

УДК 666.549

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

## **МАТОВІ КОЛЬОРОВІ ПОЛИВИ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ ПРОМИСЛОВОСТІ**

© Солоха І. В., Кобрин О. В., Боровець З. І., Вахула О. М., 2014

Досліджено особливості одержання матових полив вишневого кольору на основі відходів гальванічного цинкування сталей, шлаків ТЕС, а також гідросилікатів кальцію тоберморитового складу. Встановлено мінералізуючу дію тобермориту на кристалізацію воластоніту в полив'яних покриттях.

**Ключові слова:** матові поливи, шлак ТЕС, гідросилікати кальцію, тоберморит, воластоніт.

The features of the matte glazes of dark red color obtaining from the galvanic zinc plating of steel parts wastes, slags from EHS and also from calcium hydrosilicates of tobermorite composition were investigated. Mineralizing effect of tobermorite on the crystallization of wollastonite in the glazed coatings was established.

**Key words:** matte glazes, slag from EHS, calcium hydrosilicates, tobermorite, wollastonite.

**Постановка проблеми.** Для декорування керамічних виробів широко використовують матові поливи, колір яких досягається додаванням до безколірної поливи синтезованих керамічних барвників, оксидів. Так, залізовмісні барвники, залежно від їх вмісту в складі поливи та умов випалу, забарвлюють покриття в колір від жовтого і червоного до вишневого та коричневого [1, 2]. Перспективним шляхом економії матеріальних ресурсів і розширення сировинної бази у виробництві кольорових полив є використання залізовмісних відходів промисловості – шлаків ТЕС

і шламів гальванічного цинкування сталевих деталей. Використання цих відходів дозволяє покращити екологічний стан в місцях їх складування [3, 4, 5].

Дослідження, спрямовані на розроблення технології одержання матових кольорових полив на основі залізовмісних відходів промисловості та гідросилікатів кальцію тоберморитового складу, які дозволяють значно розширити сировинну базу їх виробництва та покращити екологічний стан в місцях їх утворення, є актуальним питанням.

**Аналіз досліджень і публікацій.** Технологія одержання матових полив передбачає використання в їх складі кальційвмісних компонентів, зокрема воластоніту, що забезпечує утворення кристалічних сполук в полив'яному покритті. Через обмеженість запасів природного воластоніту і повну відсутність промислового видобування його в Україні актуальним є використання гідросилікату кальцію – тобермориту, який одержують гідротермальним синтезом з кремнеземо-вапняної суміші стехіометричного складу [6, 7].

**Мета роботи.** Дослідити особливості одержання матових кольорових полив'яних покриттів на основі залізовмісних відходів промисловості та гідросилікатів кальцію тоберморитового складу.

**Методики досліджень і матеріали.** Фазовий склад компонентів поливи оцінювали рентгенофазовим аналізом, а мікроструктуру електронно-мікроскопічними дослідженнями. Термічний аналіз проводили за допомогою дериватографа Q-1500. Кольорові характеристики полив'яного покриття визначали з використанням спектрофотографа "SPEKOL-11".

**Результати досліджень.** Полив'яні покриття одержували з використанням компонентів, оксидний склад яких наведений в табл. 1.

Таблиця 1

Оксидний склад компонентів

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	ZnO	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	інші	Впп
Датолітовий концентрат	36,43	-	-	1,1	34,58	-	-	-	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 19,14	8,74
Пегматит чупінський	75,5	-	13,32	0,20	0,51	0,29	-	9,78	-	0,41
Шлак Бурштинської ТЕС	55,72	0,85	22,95	15,28	2,89	0,21	-	2,93	-	-
Тоберморит синтетичний	49,28	0,01	0,05	0,03	38,32	-	-	-	-	12,29
Відходи гальванічного цинкування сталевих деталей	-	-	-	37,92	3,34	-	17,68	36,05	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,01	4,11
Глина часівярська	54,8	0,92	32,85	1,20	0,89	0,25	-	3,82	-	12,1

Для вивчення фізико-хімічних процесів, які відбуваються в компонентах поливи під час нагрівання і які впливають на формування полив'яного покриття, були проведені комплексні їх дослідження. Термічний аналіз шламу проводили із швидкістю нагрівання 10 °С/хв у діапазоні температур 20–1000 °С (рис. 1). Термічний аналіз шламу вказує на наявність ендотермічного ефекту за 190 °С, обумовленого виділенням адсорбованої вологи із відповідною втратою маси. Значний

екзотермічний ефект за температури 481 °C є наслідком протікання фазового переходу метастабільної фази  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в термодинамічно стабільну фазу тригонального  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Екзотермічний ефект за температури 985 °C обумовлений утворенням кристалічних шпінельних сполук  $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , що підтверджується рентгенофазовим аналізом.

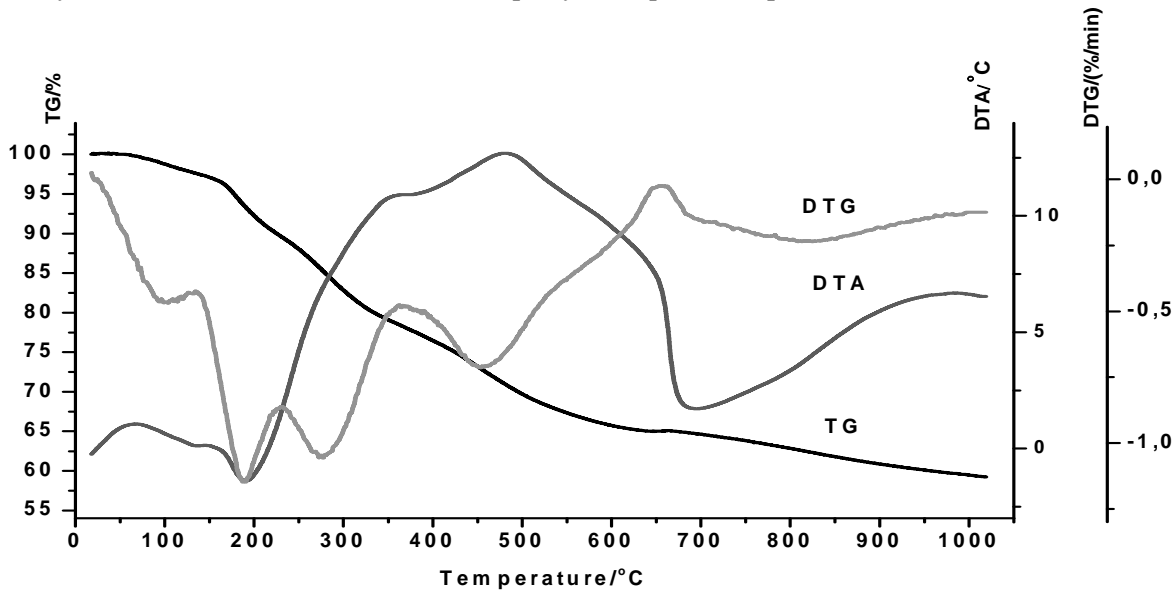


Рис. 1. Дериватограма гальванічного шламу

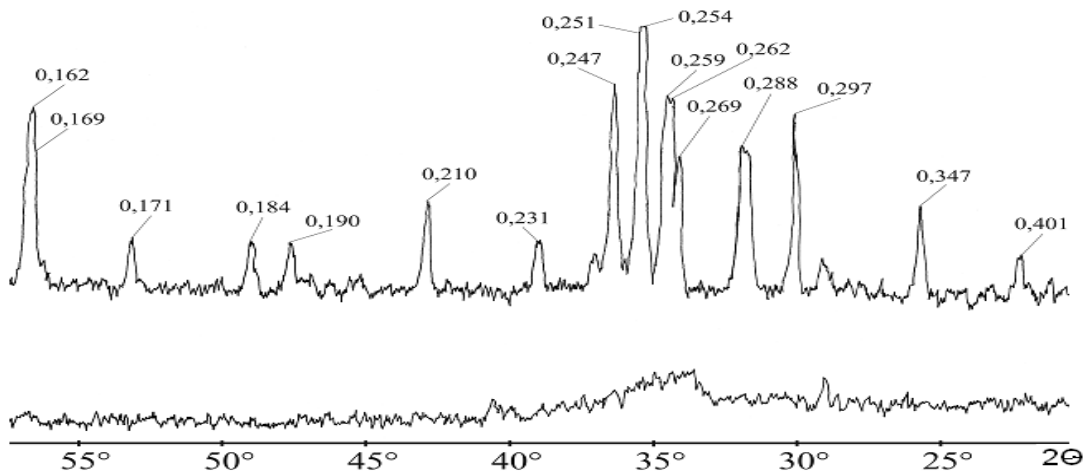
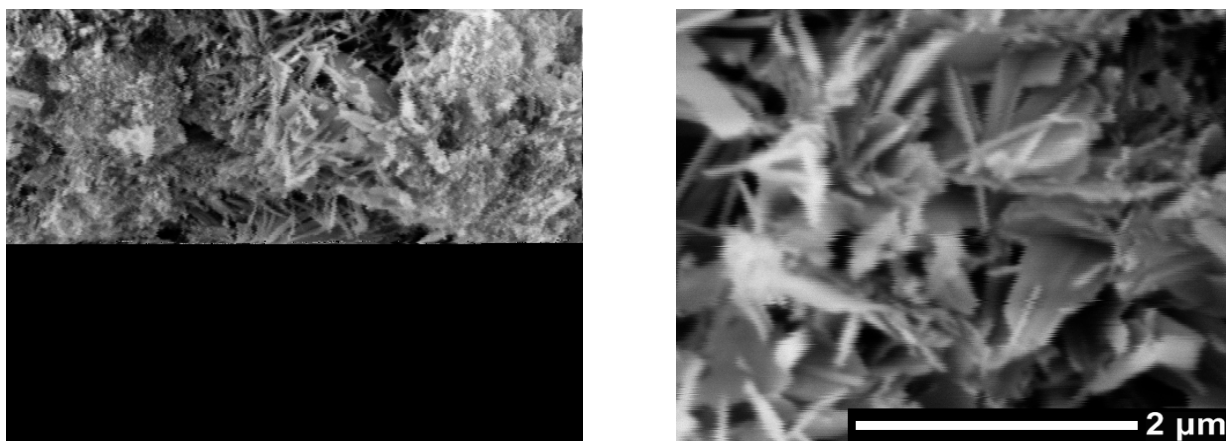


Рис. 2. Дифрактограма вихідного зразка гальванічного шламу (а) і випаленого за температури 1050 °C (б)

Дифрактограма вихідного зразка гальванічного шламу (рис. 2, а) вказує на його аморфний стан і є типовою для матеріалів з розпорядкованою структурою та мінімальним вмістом кристалічних фаз. Нагрівання шламу до температури 1050 °C супроводжується перебігом процесів кристалізації та твердофазової взаємодії. На дифрактограмі випаленого зразка гальванічного шламу (рис. 2, а, б) з'являються лінії гематиту ( $d/n = 0,148; 0,185; 0,247; 0,269; 0,347$ ), магнетиту ( $d/n = 0,162; 0,171; 0,210; 0,242; 0,254; 0,298$ ) та цинк-феритної шпінелі ( $d/n = 0,149; 0,254; 0,259; 0,262; 0,297; 0,401; 0,485$ ). Утворення цих сполук, які забарвлені відповідно в коричневий, червоний і вишневий кольори, може забезпечити одержання кольорових полив під час випалу.

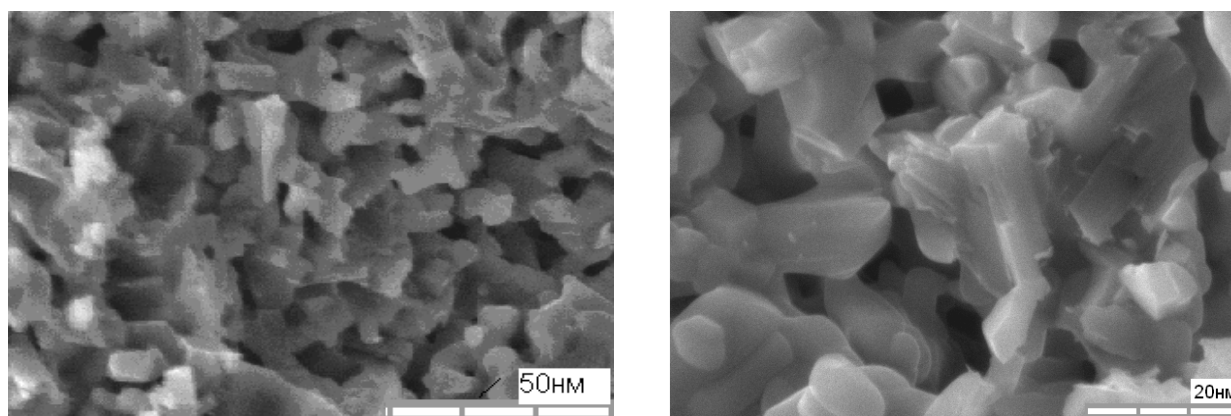
Гідросилікати кальцію тоберморитового складу одержували автоклавною обробкою кремнеземованяної суміші. Після автоклавовання в пробах присутні гідросилікати кальцію тоберморитового складу. Мікрофотографії автоклавованих зразків характеризуються значною структурно-морфологічною неоднорідністю (рис. 3). Характерним елементом мікроструктури цих зразків є

наявність щільно переплених і хаотично орієнтованих у різних напрямках волокнистих та пластинчатих утворень. Згідно з ДТА переродження тобермориту в  $\beta$ -воластоніт починається за температур вище ніж  $840\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ця форма воластоніту є стійкою до температури  $1125\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



*Рис. 3. Мікроструктура поверхні зразка тобермориту*

Помел складових частин поливи здійснювали в кульовому млині до залишку на ситі № 0056 не більше ніж  $0,1\%$  (табл. 2). Вологість поливи становила  $44\%$ . Поливу наносили на відформовані вироби та випалювали за температури  $1030\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  впродовж 8 год і з витримкою за максимальної температури протягом 40 хв.



*Рис. 4. Мікроструктура полив'яного покриття після випалу при  $1373\text{ K}$*

Встановлено, що із збільшенням вмісту шламу з 10 до 30 мас. % в складі полив та підвищенням температури випалу колір покриття змінюється з коричневого до вишнево-коричневого. Вміст в шламi d-елементів (Zn, Cr) впливає на процеси фазоутворення шляхом стабілізації залізо- і цинквмісних шпінельних фаз та гематиту, які характеризуються різним забарвленням. Введення 20–30 мас. % тобермориту в склад поливи на основі шламу насичує рідку фазу оксидами  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ , і  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , що забезпечує кристалізацію воластоніту, залізо- і цинквмісної шпінелі, внаслідок чого формується матове полив'яного покриття вишнево-коричневого кольору. Домінуюча довжина хвилі покриття перебуває в діапазоні  $586\text{--}600\text{ nm}$ , чистота кольору  $30\text{--}56\%$ . Полив'яні покриття, одержані за оптимальних режимів випалу, характеризуються такими показниками властивостей:

- коефіцієнт лінійного теплового розширення  $7,99\text{--}8,92 \times 10^{-6}$  град $^{-1}$ ;
- термостійкість  $150\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- твердість за Моосом 7.

## Склади шихт та властивості матової нефритованої поливи

№ шихти	Склад шихти, мас. %						Властивості поливи					
	датолітовий концентрат	пегматит	шлак ТЕС	тоберморит	відходи гальванічного цинкування	глина	кольорові характеристики			стійкість до стирання, г/см <sup>2</sup>	ТКЛР•1 0 <sup>6</sup> град <sup>-1</sup>	Твердість за Моосом
							λ, нм	чистота кольору, %	візуальне оцінювання кольору			
№ 1	40	13	31	-	10	6	588	30	блискуча, коричневий	0,029	-	7
№ 2	28	10	22	15	20	5	598	36	блискуча, вишнево-коричневий	0,026	8,56	7
№ 3	28	10	21	20	15	6	600	45	матова, вишнево-коричневий	0,028	7,99	7
№ 4	18	9	24	25	18	6	602	56	матова, вишнево-коричневий	0,030	8,44	7
№ 5	20	8	17	30	20	5	607	54	матова, вишнево-коричневий	0,029	8,92	7
№ 6	25	8	17	20	25	5	586	35	матова, коричневий	0,027	9,39	6,5

Проведені промислові випробування полив'яних покриттів в умовах ТзОВ "ОКС" показали можливість одержання кольорових матових полив з необхідними декоративними та експлуатаційними властивостями для декорування кахлів пічних.

**Висновки.** Одержано кольорові матові поливи на основі залізовмісних відходів промисловості та гідросилікатів кальцію тоберморитового складу. Встановлено, що із збільшенням вмісту шламу в складі полив та підвищенням температури випалу колір покриття змінюється з коричневого до вишнево-коричневого. Вміст тобермориту 20–30 мас. % в полив'яних покриттях забезпечує одержання матових полив за температур випалу 1050–1070 °С.

1. Пущ И. В. *Керамические пигменты* / И. В. Пущ, Г. Н. Масленникова. – Мн.: Выш. шк., 1987. – 132 с. 2. Kerstan W. *Keramische Glasuren – Aufbau, Fargebund, Dekortechniken und Rohstoffe* / W. Kerstan // *Sprechsaal*. 1988. – 121, № 8. – С. 636–639. 3. 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. – опубл. 15.10.86, Бюл. № 38. 4. Такибзева С. С. *Применение промышленных отходов для получения легкоплавких глазурей* / С. С. Такибзева, Ч. Х. Нугманова, С. У. Кулахметова // *Строительные материалы на основе различных отходов промышленности Казахстана*. – Алма-Ата, 1989. – С.82–85. 5. Патент на винахід UA 104565, МПК С03С 8/02. *Шихта для одержання нефритованої поливи* / О. М. Вахула, М. Г. Пона, З. І. Боровець, І. В. Солоха, О. В. Кобрин. – 10.02.2014, Бюл. № 3. 6. М. Г. Пона, З. І. Боровець, О. В. Кобрин, В. В. Кочубей. *Використання гідротермальної обробки в технології воластоніту* // *Вісник Нац. ун-ту "Львівська Політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2012. № 726. – С. 303 – 308. 7. Патент на винахід UA 93092 МПК С 04 В 35/057. *Спосіб виготовлення синтетичного воластоніту* / М. Г. Пона, З. І. Боровець, І. В. Солоха, О. В. Кобрин. – 10.01.2011.