

ОБЪЕМНО ОКРАШЕННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАССЫ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛИЦЕВОГО КИРПИЧА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Results of researches and development of the volumetric-painted ceramic masses for manufacture of face brick are brought. On the basis of fusible polymineral clay of a deposit «Zapolie» and industrial waste. As the last the galvanic and foundry-galvanic slimeses with the high contents of iron oxides of the various machine-building and metalcutting factories of Belarus and waste formed at clearing of industrial sewage of porcelain manufacture were used. The received samples were characterized by uniform painting from light- and dark-cream-orange up to dark-red-brown and chocolate tones depending on a chemical compound of the entered additive and temperature of roasting. Influence of quantity painting oxedes in ceramic weight on color characteristics of the synthesized samples is investigated. Dependence of the basic physical and chemical properties of the received material from blend composition of masses is established. The interrelation of phase structure of the received samples with their color characteristics is investigated.

Введение. В настоящее время большое внимание строителей и архитекторов уделяется архитектурному дизайну, в связи с чем возникает потребность в качественных долговечных декоративно-отделочных материалах. Одним из видов таких материалов является керамический лицевой кирпич, использование которого позволяет возводить стены и отделывать фасады без их последующего оштукатуривания и окрашивания. Экономичность применения лицевых изделий выражается не только в одновременных затратах на сооружение домов, но и в резком сокращении затрат на ремонт фасадов при их длительной эксплуатации. Использование кирпича светлых и насыщенных темно-красных тонов позволяет создавать различные художественно-выразительные цветовые композиции как в одном здании, так и в комплексе застройки.

Существуют различные способы получения керамических изделий заданного цвета: отбеливание красножгущихся глин добавкой различных составляющих [1], комбинирование разнородного глинистого сырья [2], декорирование ангобными и глазурными покрытиями [2], окрашивание хромофорами [3], минеральными сырьевыми материалами [3], а также отходами производства [4, 5].

Следует отметить, что использование отходов производства в качестве компонента керамической массы позволяет не только корректировать сушильные свойства, цветовые и физико-химические характеристики керамических образцов, но и решать проблемы ресурсосбережения. Кроме того, использование вышеназванных материалов позволяет решить наиважнейшую проблему современности – их утилизацию.

Целью данной работы явилось изучение возможности окрашивания керамической массы железосодержащими отходами гальванического производства, образующимися при реагентной очистке сточных вод с использованием ферроферригидрозоля, а также при нейтрализации в электролизере с железными электродами. Па-

раллельно проводились исследования по отбеливанию керамических масс, состоящие в использовании шламов, образующихся при очистке производственных сточных вод фарфорового производства.

Результаты исследований и их обсуждение. Исследованы составы керамических масс на основе глины месторождения «Заполье» (Витебская обл.), гальванических и литейно-гальванических шламов с высоким содержанием железа различных машиностроительных и металлообрабатывающих предприятий Беларуси: РУП «Гомельский станкостроительный завод им. Кирова», Гомельского НПО «Ратон», РУП «Минский тракторный завод» (МТЗ). В качестве отбеливающей добавки применялись отходы Добрушского фарфорового завода (ДФЗ), характеризующиеся высоким содержанием оксидов алюминия и кремния. Химический состав упомянутых шламов приведен в таблице.

Используемая глина является легкоплавкой (огнеупорность 1280 °С), умереннопластичной (число пластичности 12,4–14,8), полуокислой (содержание Al_2O_3 составляет 13,7–16,8 %), с высоким содержанием оксидов железа и свободного кварца (5,51 и 32,1 % соответственно), низкодисперсной (содержание тонкодисперсных фракций размером менее <0,001 мм составляет 29,6–41,48 %). Данное глинистое сырье относится к группе каолинитомонтмориллонито-гидрослюдистых глин.

С целью введения различного количества красящих оксидов в составы керамических масс содержание указанных шламов изменяли от 5 до 50 % по массе.

Известно, что гальванические шламы участвуют в образовании кристаллических или аморфных фаз, формирующих структуру материала с определенными свойствами, причем при термообработке выше 1000 °С материалы на основе данных компонентов химически инертны, т. е. практически не вступают во взаимодействие с элементами окружающей среды [6].

Химический состав отходов производства

Наименование компонента	Содержание основных компонентов в пересчете на оксиды, %									
	FeO + Fe ₂ O ₃	ZnO	CaO	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CuO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Шлам МТЗ	65,88	16,56	3,36	3,06	2,20	3,16	1,98	—	1,98	1,82
Шлам станкостроительного з-да им. Кирова	80,82	4,78	0,85	8,36	0,50	0,42	2,06	0,90	1,25	0,06
Шлам НПО «Ратон»	82,53	—	3,82	5,09	0,63	4,87	1,66	0,69	0,50	0,21
Шлам ДФЗ	0,70	—	1,15	—	65,92	1,65	—	27,50	0,54	2,54

Из литературных данных [7] известно, что оксиды железа способствуют формированию фазы гематита при термообработке и тем самым приданию керамическому черепку насыщенного цвета от светло-красных до шоколадных тонов. Кроме того, оксиды железа оказывают флюсующее действие при термической обработке силикатных систем, что позволяет интенсифицировать спекание керамического материала и получать изделия с высоким уровнем физико-химическим показателей.

Как видно из табл. 1, все гальванические шламы характеризуются высоким содержанием оксидов железа (II, III), а также широким спектром соединений различных элементов.

Опытные образцы получали по технологии полусухого прессования со шликерной подготовкой массы. Данная технология используется на Обольском керамическом заводе, специализирующемся на выпуске строительной керамики, в том числе лицевого кирпича. Шликерная подготовка массы позволяет не только улучшить качество применяемого глинистого сырья, но и способствует лучшему распределению хромофоров в глинистой суспензии и, как следствие, получению равномерно окрашенного в объеме керамического черепка.

Отформованные образцы подвергались сушке в сушильном шкафу при температуре 100 ± 5 °С с последующим обжигом в электрической печи при температурах 1000–1050 °С и выдержкой при максимальной температуре 1 ч. Основными техническими характеристиками образцов кирпича, содержащих отходы, служили цветовые характеристики, водопоглощение, кажущаяся плотность, пористость, усадка и прочность при сжатии.

Цвет образцов, полученных на основе гальванических шламов, представлен широкой палитрой цветов: от светло-красно-коричневых, рыже-коричневых до темно-коричневых и шоколадных с различными оттенками, яркостью и насыщенностью тона. Цвет образцов зависел от концентрации красящих оксидов, равновесия между комплексами железа, имеющими различную координацию, и температуры обжига.

По совокупности технологических свойств и визуальной оценке лучшими явились массы

на основе сочетания глины «Заполье» и гальванических шламов Минского тракторного завода. Синтезированные образцы характеризуются плотным керамическим черепком и равномерной окраской от светло-красно-коричневых до шоколадных тонов.

При введении шлама ДФЗ в качестве добавки к глине «Заполье» получены образцы, имеющие приятный внешний вид без признаков деформации. Цвет синтезированных материалов варьировал от светло-кремово-оранжевого до темно-кремово-оранжевого в зависимости от температуры обжига и шихтового состава керамической массы.

Влияние количества красящих оксидов (Fe₂O₃, FeO, TiO₂) в керамической массе на цветовые характеристики образцов изучалось на спектрофотометре PROSCAN CM-122.

Кривые спектрального отражения, приведенные на рис. 1, характеризуются широкой полосой поглощения, отсутствием четкого максимума, что характерно для коричневых и красно-коричневых цветов. Образцы 1 и 2 имеют более высокие значения коэффициентов отражения, что свидетельствует об их менее насыщенной окраске по сравнению с образцами 3, 4. Увеличение содержания в керамической массе железосодержащего шлама на 30 % (кривые 3 и 4) вызывает снижение коэффициентов отражения от 0,65 до 0,5 % и вместе с тем повышение насыщенности окраски.

Анализ физико-химических характеристик полученных образцов показывает, что в температурном интервале 1000–1050 °С свойства всех керамических образцов, полученных на основе масс с использованием глины месторождения «Заполье» и различных отходов промышленности, незначительно изменяются в зависимости от температуры обжига и шихтового состава.

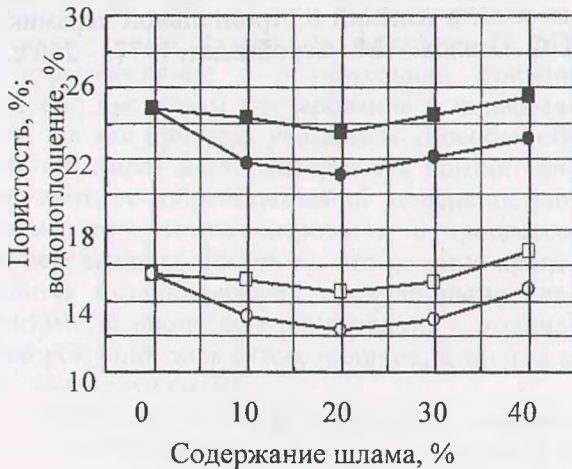
Образцы, синтезированные при 1000 °С с использованием исследованной глины и гальванического шлама МТЗ в количестве 0–40 %, характеризуются значениями водопоглощения в пределах 17,5–21,5 %; кажущейся плотности – 1740–1870 кг/м³; механической прочности при сжатии – 27,2–31,1 МПа.



Рис. 1. Кривые спектрального отражения образцов на основе глины и шламов, обожженных при температуре 1050 °С:
1 – шлама ДФЗ; 2 – без добавок;
3 – 10 % гальванического шлама МТЗ;
4 – 40 % гальванического шлама МТЗ

При повышении температуры обжига до 1050 °С наблюдается уменьшение водопоглощения и открытой пористости на 3–4,3 % и увеличение кажущейся плотности на 2–3 % и общей усадки на 2–2,5 %, что свидетельствует об интенсификации процесса спекания при данной температуре.

Анализируя приведенный график (рис. 2), можно сделать следующие выводы. Уменьшение водопоглощения и пористости при повышении содержания гальванического шлама до 20 % связано с увеличением содержания оксидов железа, которые в комбинации с оксидами щелочных металлов оказывают флюсующее действие, способствуют формированию расплава и интенсифицируют процесс спекания.



Водопоглощение образцов на основе шламов:
—□— МТЗ; —○— ДФЗ
Пористость образцов на основе шламов:
—■— МТЗ; —●— ДФЗ.

Рис. 2. Зависимость физико-химических свойств керамических образцов, обожженных при температуре 1050 °С, от состава

Из приведенного графика (рис. 3) видно, что прочность образцов при изгибе находится в пределах 3,4–7,4 МПа, что соответствует требованиям СТБ 1160-99, предъявляемым к лицевому кирпичу марки 300.

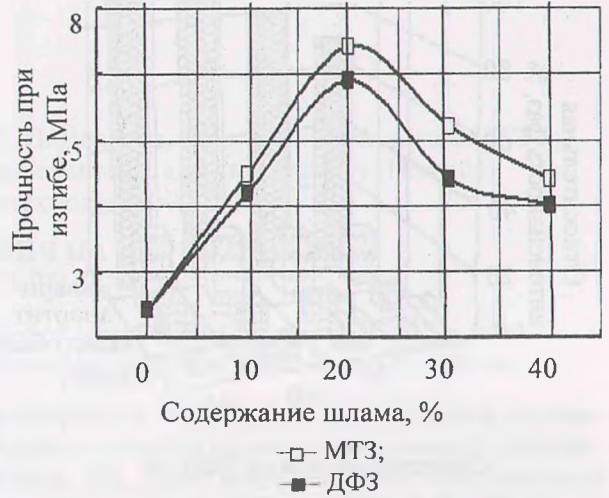


Рис. 3. Механическая прочность при изгибе образцов, обожженных при температуре 1050 °С

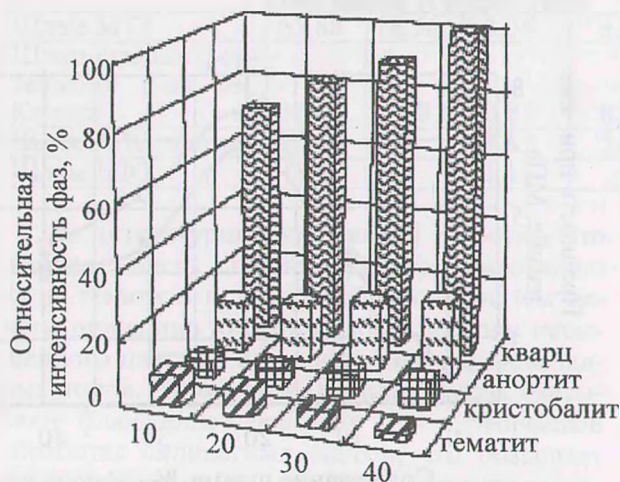


Рис. 4. Зависимость фазообразования при температуре 1050 °С от содержания шлама МТЗ

Фиксация ионов Fe^{3+} в структуре кристаллической фазы, а не в структуре стекла, увеличивает возможность возникновения полосы переноса заряда, являющейся основным фактором повышения насыщенности окраски керамического материала, что на несколько порядков увеличивает поглощение светового потока и приданию тем самым определенного цвета [1].

В случае использования в качестве отбеливающей добавки отходов ДФЗ (рис. 5), не содержащих в своем составе оксидов железа, наблюдается интенсивное формирование бес-

цветных фаз (кristобалит, кварц, анортит) и небольшое количество гематита из железистых примесей, входящих в состав используемой глины месторождения «Заполье».



Содержание шлама ДФЗ, %

Рис. 5. Зависимость фазообразования при температуре 1050 °С от содержания шлама ДФЗ

Заключение. Таким образом, проведенные исследования показали, что введение в состав керамической массы отходов производства различного минерального состава в количестве до 40 % позволяет получать лицевой кирпич от светло- и темно-кремово-оранжевых до темно-красно-коричневых и шоколадных тонов, характеризующийся следующими физико-химическими свойствами: водопоглощение – в пределах 14,5–21,5 %; кажущаяся плотность – 1740–1980 кг/м³; механическая прочность при сжатии – 27,2–32,1 МПа.

Производство строительных материалов с использованием различных шламов является эффективным способом утилизации таких отходов и позволяет расширить сырьевую базу промышленности строительных материалов.

Литература

1. Голованова, С. П. Отбеливание и интенсификация спекания керамики при использовании железосодержащих глин / С. П. Голованова, А. П. Зубехин, О. В. Лихота // Стекло и керамика. – 2004. – № 12. – С. 9–11.
2. Рева, И. Б. Строительная керамика на основе композиций легкоплавких глин с непластичными природными и техногенными компонентами: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 25.11.2005 / И. Б. Рева; Том. политехн. ун-т. – Томск, 2005. – 23 с.
3. Альперович, И. А. Новое в технологии лицевого керамического кирпича объемного окрашивания / И. А. Альперович // Строительные материалы. – 1993. – № 7. – С. 5–9.
4. Лемешев, В. Г. Утилизация техногенных продуктов в производстве керамических строительных материалов / В. Г. Лемешев, С. В. Петров, О. В. Лемешев // Стекло и керамика. – 2001. – № 3. – С. 17–20.
5. Залыгина, О. С. Утилизация гальванического шлама в производстве строительных материалов / О. С. Залыгина, С. Е. Баранцева // Стекло и керамика. – 2002. – № 4. – С. 3–6.
6. Лысухо, Н. А. Образование отходов и их переработка в Республике Беларусь / И. А. Лысухо. – Минск: Лоранж-2, 2001. – 46 с. – (Обзорная информация / БНИЦЭкология, Нац. выделенный центр ИНФОТЕРРА в РБ).
7. Павлов, В. Ф. Физико-химические основы обжига изделий в строительной керамики / В. Ф. Павлов. – М.: Стройиздат, 1977. – 240 с.