогнетривка глина ПЛГ-С Полозького родовища Запорізької області, червоно-бура глина та суглинок Сурсько-Покровського родовища Дніпропетровської області). В якості дослідних вторинних сировинних матеріалів використовували: гранульований доменний шлак ПАТ «Євраз ДМК ім. Петровського» та відвальний шлак виробництва феросилікомарганцю ВАТ «Запорізький завод феросплавів» (табл. 1).

Нами була здійснена послідовна заміна бою листового скла у складі вихідної глазури № 1 на доменний та відвальний шлак виробництва феросилікомарганцю (шлак ФСМ) згідно симплекс-решітчастого методу планування експерименту (рис. 1).

Хімічні склади сировинних матеріалів, %*

Сировинні матеріали	Найменування оксидів										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	FeO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
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[8]	71,80–72,00	1,50–1,90	0,10–0,12	–	6,65–8,10	3,80–4,03	–	–	0,50	13,20–14,60	0,40–0,50
Доменний шлак	38,50	8,02	0,86	–	48,28	3,21	–	–	–	–	1,13
Шлак ФСМ	51,24	8,91	–	–	16,49	4,93	0,21	17,14	–	–	1,08

Примітка: * – тут и далі мас.%

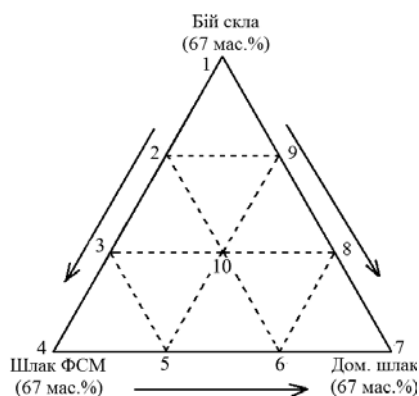


Рис. 1. План розміщення експериментальних точок згідно з симплекс-решітчастим методом планування експерименту

Розрахункові хімічні склади дослідних покриттів наведені в табл. 2.

Для приготування глазурних суспензій попередньо подрібнені сировинні матеріали змішували та здійснювали сумісний мокрий помел сировинної суміші у кульовому млині до залишку часток на контрольному ситі № 0063 не більше 0,03%. Після старіння протягом доби дослідні суспензії наносили на керамічну плитку утильного випалу ПрАТ «Інтеркерама» (м. Дніпропетровськ) методом поливу. Покриті зразки після сушіння випалювали у муфельній електричній

печі. Для дослідних покриттів за допомогою фотоелектричного блискоміру ФБ-2 та компаратору кольору КЦ-3 визначали оптико-колірні характеристики: коефіцієнт дзеркального відбиття (блиск, %), коефіцієнт дифузного відбиття (КДВ, %), колірний тон (довжина хвилі, нм) та чистоту кольору (%), а також проводили візуальну оцінку їх якості.

Для визначення температури випалу дослідних покриттів, а також для оцінки процесів, що відбуваються при їх термообробці був проведений диференційно-термічний аналіз (ДТА) глазурних шихт (рис. 2), що вміщують максимальну кількість (67%) вторинної сировини: бою віконного скла, доменного шлаку та шлаку ФСМ.

На одержаних дериватограмах (рис. 2) в області температур 100–200°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. 2,а). При підвищенні температур до 950–1160°C для зразків, що містять відходи (рис. 2,б та 2,в), відмічено екзоэффекти, які є характерними для формування кристалічних новоутворень.

Для випалу дослідних покриттів було обрано температуру 1100°C, яка співпадає з тем-

Хімічні склади дослідних покриттів з вмістом доменного шлаку та шлаку ФСМ

№ складу	Вміст оксидів, мас.%										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
1	71,73	6,19	1,12	0,13	–	6,41	3,16	–	10,02	0,97	0,26
2	67,12	7,77	1,09	0,11	0,05	8,61	3,54	3,84	6,75	0,85	0,42
3	62,55	9,32	1,07	0,11	0,09	10,79	3,57	7,65	3,51	0,74	0,57
4	57,95	10,90	1,04	0,11	0,14	13,00	3,76	11,48	0,24	0,63	0,72
5	55,09	10,70	1,23	0,11	0,09	20,11	6,06	7,65	0,24	0,63	0,73
6	52,27	10,50	1,42	0,11	0,05	27,17	2,99	3,84	0,24	0,63	0,75
7	49,41	10,29	1,62	0,11	–	34,30	2,61	–	0,24	0,63	0,76
8	56,87	8,93	1,45	0,11	–	24,97	2,79	–	3,51	0,74	0,60
9	64,26	7,58	1,28	0,11	–	15,73	3,16	–	6,75	0,85	0,43
10	59,80	9,16	1,26	0,11	0,05	17,94	3,18	3,84	3,51	0,74	0,58

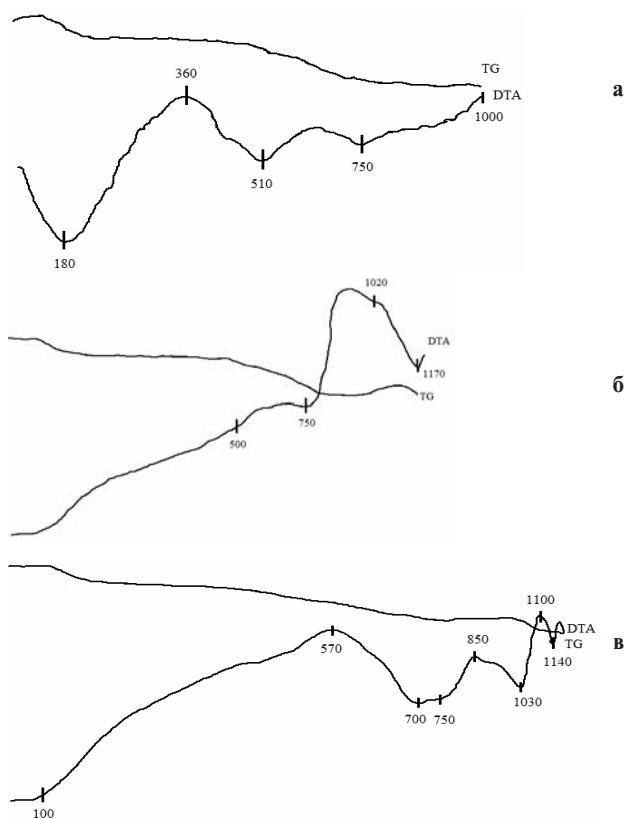


Рис. 2. Термограми глазурних шихт (рис. 1) з вмістом 67%: а – бою скла (№ 1); б – доменного шлаку (№ 7); в – шлаку ФСМ (№ 4)

пературою випалу керамічної плитки на виробництві.

Залежність оптико-колірних характеристик дослідних покриттів від вмісту в їх складі доменного шлаку та шлаку ФСМ наведені на рис. 3.

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%, КДВ – 50%. Заміни в його складі бою віконного скла на доменний шлак в кількості до 44,6% (згідно плану експерименту (рис. 1)) дозволила отримати покриття сірого кольору з блакитним відтінком; при збільшенні вмісту доменного шлаку з 44,6 до 67% покриття набували світлих відтінків з КДВ 56%, що пояс-

нюється підвищеним вмістом в доменному шлаку оксиду кальцію (48,28%, табл. 1).

а При заміні склобою шлаком ФСМ колір покриттів змінювався від світло-коричневого (22,4% шлаку) до темно-коричневого з зеленим відтінком (67%). Така зміна кольору пов'язана з підвищенням вмісту в їх складі оксиду марганцю за рахунок шлаку ФСМ (табл. 2).

б При одночасному введенні доменного шлаку та шлаку ФСМ покриття набували світло-коричневих кольорів – склади № 5 і 10, покриття ж № 6 з вмістом 44,6% доменного шлаку та 22,4% шлаку ФСМ мало світло-сірий колір.

Найбільший блиск (13%) мали зразки з вмістом бою скла (67%). Введення до складу покриттів дослідних відходів, особливо шлаку ФСМ, знижувало показники їх блиску (рис. 3), що пов'язано з підвищенням в складі таких покриттів вмісту оксидів алюмінію і кальцію та зменшенням кількості лужних оксидів (табл. 2). Найменший показник чистоти кольору 15–17% мали зразки складів № 9, 6 та 1 (рис. 3).

Таким чином, при послідовній заміні бою скла на доменний шлак та шлак ФСМ отримані покриття характеризувалися гарним зчепленням з керамічним черепком, але мали низькі показники блиску 2–5%.

Тому в подальшому нами були досліджені покриття із зниженим вмістом дослідних відходів. Доменний шлак та шлак ФСМ вводили до складу вихідного покриття № 1 в кількості 20 та 40 мас.ч. понад 100%. Розрахункові хімічні склади таких покриттів наведено в табл. 3, а результати визначення оптико-колірних характеристик – в табл. 4.

Після випалу при температурі 1100°C покриття із вмістом 20 та 40 мас.ч шлаку ФСМ (склад № 11 та № 12 табл. 3) набували темно-коричневого кольору з бузковим відтінком, який при підвищенні вмісту шлаку ставав більш насиченим за рахунок зростання в їх складі сполук марганцю. Поверхня таких зразків була шорсткою та мала наколи. При підвищенні ж вмісту доменного шлаку (склади № 14 та 15) покриття мали сірий колір з блакитним відтінком, але на їх поверхні спостерігалось скіпання глазури, що

Таблиця 3

Хімічні склади дослідних покриттів з вмістом доменного шлаку та шлаку ФСМ (при їх введенні понад 100%)

№ складу	Вміст оксидів, мас. %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
1	71,73	6,19	1,12	0,13	–	6,41	3,16	–	10,02	0,97	0,26
11	68,40	6,65	0,93	0,08	0,04	8,10	3,46	2,88	8,36	0,80	0,40
12	65,88	6,98	0,79	0,08	0,06	9,30	3,67	4,90	7,16	0,68	0,50
13	64,07	6,85	0,91	0,08	0,03	13,84	3,43	2,45	7,16	0,68	0,50
14	62,24	6,72	1,04	0,08	–	18,39	3,18	–	7,16	0,68	0,51
15	66,22	6,50	1,07	0,08	–	13,39	3,17	–	8,36	0,80	0,41
16	66,22	6,67	0,97	0,09	0,02	11,76	3,35	1,77	7,95	0,76	0,44

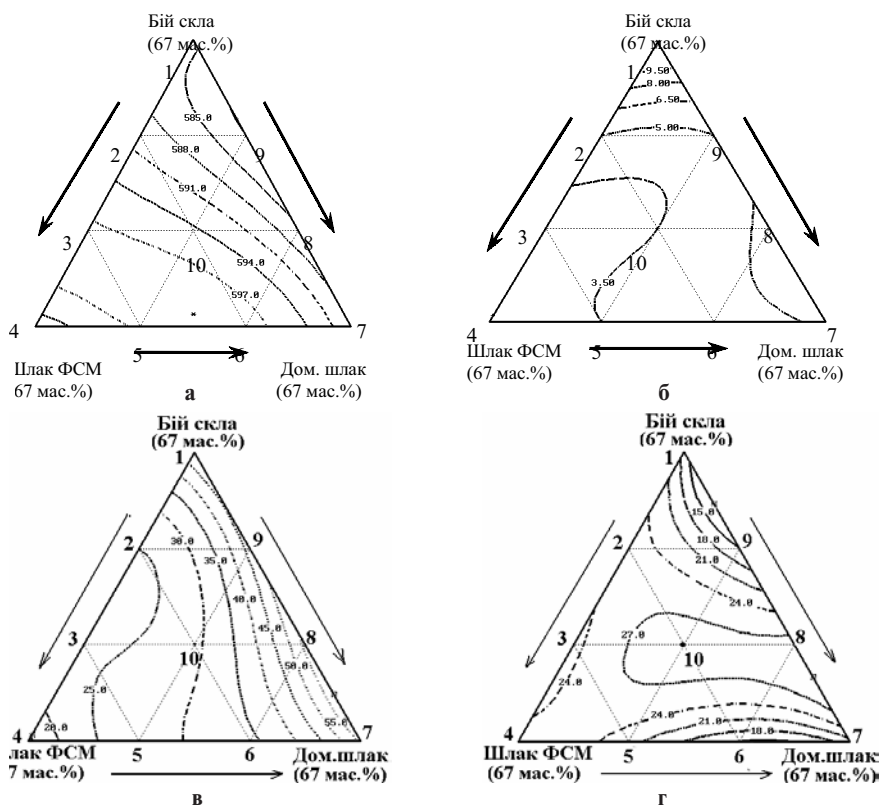


Рис. 3. Залежність довжини хвилі (а), блиску (б), КДВ (в) та чистоти кольору (г) дослідних покриттів від вмісту в їх складі відходів

свідчить про високу температуру випалу. Сумісне введення дослідних шлаків (склади № 13 та 16) надавало покриттям світло-коричневого кольору з бузковим відтінком, їх поверхня також була шорсткою. Довжина хвилі дослідних покриттів складала від 586 до 606 нм, а показники блиску знаходились в межах 4–13% (табл. 4).

Оскільки на переважній більшості отриманих покриттів спостерігалось скіпання, то в подальшому їх випалювали при більш низькій температурі 1000°C. Було встановлено, що при введенні шлаку ФСМ покриття змінювали колір від світло-бежевого (зразок № 1) до коричневого з бузковим відтінком (при вмісті 20 мас.ч шлаку

ФСМ) та темно-коричневого з бузковим відтінком (40 мас.ч. шлаку ФСМ). Введення доменного шлаку надавало покриттям сірого з блакитним відтінком (20 мас.ч. шлаку) та світло-сірого (40мас.ч. шлаку) кольорів. При цьому поверхня дослідних покриттів була рівна, матова і без дефектів.

Сумісне введення дослідних шлаків (20 мас.ч. ФСМ та 20 мас.ч. доменного) надавало покриттям світло-коричневого кольору з бузковим відтінком, а їх поверхня була рівною та добре спеченою. Зразок складу № 16, що вмщував меншу кількість шлаків (табл. 4), мав світло-сірий колір з бузковим відтінком та шорстку

Таблиця 4

Результати визначення оптико-колірних характеристик дослідних покриттів з вмістом доменного шлаку та шлаку ФСМ (при введенні поверх 100%) при різних температурах випалу

№ складу	Вміст відходів, мас.ч.		Температура випалу 1100 ⁰ С			Температура випалу 1000 ⁰ С				
	Шлак ФСМ	Доменний шлак	Довжина хвилі, нм	Чистота кольору, %	КДВ, %	Блиск, %	Довжина хвилі, нм	Чистота кольору, %	КДВ, %	Блиск, %
1	–	–	586	17	50	13,0	594	16	48	5,0
11	20	–	606	21	17	8,5	610	8	27	2,0
12	40	–	606	17	15	4,0	626	9	21	1,5
13	20	20	599	10	25	4,0	610	5	27	2,0
14*	–	40	–	–	–	–	512 [?]	5	37	2,5
15*	–	20	–	–	–	–	528 [?]	1	28	2,0
16	13	13	603	14	27	4,0	595	10	29	2,5

Примітка: * – для зразків при температурі випалу 1100°C на поверхні спостерігається скіпання; [?] – довжина хвилі знаходиться в пурпурній області спектру

поверхню.

Довжина хвилі для покриттів, випалених при 1000°C, становила від 512 нм, що відповідає пурпурній області спектру, до 626 нм (табл. 4), що знаходиться в червоній області спектру. При цьому слід зазначити, що всі дослідні покриття мали більш насичені кольори, ніж після випалу при 1100°C, а також більш якісну матову поверхню.

Висновки

В результаті проведених досліджень встановлена можливість отримання безпигментних кольорових матових покриттів для керамічної плитки з використанням вторинної сировини, а саме металургійних відходів доменного та ферросплавного виробництва. Вищезазначене може сприяти зниженню собівартості виробів, а також частковій утилізації відходів з метою покращення екологічного стану навколишнього середовища.

Розроблено склади покриттів з різним вмістом металургійних відходів, що дозволяє проводити їх випал як при температурі 1100°C, так і при 1000°C. Покриття після випалу мають колірну гамму від сірого з блакитним відтінком до коричневого з бузковим відтінком.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Харыбина Ю.В., Питак О.Я., Питак И.В. Разработка составов декоративных покрытий для лицевых керамических изделий // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – № 3/6(63). – С.56-59.
2. Клевакин В.А., Дерябин В.А., Клевакина Е.В. Особенности окрашивания глазури для строительной керамики оксидами кобальта // Стекло и керамика. – 2009. – № 6. – С.26-27.
3. Ковальченко Н.А., Павленко З.В. Декоративные глазури для фасадной керамики с использованием отходов // Стекло и керамика. – 2006. – № 1. – С.24-26.
4. Мухамеджанова М.Т., Иркаходжаева А.П. Цветные глазури, содержащие флюат-отходы // Стекло и керамика. – 2004. – № 1. – С.27-28.
5. Красные шламы глиноземного производства – сырье для цветных глазурей / Белый Я.И., Зайчук А.В., Минакова Н.А., Кольцова Я.И. // Стекло и керамика. – 2004. – № 5. – С.27-29.
6. Belyi Y., Koltsova Y., Nikitin S. Glass-crystalline surfaces for building ceramics from power station waste. – Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2015. – Vol.50. – ISSUE 1. – P.97-103.
7. Пат. 95037 Україна, МПК⁷ С 03 С 8/02. Глазурное покрытие / Білий Я.І., Кольцова Я.І., Шепотько Н.В. (Україна). – № 201007261; Заявл. 11.06.2010; Опубл. 25.06.2011. Бюл. № 12. – 355 с.
8. Технологія скла у трьох частинах. Ч.ІІІ. Технологія скляних виробів: Підручник / Яшишин Й.Н., Вахула Я.І.,

Жеплинський Т.Б., Козій О.І. – Львів: Видавництво „Растр-7”, 2011. – 416 с.

Надійшла до редакції 29.03.2016

COLORED COATINGS FOR BUILDING CERAMICS MANUFACTURED FROM METALLURGICAL WASTES

Y.I. Koltsova

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

The utilization of metallurgical wastes of blast-furnace and ferroalloy was tested in this article to produce pigment-free colored coatings for building ceramics. Coatings were deposited on applied to ceramic tiles of biscuit firing. It was shown that the introduction of the investigated slags into the charge composition in an amount up to 67% wt. and burning the samples at 1100°C allow obtaining mat coatings with a good adhesion to the ceramic crock. It was established that the reduction of the metallurgical wastes content (up to 40 mass fraction) allows obtaining the coatings with a quality mat surface of more saturated colors at the burning temperature of 1000°C; namely, the introduction of the slag of ferroalloy production provides a brown color coating and the introduction of the blast-furnace slag provides a gray one with blue tint, whereas their joint introduction results in light gray and brown colors. The color intensity depends on the wastes content.

Keywords: building ceramics; ceramic tiles; wastes; production; slag; coatings.

REFERENCES

1. Haribina J.V., Pitak O.Y., Pitak I.V. Razrabotka sostavov dekorativnykh pokrytii dlya litseyvkh keramicheskikh izdelii [Development of the composition of decorative coatings for ceramic articles]. *Vostochno-Evropeiskii Zhurnal Peredovykh Tekhnologii*, 2013, vol. 3/6 (63), pp. 56-59. (in Russian).
2. Klevakin V.A., Deryabin V.A., Klevakina E.V. Osobennosti okrashivaniya glazuri dlya stroitelnoi keramiki oksidami kobalta [Peculiarities of colouring with oxides of cobalt glazes for building ceramics]. *Steklo i Keramika*, 2009, vol. 6, pp. 26-27. (in Russian).
3. Kovalchenko N.A., Pavlenko Z.V. Dekorativnye glazuri dlya fasadnoi keramiki s ispol'zovaniem otkhodov [Decorative glazes for ceramics using wastes materials]. *Steklo i Keramika*, 2006, vol. 1, pp. 27-28. (in Russian).
4. Muhamedzhanova M.T., Irkahodzhaeva A.P. Tsvetnye glazuri, sodержashchie float-otkhody [Colored glaze containing float waste]. *Steklo i Keramika*, 2004, vol. 1, pp. 24-26. (in Russian).
5. Belyi Y.I., Zaichuk A.V., Minakova N.A., Koltsova Y.I. Krasnye shlamy glinozemnogo proizvodstva – syr'e dlya tsvetnykh glazurei [Red mud of alumina production as raw materials for colored glazes]. *Steklo i Keramika*, 2004, vol. 5, pp. 27-29. (in Russian).
6. Belyi Y., Koltsova Y., Nikitin S. Glass-crystalline surfaces for building ceramics from power station waste. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 2015, vol. 50, no. 1, pp. 97-103.
7. Belyi Y.I., Koltsova Y.I., Shepot'ko N.V., Glazurne pokrytya [Glaze coating]. Patent UA, no. 201007261, 2011. (in Ukrainian).
8. Yashchishin I.N., Vahula Y.I., Vahula Y.I., Zheplins'kii T.B., Kozii O.I., *Tekhnologiya skla u tr'okh chastynakh. Chastyna III. Tekhnologiya sklyanykh vyrobiv* [The technology of glass in three parts. Part III. The technology of glass products]. Rastr-7 Publishers, Lviv, 2011. 416 p. (in Ukrainian).