

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 666.3-431:[666.32:666.362]

**Богдан
Екатерина Олеговна**

**ПОЛУЧЕНИЕ ОБЪЕМНО ОКРАШЕННОЙ
АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ
ПОЛИМИНЕРАЛЬНОГО ГЛИНИСТОГО
И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук
по специальности 05.17.11 – технология силикатных
и тугоплавких неметаллических материалов

Минск 2011

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» на кафедре технологии стекла и керамики

Научный руководитель

Левицкий И. А., заслуженный деятель науки Республики Беларусь, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии стекла и керамики учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты:

Батяновский Э. И., доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии бетонов и строительных материалов Белорусского национального технического университета;

Залыгина О. С., кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Оппонирующая организация Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»

Защита состоится 25 мая 2011 г. в 14⁰⁰ на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.02 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» по адресу: 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, в аудитории 240 корпус 4. Тел. (8-017) 226-00-39, факс (8-017) 227-62-17.
E-mail: keramika@bstu.unibel.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан «22» апреля 2011 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций
доктор технических наук



Левданский А.Э.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с ростом объемов строительства, в том числе и индивидуального домостроения, увеличивается потребность в качественных, долговечных архитектурно-строительных материалах, среди которых наиболее востребованными являются объемно окрашенный лицевой кирпич насыщенных красно-коричневых тонов и изделия для облицовки и декоративного оформления фасадов зданий (балюсины, балюстрады, капители, плитки, фигурные блоки), а также изделия для создания экстерьеров дворов, парков, скверов (декоративная скульптура, вазы, чаши фонтанов).

Выпускаемый на сегодняшний день в Республике Беларусь лицевой керамический кирпич характеризуется сравнительно невысокими декоративными и физико-техническими свойствами, что обусловлено низким качеством используемого легкоплавкого глинистого сырья. Изделия для облицовки и декорирования фасадов зданий, необходимые для реставрации архитектурных ансамблей середины XX века, являющихся памятниками архитектуры, в настоящее время в Беларуси не выпускаются, а запасы ранее используемого сырья полностью истощились.

Учитывая особенности глинистого сырья Беларуси (высокое количество соединений железа и оксидов щелочных металлов), объемное окрашивание материалов регулировалось различным содержанием в составах масс ионов двух- и трехвалентного железа, являющегося переходным 3d-элементом, способным обеспечивать окраску керамического материала, а также интенсифицировать процессы спекания за счет образования легкоплавких эвтектик.

В связи с этим актуальной задачей является разработка новых составов керамических масс, позволяющих получать объемно окрашенную архитектурно-строительную керамику с требуемыми цветовыми характеристиками и высоким уровнем физико-технических свойств, а также установление научно обоснованных закономерностей объемного окрашивания керамических материалов.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа содержит научно обоснованные результаты теоретических и экспериментальных исследований в области разработки керамических масс и изготовления на их основе объемно окрашенных изделий архитектурно-строительной керамики.

Связь работы с крупными научными программами, темами. Тема диссертационной работы соответствует приоритетному направлению фундаментальных и прикладных исследований Республики Беларусь (постановление Совета Министров Республики Беларусь от 19 апреля 2010 г. № 585, п. 10.2), научному направлению кафедры технологии стекла и керамики БГТУ и выполнялась в рамках следующих НИР: «Разработка составов масс и технологий изготовления керамических изделий»

для реставрации фасадов зданий» (ХД 25–067), № гос. регистрации 20053219. Срок выполнения 01.09.2005–31.05.2006 гг.; «Установление закономерностей объемного окрашивания керамических масс для архитектурно-строительной керамики» (ГБ 27–012), № гос. регистрации 2007979. Срок выполнения 02.01.2007–31.12.2007 гг.

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы является разработка составов масс и технологии получения объемно окрашенной архитектурно-строительной керамики на основе полиминеральных глин Республики Беларусь и железосодержащих отходов гальванических производств, а также путем комбинирования глинистого сырья различного химико-минералогического состава с применением отощающей добавки.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

– выбор исходных сырьевых компонентов, определение областей составов керамических масс для исследования, получение образцов объемно окрашенного лицевого кирпича на основе полиминерального глинистого и техногенного сырья; установление закономерностей изменения их цветовых и физико-технических характеристик во взаимосвязи с шихтовым и химическим составом масс, а также температурно-временными режимами обжига;

– выявление общих закономерностей и особенностей формирования структуры и фазового состава объемно окрашенного лицевого керамического кирпича во взаимосвязи с их цветовыми и физико-техническими характеристиками;

– изучение закономерностей миграции химических элементов из лицевого кирпича под влиянием различных факторов;

– исследование особенностей процесса разжижения глинистых суспензий, содержащих гальванические шламы; подбор эффективной комбинации электролитов и оптимизация их количества;

– выбор исходного сырья и материалов, разработка рецептур керамических масс для получения изделий для реставрации фасадов зданий путем комбинирования глин различных месторождений, а также установление зависимости цветовых, физико-технических характеристик полученных материалов от их шихтового и химического состава, а также размера и соотношения фракций отощителя;

– изучение фазовых и структурных превращений при спекании изделий для реставрации фасадов зданий и установление закономерностей объемного окрашивания керамических материалов;

– разработка технологических параметров получения лицевого кирпича и изделий для реставрации фасадов зданий на основании масс оптимальных составов.

Положения диссертационной работы, выносимые на защиту:

– результаты комплексного исследования физико-химических свойств и процессов, протекающих в железо- и кальцийжелезосодержащих гальванических шламах при термообработке, и их зависимости от химического, фазового состава и степени дисперсности, позволившие установить возможность использования шламов для получения объемно окрашенной керамики с требуемым комплексом цветовых и физи-

ко-технических характеристик;

– экспериментальные результаты исследования составов масс на основе полимерного глинистого сырья и гальванических шламов, позволившие получить объемно окрашенный лицевой кирпич насыщенных красно-коричневых тонов с требуемыми физико-техническими свойствами;

– результаты исследования влияния на процессы цвето- и фазообразования в керамических массах оксидов d-элементов, роль которых заключается как в непосредственном окрашивании, так и в стабилизации определенных железосодержащих фаз – маггемита, гематита и магнетита, характеризующихся различной окраской;

– особенности распределения основных хромофоров – ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в структуре объемно окрашенных керамических материалов в зависимости от химического состава масс и соотношения оксидов, а также взаимосвязь структуры, фазового состава и цветовых характеристик изделий;

– установленные закономерности миграции химических соединений под действием различных факторов: температуры и времени экспозиции, pH модельной среды;

– экспериментальные результаты разработки керамических масс для получения объемно окрашенных изделий для реставрации фасадов зданий кремово-оранжевой окраски с требуемым уровнем физико-технических свойств, обеспечивающихся рациональным сочетанием трех глинистых составляющих различного химико-минералогического состава и отощающей добавки – алюмосиликатного шамота.

Личный вклад соискателя. Личный вклад соискателя заключается в непосредственном участии в постановке и решении задач исследования, анализе научной и патентной литературы, получении опытных образцов и изучении их свойств, структуры, фазового состава, обработке экспериментальных данных и обобщении результатов исследования, выявлении основных закономерностей объемного окрашивания, в осуществлении промышленной апробации разработанных составов лицевого кирпича и изделий для реставрации фасадов зданий, подготовке научных публикаций и заявок на изобретения. Научный руководитель осуществлял общее руководство, определял направление исследований, принимал участие в обсуждении результатов работы. Соавторами публикаций соискателя являются сотрудники кафедры технологии стекла и керамики, вклад которых состоял в обсуждении полученных результатов.

Апробация результатов диссертации. Результаты диссертации доложены и обсуждены на следующих научно-технических конференциях: Международной научно-технической конференции «Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии», г. Могилев, 2006; Международной научной конференции «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии», г. Гродно, 2007; Республиканской научно-практической конференции «Инженерно-педагогическое образование в XXI веке», г. Минск, 2007; Международной научно-технической конференции «Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии», г. Могилев, 2007; I-ой Международной конференции студентов и молодых ученых по химии и химической технологии, г. Киев, 2008; Международной научно-практической конференции «Сис-

тема управления экологической безопасностью», г. Екатеринбург, 2008; Международной научно-технической конференции «Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления», г. Минск, 2008; Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии», г. Минск, 2008; Международной научно-технической конференции «Наука и технология строительных материалов: состояние и перспективы развития», г. Минск, 2009; Международной научно-технической конференции «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов и перспективы их развития», г. Минск, 2009; Межвузовской научно-методической конференции для преподавателей «Математическое образование и наука в технических и экономических вузах», г. Ярославль, 2010; Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Керамика и огнеупоры: перспективные решения и нанотехнологии», г. Белгород, 2010; научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов Белорусского государственного технологического университета, г. Минск, 2007–2009 гг.

Опубликованность результатов диссертации. По результатам исследований опубликовано 19 научных работ, в том числе 7 статей в научных журналах и сборниках трудов конференций, 6 статей в материалах конференций, 4 тезисов докладов, получено 2 патента Республики Беларусь. Объем публикаций в рецензируемых журналах составляет 1,71 авторского листа, общий объем публикаций составляет 2,75 авторского листа.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературных источников и приложений. Полный объем диссертации – 200 страниц. Работа содержит 99 страниц машинописного текста, 53 рисунка, 28 таблиц, 8 приложений. Список литературных источников включает 169 наименований, из которых 19 авторских работ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена аналитическому обзору литературы, в котором содержатся сведения о классификации архитектурно-строительной керамики, предъявляемых к ней требованиях, способах ее изготовления; рассмотрены основные методы получения объемно окрашенных материалов; обоснован выбор железосодержащего глинистого и техногенного сырья для производства изделий разнообразной окраски от кремово-оранжевых до красно-коричневых и шоколадных тонов; проанализировано влияние соединений железа (II, III) на процессы спекания и фазообразования. Анализ данных литературы показал, что исследования отечественных и зарубежных ученых в области разработки керамических материалов на основе железосодержащих масс весьма разрознены и не могут быть основополагающими в случае использования глинистого сырья Беларуси. Выявлены противоречия в объяснении механизма и ха-

рактера процессов, протекающих в железосодержащих керамических массах при спекании, что потребовало дополнительных исследований состояния ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в структуре материала и их роли в формировании окраски.

На основании аналитического обзора литературы выбраны два способа получения объемно окрашенной архитектурно-строительной керамики: введение в состав керамической массы железосодержащих гальванических шламов и комбинирование глинистого сырья различного химико-минералогического состава, отличающегося в том числе и по содержанию соединений железа.

Во второй главе описаны способы получения образцов лицевого кирпича и изделий для реставрации фасадов зданий, методики проведения исследований с математической обработкой экспериментальных данных.

Изучение основных физико-технических свойств материалов (общая линейная усадка, водопоглощение, открытая пористость, кажущаяся плотность, механическая прочность, морозостойкость и теплопроводность) проводилось по стандартным методикам в соответствии с требованиями нормативно-технической документации. Цветовые характеристики (координаты цветности, доминирующая длина волны, яркость и насыщенность цвета) определялись по стандартным методикам на основании спектров отражения, снятых в диапазоне длин волн 360–780 нм при источнике излучения «В» на спектрофотометре PROSCAN 122 (Беларусь – Германия).

Исследование процессов при нагревании керамических масс осуществлялось методом дифференциально-термического анализа на дериватографе QD-102 фирмы «MOM» (Венгрия), рентгенофазового анализа – на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия), а также установке ДРОН-3 с ионизационной регистрацией рентгеновских лучей. ИК-спектры поглощения исследуемых образцов в области 250–4000 cm^{-1} получены на спектрофотометре Specord-IR-75 (Германия). Исследование валентно-координационного состояния ионов железа в материалах проводилось методом электронного парамагнитного резонанса на спектрометре ERS-220 (Германия). Микроструктура и химический состав образцов исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV, оснащенного системой локального химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония). Исследования особенностей макроструктуры материалов выполнялись на оптическом микроскопе со встроенной аналогово-цифровой фотокамерой Leica DFC 280 (Германия).

При изучении миграции химических элементов из лицевого кирпича в модельные среды (дистиллированную воду и аммонийно-ацетатный буферный раствор с рН 4,5) концентрация ионов хрома (III, VI), никеля (II) и железа (II, III) определялась фотометрическим методом, ионов цинка (II) и меди (II) при их совместном присутствии – методом анодной инверсионной вольтамперометрии. Миграция химических элементов также исследовалась с помощью атомно-абсорбционного спектрометра Avanta GM (Германия).

Третья глава посвящена разработке составов керамических масс для получения объемно окрашенного лицевого кирпича с требуемым комплексом цветовых и

физико-технических характеристик. В качестве основного глинистого компонента для исследований выбрана легкоплавкая полиминеральная глина месторождения «Заполье», применяемая для производства керамического кирпича по шликерной технологии на КПУП «Обольский керамический завод» (г.п. Оболь, Витебская обл.) без введения добавок.

На основании анализа технологических процессов гальванических производств и объемов образующихся железосодержащих отходов, изучения их химических составов и токсикологических характеристик, в качестве второго компонента массы выбран гальванический шлам следующих предприятий Беларуси: РУП «Гомельский станкостроительный завод им. Кирова» (далее ГСЗ), Гомельское ОАО «Ратон» (Ратон), ПО «Минский тракторный завод» (МТЗ), РУП «Гомельский завод литья и нормалей» (ГЗЛиН).

Указанные шламы образуются при очистке сточных вод гальванических цехов (цинкования, хромирования, никелирования, фосфатирования) методами электрокоагуляции, нейтрализации в электрореакторе с железными электродами, реагентной очистки с использованием ферроферригидрозоля, нейтрализации стоков известковым молоком. В соответствии с проведенными токсикологическими исследованиями все перечисленные шламы относятся к 4 классу опасности.

Анализ химического состава шламов позволил классифицировать их по содержанию основного компонента на следующие группы:

- с высоким содержанием оксидов железа (50–75*%): шламы МТЗ, ГСЗ, Ратон;
- кальцийжелезосодержащий (29,8 % CaO; 23,7% Fe₂O₃+FeO): шлам ГЗЛиН.

Все исследуемые отходы являются полидисперсными материалами с различным содержанием частиц размером от 0,2 до 40–60 мкм в зависимости от метода их получения. Характер рентгенограмм шламов свидетельствует об их аморфизированной структуре и небольшом содержании кристаллических фаз в виде оксигидратов железа (FeOOH) и маггемита (γ -Fe₂O₃). Кроме того, в шламе ГЗЛиН идентифицируются сульфаты (CaSO₄·0,5H₂O, CaSO₄·2H₂O) и карбонат кальция (CaCO₃). При нагревании отходов фиксируются экзотермические эффекты, обуславливающие процесс кристаллизации гематита (α -Fe₂O₃), и эндотермические эффекты, связанные с удалением физически связанной воды, дегидратацией гидроксидов и гидроксосолей, разложением карбонатов кальция, а также дегидратацией дигидрата и полугидрата сульфата кальция в шламе ГЗЛиН. На ИК-спектрах шламов наблюдаются полосы поглощения, свидетельствующие о колебаниях атомов в связях Fe–O в структуре оксигидратов железа, наличии OH-групп гидроксидов и молекул воды.

На основании проведенных исследований, а также литературных сведений можно констатировать, что гальванические шламы представляют собой смесь оксигидратов железа с адсорбированными на них соединениями тяжелых металлов или аморфных гетерополисоединений, а также гидроксоформ металлов, содержащихся в

* – здесь и далее по тексту приведено массовое содержание

сточных водах.

Для получения образцов лицевого кирпича использовалась глина месторождения «Заполье» и один из рассмотренных выше гальванических шламов, содержание которого варьировали от 0 до 50 %. Опытные образцы изготавливались по технологии полусухого прессования со шликерной подготовкой массы и последующим обжигом в электрической печи в температурном интервале $(950-1100) \pm 10$ °С. Определено, что оптимальный температурный интервал обжига составляет 1000–1050 °С.

Добавление к глине месторождения «Заполье» одного из рассмотренных выше гальванических шламов в количестве от 0 до 50 % способствовало углублению естественного цвета красножгущейся глины и получению образцов от красно-коричневых до коричневых и шоколадно-коричневых цветов с различными оттенками. Доминирующая длина волны материалов находилась в диапазоне 583–592,5 нм, насыщенность тона – 41–55 %, яркость – 35–38 %. Установлено, что при увеличении температуры обжига от 1000 до 1050 °С и повышении содержания в составах масс гальванических шламов наблюдается смещение доминирующей длины волны в более длинноволновую область спектра, увеличение насыщенности тона на 2–10,5 % и закономерное снижение яркости образцов на 0,5–3,0 %.

Керамические материалы, обожженные при оптимальной температуре 1050 °С, характеризовались следующими показателями свойств: водопоглощение 13,0–20,9%, кажущаяся плотность 1850–1970 кг/м³, открытая пористость 25,6–35,4 %, механическая прочность при изгибе и сжатии 5,00–8,5 МПа и 21,2–33,98 МПа соответственно, морозостокость 50–75 циклов попеременного замораживания и оттаивания. Как видно из рисунка 1, минимальные значения водопоглощения, открытой пористости и, соответственно, максимальные значения кажущейся плотности и механической прочности достигаются при введении в составы масс

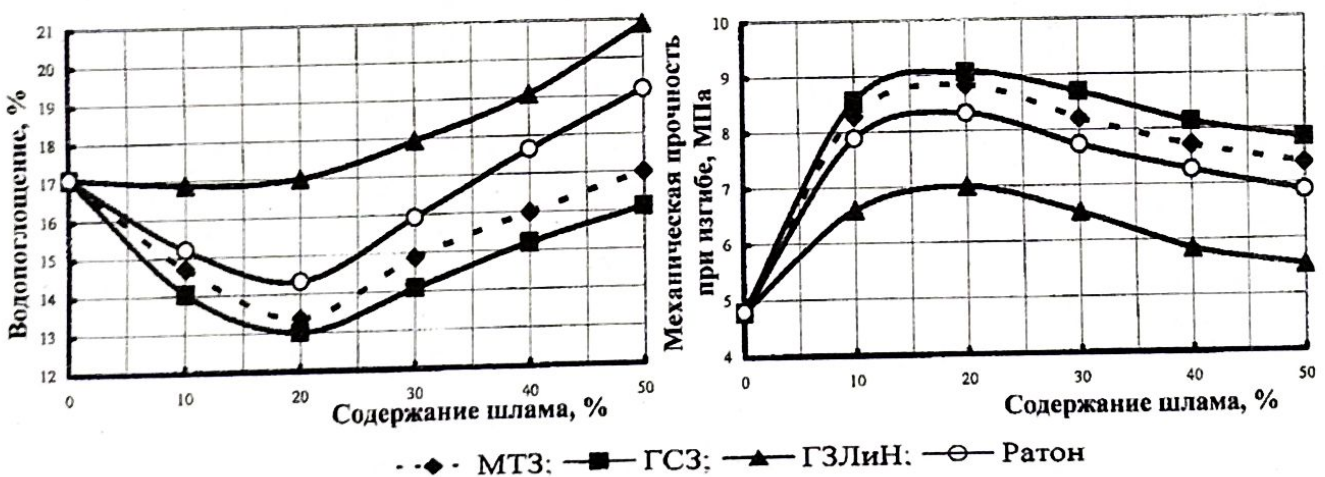


Рисунок 1 – Зависимость водопоглощения и механической прочности при изгибе от содержания шлама (Тобж. 1050°С)

15–25 % шламов. Это объясняется способностью высокодисперсных гальванических шламов совместно с глинистой составляющей образовывать при температуре обжига 1050°С и указанном содержании компонентов достаточное

количество эвтектического расплава, обеспечивающего максимальное спекание материала. Результаты дифференциально-термического анализа подтвердили, что при введении гальванических шламов в керамические массы процессы, связанные с выгоранием органических примесей, кристаллизацией гематита и разложением карбонатов, смещены в область более низких температур на 10–70 °.

Рентгенофазовый анализ образцов, содержащих 15 % шлама ГСЗ и МТЗ и обожженных в диапазоне температур 600–1100 °С, позволил установить следующее. Каолинит, кальцит и иллит, являющиеся промежуточными продуктами взаимодействия компонентов шихты, практически полностью разлагаются при термообработке до температуры 800 °С, при которой начинается формирование анортита. Кристаллические фазы α -кварца, гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) идентифицируются во всем исследуемом интервале температур, причем количество железосодержащих фаз увеличивается при повышении температуры обжига от 600 до 1100 °С. Магнетит ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) образуется в интервале температур 1000–1100 °С при условии введения в состав массы шлама ГСЗ.

Увеличение в составах образцов количества всех видов гальванических шламов до 50 % при температуре обжига 1050 °С приводит к уменьшению содержания анортита и более интенсивному снижению количества α -кварца, при этом наблюдается повышение интенсивности дифракционных максимумов железосодержащих фаз, хотя и в неодинаковой степени. Так, при добавлении к глине «Заполье» шлама МТЗ формируются гематит и маггемит, причем последний образуется в небольших количествах (рисунок 2 а). Аналогичные закономерности фазообразования наблюдаются и при использовании в массах шлама Ратон. В образцах лицевого кирпича,

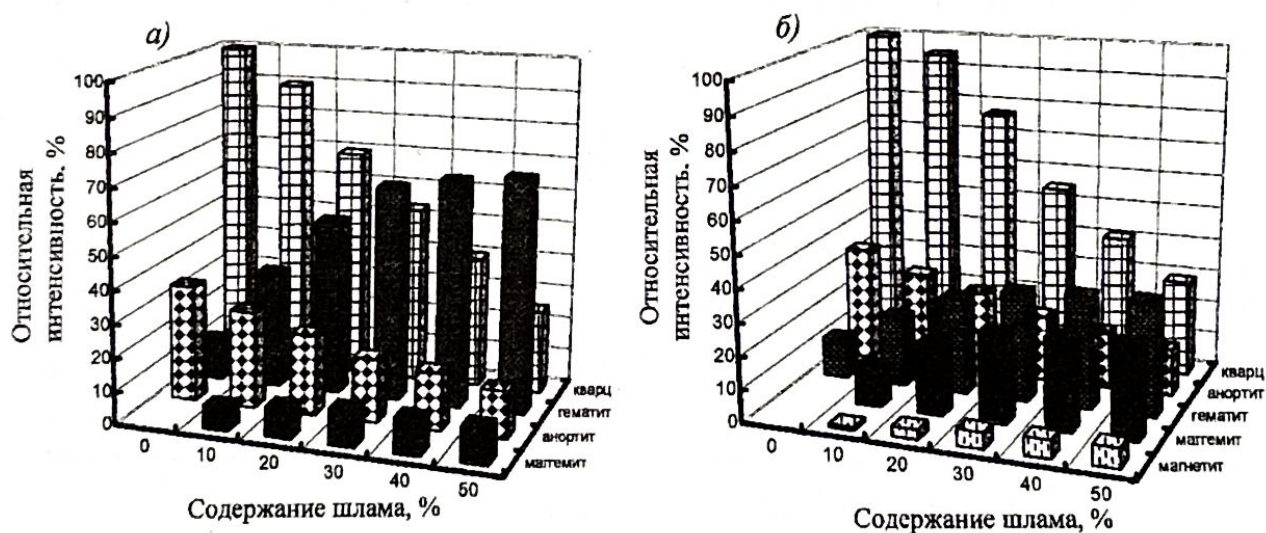


Рисунок 2 – Зависимость интенсивности дифракционных максимумов кристаллических фаз в керамических образцах от содержания шлама МТЗ (а), ГСЗ (б) (Тобж. 1050°С)

содержащих шлам ГСЗ, отмечается кристаллизация гематита и маггемита примерно в равных количествах, при этом содержание магнетита незначительно (рисунок 2 б). Окрашивание образцов, содержащих до 50 % шлама ГЗЛиН, в рыже- и светлорыже-коричневые тона объясняется формированием кварца, анортита, волластонита, гема-

тита и маггемита.

На основании проведенных исследований установлено, что различные сочетания железосодержащих фаз гематита, маггемита и магнетита, имеющих определенную окраску, объясняют отличие в цвете полученных материалов, включающих одинаковое количество шламов с высоким содержанием соединений железа. Повышенное количество в шламе МТЗ соединений цинка и фосфора, по-видимому, способствует переходу $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в процессе термообработки и получению образцов красно-коричневых тонов. Увеличение содержания соединений хрома и никеля, вводимых со шламом ГСЗ, напротив, приводит к стабилизации фазы маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Установлено, что маггемит сохраняет устойчивость в образцах вплоть до 1100°C , в то время как из литературных данных известно, что полиморфные превращения $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ происходят при $550\text{--}650^\circ\text{C}$. По-видимому, ионы Cr^{3+} и Ni^{2+} , содержащиеся в шламе, участвуют в формировании кристаллической фазы маггемита, заполняя в ней катионную вакансию и повышая устойчивость $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Следует отметить, что γ -модификация Fe_2O_3 характеризуется высокодефектной шпинельной структурой и, как следствие, обладает высокой химической активностью. Поэтому соотношение в керамических образцах α - и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ оказывает влияние не только на окраску материалов, но и на интенсивность процессов спекания. Кроме того, указанные ионы d-элементов, суммарное количество которых в составах керамических масс составляет от 1,0 до 14,7 % в пересчете на оксиды, наряду с Fe^{2+} и Fe^{3+} принимают участие в окрашивании материала.

Исследование влияния соединений железа на формирование структуры материалов позволило установить, что при увеличении содержания шлама ГСЗ в составе керамических образцов наблюдается повышение степени дисперсности и однородности структуры, происходит уменьшение размеров частиц кварца, их форма становится более изометричной, количество пор значительно снижается, их размеры составляют $0,5\text{--}3$ мкм (рисунок 3).

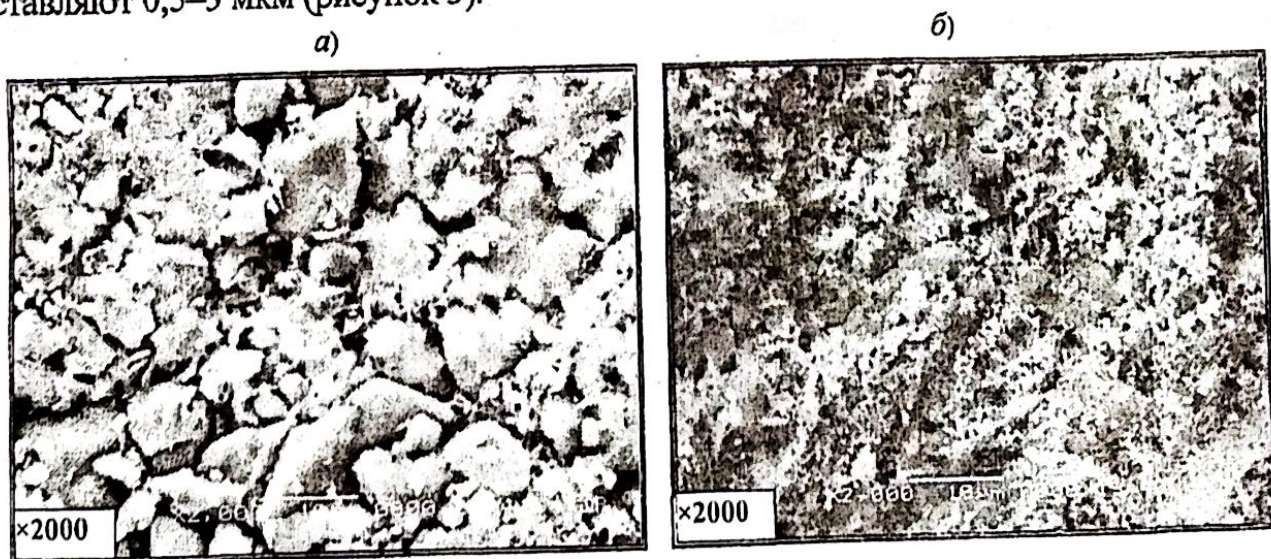


Рисунок 3 – ЭМ-изображение поверхности керамических образцов, не содержащих шлама (а) и содержащих 30 % шлама ГСЗ (б) (Тобж. 1050°C)

При повышении количества шлама с высоким содержанием соединений железа до 50% структура образцов становится более мелкозернистой, при этом наблюдается увеличение количества сообщающихся пор неправильной формы. Равномерно распределенные поры характеризуются преимущественно круглой, реже продолговатой формой. Исследование структуры керамических материалов методом ИК-спектроскопии позволило определить присутствие ионов двух- и трехвалентного железа как в тетра-, так и в октаэдрической координации. С помощью электронного парамагнитного резонанса установлено, что ионы трехвалентного железа присутствуют преимущественно в шестикоординированном состоянии с различной степенью искажения симметрии октаэдрических группировок $[\text{FeO}_6]$.

При исследовании структуры и фазового состава синтезированных материалов установлено, что ионы железа (II, III) одновременно присутствуют в кристаллической и стекловидной фазе, а также в аморфизированной глинистой составляющей, и наряду с другими ионами d-элементов (Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} и др.) обуславливают равномерную насыщенную окраску образцов по всему объему.

Известно, что кирпичная кладка зданий в процессе эксплуатации подвергается воздействию атмосферных осадков, механическим повреждениям, приводящим к нарушению целостности конструкции и способствующим миграции из лицевого кирпича, полученного с использованием гальванических шламов, опасных компонентов в водные объекты. В связи с этим проводились исследования влияния времени и температуры экспозиции, а также pH модельной среды на уровень миграции химических элементов из опытных образцов. В наиболее жестких условиях (температура 50 °C, pH 4,5, время экспозиции 30 суток), концентрация ионов Ni^{2+} в исследуемых вытяжках составляет 0,009–0,025 мг/л; Cr^{3+} – 0,251–0,643 мг/л; Cr^{+6} – 0,021–0,063 мг/л; Cu^{2+} – 0,123–0,462 мг/л; Zn^{2+} – 0,137–0,550 мг/л; суммарное количество Fe^{2+} и Fe^{3+} – 0,04–0,41 мг/л в зависимости от содержания гальванического шлама в образцах. Установлено, что концентрация ионов тяжелых металлов, мигрировавших в модельную среду из керамических материалов, содержащих до 30% включительно шлама ГСЗ, полностью удовлетворяет требованиям нормативной документации по содержанию химических элементов в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

На основании исследования цветовых и физико-технических характеристик образцов лицевого кирпича, изучения их структуры, фазового состава, миграции химических элементов, а также проведенной математической обработки полученных результатов с построением линейных уравнений и номограммы, описывающих зависимость свойств материала от содержания шламов и температуры обжига, установлено, что оптимальное содержание всех исследуемых гальванических шламов в составах масс составляет 15–25 %. Причем для получения образцов коричневой и красно-коричневой окраски различной яркости и насыщенности тона сумма оксидов

$(RO+R_2O_3+R_2O)^{**}$ в керамических массах должна находиться в пределах 31–38 % при соотношении $(FeO+Fe_2O_3)/R_2O - (3,1-5,0)$ и содержании оксидов железа не менее 14 %. Окраска материалов в рыже-коричневые тона обеспечивается суммой оксидов $(RO+R_2O_3+R_2O)$, находящейся в пределах 27–32 %, при предельном соотношении $(FeO+Fe_2O_3)/R_2O - (2,0-2,8)$ и содержании оксидов железа не менее 8%, оксидов кальция – не менее 11 %.

В связи с тем, что в промышленных условиях введение шламов в состав массы предпочтительнее осуществлять по шликерной технологии, дополнительно проводилось изучение влияния электролитов (кальцинированная сода, жидкое стекло, триполифосфат натрия), вводимых как индивидуально, так и в комплексе, на реологические и электрокинетические свойства керамических шликеров. Для суспензий, включающих 75–85 % глины «Заполье» и 15–25 % шлама ГСЗ, подобраны сочетания электролитов, вводимых сверх 100 %: по 0,2–0,35 % жидкого стекла и кальцинированной соды, а также 0,08–0,1 % триполифосфата натрия, обеспечивающее текучесть 7–9 с; коэффициент загустеваемости 1,35–1,45; ξ -потенциал 38–40 мВ.

Четвертая глава посвящена разработке составов керамических масс для получения изделий для реставрации фасадов зданий с требуемой кремово-оранжевой окраской и заданными физико-техническими характеристиками. Цвет изделий регулировался путем комбинирования 10–40 % светложгущейся украинской глины Веселовского месторождения марки «Гранитик-Веско» и 20–50 % одной из красножгущихся глин месторождений «Никифоровское» (Украина), «Городное» (Беларусь), «Лукомль» (Беларусь), отличающихся по минералогическому и химическому составу. В качестве отошающего компонента использовался алюмосиликатный шамот (лом шамотных огнеупоров и капсулей), содержание которого составляло 40 %. Керамические образцы, полученные методом пластического формования с последующим обжигом в диапазоне температур от 1000 до 1200 °С в зависимости от состава массы, характеризовались равномерной окраской от кремово-оранжевых и красно-коричневых до темно-коричневых и шоколадных тонов. При этом длина волны составляла 587–598 нм, насыщенность тона – 35,0–75,2 %, яркость 37,6–40,7 %. Установлено, что повышение содержания в составах масс красножгущегося глинистого сырья, а соответственно и красящих оксидов – Fe_2O_3 , FeO и TiO_2 , приводит к увеличению значений доминирующей длины волны ($\lambda_{дом}$) и насыщенности тона. Повышение температуры обжига от 1000 до 1200 °С, напротив, вызывает снижение значений как $\lambda_{дом}$, так и насыщенности цветового тона.

На основании изучения цветовых характеристик полученных образцов в качестве оптимального выбран состав массы, включающий 30 % глины «Гранитик-Веско», 30 % глины «Городное» и 40 % алюмосиликатного шамота, для которого в температурном интервале обжига 1050–1150 °С колебания значений цветовых характеристик незначительны ($\lambda_{дом}$ 589±1,5 нм, насыщенность тона 67±2%, яркость

** – RO – сумма $CaO, MgO, CuO, MnO, ZnO, NiO, FeO$; R_2O – сумма Na_2O и K_2O ; R_2O_3 – сумма Fe_2O_3 и Cr_2O_3 .

40,2±0,2%) и удовлетворяют требованиям, предъявляемым к цвету керамических изделий для реставрации фасадов зданий.

На примере образца оптимального состава показано, что повышение температуры обжига от 1050 °С до 1150 °С способствует снижению водопоглощения от 14,1 до 12,7 % и увеличению значений механической прочности при сжатии от 21,1 до 34,4 МПа (рисунок 4). В связи с тем что зерновой состав шамота является

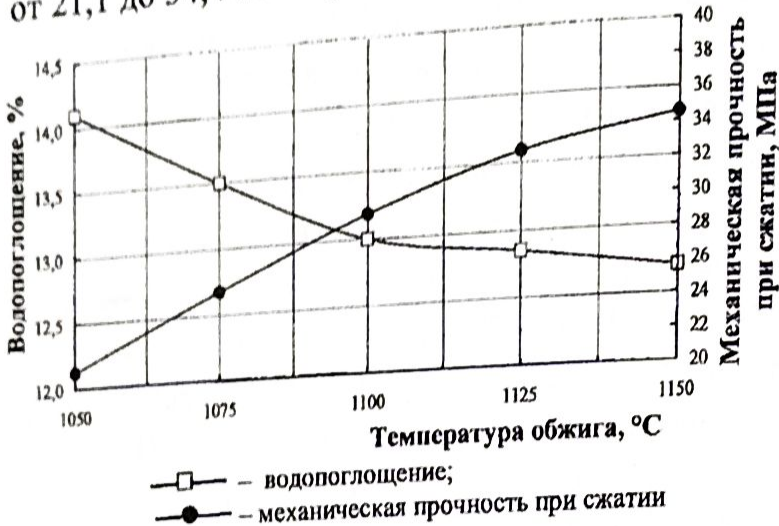


Рисунок 4 – Зависимость водопоглощения и механической прочности при сжатии от температуры обжига керамического образца оптимального состава

важнейшим технологическим фактором, оказывающим влияние на плотность упаковки частиц в полуфабрикate, технологические свойства формовочных масс, скорость процессов сушки и массопереноса при спекании, дополнительно исследовалось влияние зернового состава отощителя на физико-технические свойства готовых изделий, полученных на основе массы оптимального состава. Установлено, что максимальный размер зерен алюмосиликатного шамота в составе керамической массы не должен превышать 3 мм. Исключение пылевидной фракции из состава отощителя, а также применение прерывистого зернового состава не приводит к существенному улучшению физико-технических свойств керамических материалов, а только усложняет технологию подготовки отощителя. В связи с этим рекомендуется использовать шамот непрерывного зернового состава, при этом фракции 0–1 мм и 1–3 мм должны соотноситься как 1:1.

При изучении фазового состава полученного материала оптимального состава установлено наличие кристаллических фаз α -кварца, кристобалита и муллита (рисунок 5). Причем кристобалит формируется в температурном интервале 1050–1200 °С не из аморфного кремнезема, а за счет уменьшения количества α -кварца, что предотвращает образование капиллярно-пористой структуры материала и не оказывает негативного влияния на его прочностные характеристики. При этом введение в состав массы алюмосиликатного шамота, содержащего муллит, интенсифицирует при спекании процессы муллитизации. Установлено, что в составах масс, характеризующихся суммарным количеством оксидов ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{R}'\text{O}^{***} + \text{R}_2\text{O}$), находящемся в пределах 7,8–12,0 %, и соотношением $(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) / \text{R}_2\text{O} - (0,74 - 1,5)$ при содержании оксидов железа (II, III) не более 4 %, железосодержащие кристаллические фазы не

*** – R'O – сумма FeO, CaO и MgO.

образуются, и не происходит внедрения ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в кристаллическую решетку муллита. Это позволяет сделать вывод о их вхождении в состав стекловидной фазы и аморфизированной глинистой составляющей, где возможны изоморфные замещения $Al^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+}$, в результате чего интенсивного поглощения света не происходит, и как следствие изделия характеризуются кремово-оранжевой окраской.

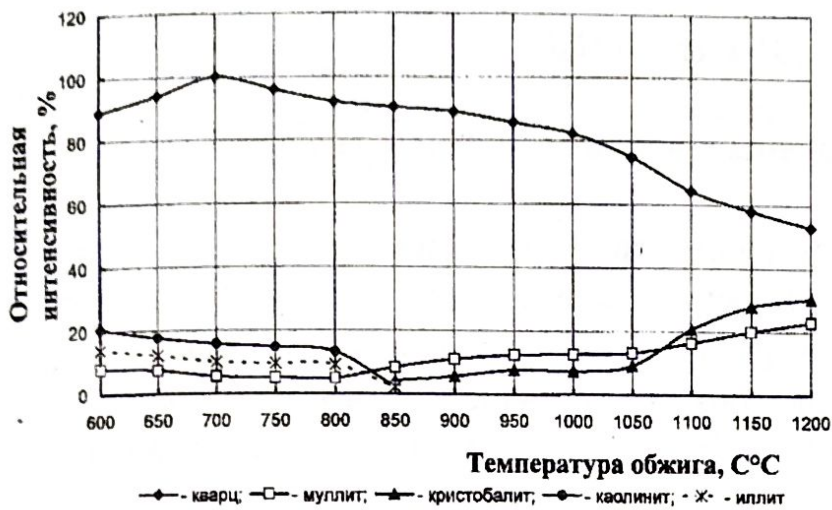


Рисунок 5 – Зависимость интенсивности дифракционных максимумов кристаллических фаз от температуры обжига

Дополнительно проведенная корректировка состава массы для реставрации фасадов зданий с целью улучшения реологических свойств шликера, стабилизации цветовых характеристик и повышения

механической прочности изделий позволила определить оптимальный состав, включающий 26 % глины «Гранитик-Веско», 4 % каолина просяновского, 30 % глины «Городное» и 40 % алюмосиликатного шамота, размеры фракций 0–1 мм и 1–3 мм которого соотносятся как 1:1. При этом требуемая окраска изделий в кремово-оранжевые тона достигается сочетанием каолинито-гидрослюдистого, каолинито-монтмориллонито-гидрослюдистого и каолинитового глинистого сырья, составляющим 0,8 : 1,0 : 0,2.

В пятой главе приведены технологические параметры получения керамического лицевого кирпича применительно к действующему на КПУП «Обольский керамический завод» производственному процессу. Проведена промышленная апробация оптимального состава массы, включающего 85 % глины «Заполье» и 15 % шлама ГСЗ, в результате которой получен объемно окрашенный керамический лицевой кирпич насыщенного красно-коричневого цвета с требуемыми физико-техническими свойствами, отвечающими требованиям СТБ 1160–99. Ожидаемый экономический эффект от внедрения разработки составит 97,611 тыс. белорусских рублей (в ценах на январь 2009 г.) на 1000 шт. усл. кирпича.

На основании результатов проведенных исследований разработана технология получения объемно окрашенных изделий для реставрации фасадов зданий, которая предусматривает изготовление изделий методами пластического формования (для образцов с глубоким и сложным рельефом) и полусухого прессования (для получения продукции плоской формы). Освоена технология производства изделий для реставрации фасадов зданий в промышленных условиях УП «Комбинат декоративно-прикладного искусства им. А. М. Кищенко» (г. Борисов, Минская обл.). Изготовлен-

ная промышленным методом партия изделий широкого ассортимента в количестве 3204 штук использовалась для реконструкции фасадов зданий по ул. Ленина г. Минска, представляющих историко-культурную ценность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

На основании результатов комплексных исследований показана эффективность использования железосодержащих гальванических шламов для получения объемно окрашенного лицевого кирпича, а также комбинирования глинистого сырья различного химико-минералогического состава для изготовления изделий для реставрации фасадов зданий с требуемыми цветовыми и физико-техническими характеристиками и сделаны следующие выводы:

1. Установлена эффективность использования в керамических массах для получения объемно окрашенного лицевого кирпича гальванических шламов, содержащих не менее 50 % оксидов железа и представляющих собой смесь гидратов и оксогидратов железа с адсорбированными на них соединениями тяжелых металлов или аморфных гетерополисоединений. Разработанные составы массы, включающие 15–25 % гальванических шламов и 75–85 % глинистой составляющей, позволили получить лицевой кирпич марки М 250 по механической прочности и F 75 по морозостойкости, что выше на 7–10 % по сравнению с промышленными изделиями, не содержащими шламы. Это объясняется способностью высокодисперсных железосодержащих шламов (размер частиц 0,2–60 мкм) активизировать процессы спекания и фазообразования, смещая их в область более низких температур на 10–70°, а также наличием при термообработке в широком температурном интервале метастабильной фазы маггемита, характеризующейся высокодефектной шпинелевидной структурой, и как следствие, обладающей высокой химической активностью [1, 6, 14, 18].

2. Показано, что для получения лицевого кирпича коричневой и красно-коричневой окраски различной яркости и насыщенности тона сумма оксидов $(\text{RO} + \text{R}_2\text{O}_3 + \text{R}_2\text{O})$ в массах должна находиться в пределах 31–38 % при соотношении $(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) / \text{R}_2\text{O} - (3,1 - 5,0)$ и содержании оксидов железа не менее 14 %. Получение рыже-коричневой окраски материалов обеспечивается суммой оксидов $(\text{RO} + \text{R}_2\text{O}_3 + \text{R}_2\text{O})$, находящейся в пределах 27–32 %, при предельном соотношении $(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) / \text{R}_2\text{O} - (2,0 - 2,8)$ и содержании оксидов железа не менее 8 %, оксидов кальция – не менее 11 %. При этом изделия характеризуются оптимальными значениями физико-технических свойств при температуре обжига $1050 \pm 10^\circ\text{C}$ [6, 13].

3. Установлено, что в исследуемых керамических массах для получения лицевого кирпича объемное окрашивание обеспечивается за счет ионов переходных d-элементов, вводимых с гальваническими шламами, преимущественно Fe^{2+} и Fe^{3+} . Другие d-элементы (Mn, Zn, Cr, Ni, Cu), суммарное содержание которых в составах

керамических масс составляет от 1,0 до 14,7 % в пересчете на оксиды, не только принимают участие в окрашивании, но и оказывают влияние на процессы фазообразования путем стабилизации железосодержащих фаз (маггемит, магнетит и гематит), характеризующихся различной окраской [6, 12, 15, 16].

4. Доказано, что оксиды железа (II, III) распределены в структуре лицевого кирпича достаточно равномерно, за исключением участков расположения кристаллических фаз и пор, и фиксируются в составе как кристаллической, так аморфизированной и стекловидной фаз. Установлено, что ионы Fe^{+3} присутствуют преимущественно в шестикоординированном состоянии с различной степенью искажения симметрии октаэдрических группировок $[FeO_6]$. Определено, что присутствие оксидов железа как в составе кристаллических и стекловидной фаз, так и в составе аморфизированного глинистого вещества, наряду с другими ионами обуславливают равномерную насыщенную окраску материала по всему объему [1, 6, 10, 12].

5. Установлено, что миграция ионов тяжелых металлов (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{+3} , Cr^{+6} , Zn^{+2} , Fe^{+3} и др.) из образцов лицевого керамического кирпича под влиянием различных факторов (температуры и времени экспозиции, pH модельной среды) объясняется комплексом физико-химических процессов, протекающих на границе раздела фаз «твердое тело—раствор», из которых можно выделить диффузию ионов, гидролиз солей поликремниевых кислот и в незначительной степени растворение. Доказано, что миграции ионов тяжелых металлов из образцов, содержащих до 30 % включительно гальванических шламов, полностью удовлетворяет требованиям нормативной документации по содержанию химических элементов в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Минимальный уровень миграции из материалов характерен для ионов железа (II, III), что, по-видимому, обусловлено их более прочной фиксацией в составе железосодержащих фаз (гематита, маггемита, магнетита), в то время как ионы других d-элементов входят преимущественно в состав аморфизированной глинистой составляющей и стекловидной фазы [4, 6, 11].

6. Показано, что высокий уровень физико-технических свойств (водопоглощение 9–11 %, морозостойкость более 100 циклов попеременного замораживания и оттаивания, механическая прочность при сжатии 34–36 МПа) и требуемая окраска изделий для реставрации фасадов зданий в кремово-оранжевые тона обеспечивается рациональным сочетанием каолинито-гидрослюдистого, каолинито-монтмориллонито-гидрослюдистого и каолинитового глинистого сырья в соотношении 0,8 : 1,0 : 0,2, а также введением отощающей добавки – алюмосиликатного шамота, при соотношении его фракций размером 0–1 мм и 1–3 мм как 1:1 [2, 3, 5, 19].

7. Выявлены особенности процессов фазообразования в изделиях для реставрации фасадов зданий, заключающиеся в переходе α -кварца в кристобалит в температурном интервале 1050–1200 °С, что предотвращает образование капиллярно-пористой структуры материала и не снижает его прочностные характеристики, которые стабилизируются за счет процессов муллитизации. Установлено, что в составах

масс, характеризующихся суммарным количеством оксидов ($R'O+R_2O_3+R_2O$), находящимся в пределах 7,8–12,0 %, и соотношением $(FeO+Fe_2O_3)/R_2O - (0,7-1,5)$, железосодержащие кристаллические фазы не образуются, внедрение ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в кристаллическую решетку муллита не происходит, а данные ионы фиксируются в стекловидной фазе и метакаолините, где возможны изоморфные замещения $Al^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+}$, в результате чего обеспечивается кремово-оранжевая окраска изделий [2, 3, 8, 9, 17,].

Рекомендации по практическому использованию

1. С использованием полиномиальной статистической модели построены графики, позволившие установить зависимость основных критериальных факторов, обеспечивающих требуемые декоративные и физико-технические характеристики лицевого кирпича. Получены уравнения регрессии зависимости основных свойств от температуры обжига, вида и количества вводимых гальванических шламов, позволяющие с достаточной для практики точностью прогнозировать указанные показатели свойств и решать рецептурно-технологические задачи [7, 13].

2. Проведенные производственные испытания керамической массы оптимального состава в условиях КПУП «Обольский керамический завод» показали возможность получения лицевого керамического кирпича с требуемыми декоративными и технико-эксплуатационными свойствами. Использование в качестве компонента массы 15–25 % гальванического шлама с высоким содержанием соединений железа обеспечивает объемное окрашивание керамических материалов и интенсификацию процессов спекания, что позволяет получать изделия равномерной насыщенной красно-коричневой окраски без применения дорогостоящих красителей и пигментов. Кроме того, использование гальванических отходов позволяет внести вклад в решение проблем ресурсосбережения, охраны окружающей среды и утилизации промышленных отходов. Осуществлен выпуск опытной партии керамического лицевого кирпича в количестве 50 000 штук. Экономический эффект от использования разработанных составов составляет по состоянию цен на январь 2009 г 97,611 тыс. белорусских рублей на 1000 шт. условного кирпича [1, 6, 13].

3. Разработанные составы керамических масс и технология получения изделий для реставрации фасадов зданий внедрены в производство УП «Комбинат декоративно-прикладного искусства им. А. М. Кищенко». Выпущенная партия изделий в количестве 3204 штук в ассортименте с требуемыми цветовыми и физико-техническими свойствами использовалась для реконструкции фасадов зданий по ул. Ленина г. Минска, являющихся памятниками архитектуры [2, 3, 17].

4. Рецептуры керамических масс для получения объемно окрашенного лицевого кирпича и изделий для реставрации фасадов зданий защищены патентами Республики Беларусь [18, 19].

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в научных журналах и сборниках трудов конференций

1. Богдан, Е. О. Объемно окрашенные керамические массы для изготовления лицевого кирпича с использованием отходов промышленности / Е.О. Богдан, И.А. Левицкий // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 89–92.
2. Левицкий, И. А. Керамические массы для получения объемно окрашенных фасадных изделий // И.А. Левицкий, Е.О. Богдан / Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хімічных навук. – 2007. – № 2. – С. 112–116.
3. Левицкий, И. А. Архитектурно-декоративные изделия фасадной керамики и технология их изготовления / И. А. Левицкий, Ю. Г. Павлюкевич, Е. О. Богдан, Ю. А. Климош // Строительные материалы. Архитектура. – 2007. – № 9. – С. 19–21.
4. Богдан, Е. О. Миграция химических веществ из строительных материалов, содержащих гальванические шламы / Е. О. Богдан, И. А. Левицкий // Система управления экологической безопасностью: сб. трудов II заочн. междунар. науч.-практ. конф., Екатеринбург, 23–25 мая 2008 г. / Уральск. гос. технолог. ун-т; редкол.: Е.Г. Магарил [и др.]. – Екатеринбург, 2008. – С. 184–190.
5. Левицкий, И. А. Опыт реставрации фасадов зданий по улице Ленина в Минске / И. А. Левицкий, Ю. Г. Павлюкевич, Е. О. Богдан // Мастерская. Современное строительство. – 2009. – № 11. – С. 40–43.
6. Богдан, Е. О. О возможности использования гальванических отходов в производстве архитектурно-строительной керамики // Е. О. Богдан, И. А. Левицкий // Строительная наука и техника. – 2009. – № 3. – С. 17–21.
7. Шинкевич, Е. А. Математическое моделирование физико-химических свойств строительной керамики / Е. А. Шинкевич, И. А. Левицкий, Е. О. Богдан // Математика и математическое образование. Теория и практика: межвуз. сб. науч. и науч.-метод. тр. / Яросл. гос. техн. ун-т; под ред.: И.В. Голикова [и др.]. – Ярославль, 2010. – Вып.7. – С. 379–384.

Материалы конференций

8. Левицкий, И. А. Керамическая масса для изготовления фасадной керамики / И. А. Левицкий, Е. О. Богдан // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Могилев, 26 января 2006 г. / Беларус.-Рос. ун-т; редкол.: И. С. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2006. – С. 165.
9. Левицкий, И. А. Объемно окрашенные керамические массы для изготовления фасадных изделий / И. А. Левицкий, Е. О. Богдан // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Могилев, 19–20 апреля 2007 г.: в 2 ч. / Беларус.-Рос. ун-т; редкол.: И. С. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2007. – Ч. 2. – С. 111–112.
10. Богдан, Е. О. Использование гальванических отходов в производстве архитектурно-строительной керамики / Е. О. Богдан, И. А. Левицкий // Энерго- и мате-

териалосберегающие экологически чистые технологии: материалы VII Междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 27–28 сентября 2007 г. / ГНУ НИЦПР НАНБ; редкол.: А. И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 2007. – С. 482–487.

11. Богдан, Е. О. Утилизация гальванических шламов в производстве архитектурно-строительной керамики / Е. О. Богдан, И. А. Левицкий // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 28–29 мая 2008 г. / Белорус. гос. технолог. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2008. – С. 9–12.

12. Богдан, Е. О. Особенности формирования фазового состава и структуры лицевого кирпича, содержащего гальванические шламы / Е. О. Богдан, И. А. Левицкий // Наука и технология строительных материалов: состояние и перспективы их развития: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 27–28 мая 2009 г. / Белорус. гос. технолог. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2009. – С. 54–57.

13. Богдан, Е. О. Особенности технологии получения лицевого керамического кирпича с использованием гальванических шламов / Е. О. Богдан, И. А. Левицкий // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 26–28 ноября 2009 г.: в 2 ч. / Белорус. гос. технолог. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2009. – Ч.1. – С. 306–309.

Тезисы докладов

14. Богдан, Е. О. Строительные изделия из объемно окрашенных масс / Е. О. Богдан // Инженерно-педагогическое образование в XXI веке: тезисы докладов III Республиканск. науч.-практ. конф., Минск, 26–27 апреля 2007 г. / Белорус. нац. техн. ун-т; редкол.: С. А. Иващенко [и др.]. – Минск, 2007. – С. 281–284.

15. Левицкий, И. А. Использование гальванических отходов в производстве лицевого кирпича / И. А. Левицкий, Е. О. Богдан // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: тезисы докладов Междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 27–28 сентября 2007 г. / ГНУ НИЦПР НАНБ; редкол.: А. И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 2007. – С. 109–110.

16. Богдан, Е. О. Взаимосвязь структуры и цветовых характеристик объемно окрашенной архитектурно-строительной керамики / Е. О. Богдан // I Международная (III Всеукраинская) конференция студентов и молодых ученых по химии и химической технологии: тезисы докладов Междунар. науч.-практ. конф., Киев, 23–25 апреля 2008 г. / Нац. техн. ун-т Украины «КПИ»; редкол.: И. М. Астрелин [и др.]. – Киев, 2008. – С. 172.

17. Богдан, Е. О. Взаимосвязь фазового состава и цветовых характеристик керамических изделий для реставрации фасадов зданий / Е. О. Богдан // Керамика и огнеупоры: перспективные решения и нанотехнологии: сб. докл. Междунар. конф. с элементами науч. школы для молодежи, Белгород, 9–12 ноября 2010 г. / Белгородск. гос. техн. ун-т им. В. Г. Шухова; редкол.: Е. И. Евтушенко [и др.]. – Белгород, 2010. – С. 55–59.

Патенты Республики Беларусь

18. Керамическая масса: пат. 12106 Республики Беларусь, МПК7 С 04В 33/04. / И. А. Левицкого, Е. О. Богдан; Белорус. гос. технолог. ун-т. – № а20080021; заявл. 08.01.2008; опубл. 06.04.2009 // Афіцыйны бюлетэнь / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 3. – С.89.

19. Керамическая масса: пат. 10483 Республики Беларусь, МПК7 С 04В 33/04. / И. А. Левицкий, Е. М. Дятлова, И. В. Пиц, Ю. Г. Павлюкевич, Е. О. Богдан; Белорус. гос. технолог. ун-т. – № а20060994; заявл. 12.10.2006; опубл. 12.12.2007 // Афіцыйны бюлетэнь / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – № 2. – С. 153.



РЭЗІЮМЭ

Богдан Кацярына Алегаўна

Атрыманне аб'ёмна афарбаванай архітэктурна-будаўнічай керамікі на аснове полімінеральнай гліністай і тэхнагеннай сыравіны

Ключавыя словы: вонкавая цэгла, вырабы для рэстаўрацыі фасадаў будынкаў, гліністая сыравіна, гальванічны шлам, алюмасілікатны шмапот, колеравыя характарыстыкі, марозаўстойлівасць, механічная трываласць, структура, міграцыя іонаў.

Мэта работы: распрацоўка саставаў мас і тэхналогіі атрымання аб'ёмна афарбаванай архітэктурна-будаўнічай керамікі на аснове полімінеральных глін Рэспублікі Беларусь і жалезазмяшчальных адыходаў гальванічных вытворчасцей, а таксама шляхам камбінавання гліністай сыравіны рознага хіміка-мінералагічнага саставу з ужываннем аташчальнай дабаўкі.

Метады даследавання: стандартныя метадыкі керамічнай вытворчасці, рэнтгенафазавы, дыферэнцыяльна-тэрмічны аналіз, сканіруючая электронная мікраскапія, электронны парамагнітны рэзананс, інфрачырвоная і атамна-абсарбцыйная спектраскапія, фотаметрыя і іншыя.

Устаноўлена, што выкарыстанне высокадысперсных гальванічных шламаў з высокім (не менш за 50%) змяшчэннем злучэнняў жалеза ў якасці кампанента керамічнай масы сумесна з гліністай састаўляючай дазваляе атрымліваць аб'ёмна афарбаваную вонкавую цэглу насычанага чырвона-карычневага тону з патрабуемымі фізіка-тэхнічнымі ўласцівасцямі. Распрацаваны саставы мас на аснове спалучэння каалінітавай, каалініта-монтмарыланіта-гідраслюдзістай і каалініта-гідраслюдзістай гліністай сыравіны і алюмасілікатнага шмапоту, якія дазваляюць атрымліваць вырабы для рэстаўрацыі фасадаў будынкаў крэмава-аранжавай афарбоўкі з павышанымі фізіка-тэхнічнымі характарыстыкамі. Вывучаны асаблівасці структура-, фазавытварэння, размеркавання асноўных храмафораў – іонаў жалеза (II, III) у структуры матэрыялаў ва ўзаемасувязі з іх колеравымі характарыстыкамі. Пашыраны звесткі пра міграцыю хімічных элементаў з вонкавай цэглы пад уплывам розных фактараў, што дазволіла ўстанавіць лімітавае змяшчэнне гальванічных шламаў у саставах мас, якое забяспечвае дапушчальны ўзровень міграцыі хімічных злучэнняў з гатовых вырабаў.

Праведзена прамысловая апрабацыя распрацаванага саставу масы для атрымання вонкавай цэглы ва ўмовах КПУП «Обальскі керамічны завод», паказана, што чаканы эканамічны эффект ад прымянення распрацоўкі складзе 97,61 тыс. беларускіх рублёў на 1000 штук умоўнай цэглы (па стане цэн на студзень 2009 г.). Асвоена тэхналогія вытворчасці вырабаў для рэстаўрацыі фасадаў будынкаў на УП «Камбінат дэкаратыўна-прыкладнога мастацтва імя А.М. Кішчанкі». Выпушчана партыя вырабаў у колькасці 3204 штукі выкарыстоўвалася для рэканструкцыі фасадаў будынкаў, якія з'яўляюцца помнікамі архітэктуры Рэспублікі Беларусь.

Галіна выкарыстання: керамічная прамысловасць.

РЕЗЮМЕ

Богдан Екатерина Олеговна

Получение объемно окрашенной архитектурно-строительной керамики на основе полиминерального глинистого и техногенного сырья

Ключевые слова: лицевой кирпич, изделия для реставрации фасадов зданий, глинистое сырье, гальванический шлам, алюмосиликатный шамот, цветовые характеристики, морозостойкость, механическая прочность, структура, миграция ионов.

Цель работы: разработка составов масс и технологии получения объемно окрашенной архитектурно-строительной керамики на основе полиминеральных глин Республики Беларусь и железосодержащих отходов гальванических производств, а также путем комбинирования глинистого сырья различного химико-минералогического состава с применением отопляющей добавки.

Методы исследования: стандартные методики керамического производства, рентгенофазовый, дифференциально-термический анализ, сканирующая электронная микроскопия, электронный парамагнитный резонанс, инфракрасная и атомно-абсорбционная спектроскопия, фотометрия и другие.

Установлено, что использование высокодисперсных гальванических шламов с высоким (не менее 50%) содержанием соединений железа в качестве компонента керамической массы совместно с глинистой составляющей позволяет получать объемно окрашенный лицевой кирпич насыщенных красно-коричневых тонов с требуемыми физико-техническими свойствами. Разработаны составы масс на основе сочетания каолинитового, каолинито-монтмориллонито-гидрослюдистого, каолинито-гидрослюдистого глинистого сырья и алюмосиликатного шамота, позволяющие получать изделия для реставрации фасадов зданий кремово-оранжевой окраски с повышенными физико-техническими характеристиками. Изучены особенности структуро-, фазообразования, распределения основных хромофоров – ионов железа (II, III) в структуре материалов во взаимосвязи с их цветовыми характеристиками. Расширены сведения о миграции химических элементов из лицевого кирпича под влиянием различных факторов, позволившие установить предельное содержание гальванических шламов в составах масс, обеспечивающее допустимый уровень миграции химических соединений из готовых изделий.

Проведена промышленная апробация разработанного состава массы для получения лицевого кирпича в условиях КПУП «Обольский керамический завод», показано, что ожидаемый экономический эффект от внедрения составит 97,611 тыс. белорусских рублей на 1000 шт. условного кирпича (в ценах на январь 2009 г.). Освоена технология производства изделий для реставрации фасадов зданий на УП «Комбинат декоративно-прикладного искусства им. А. М. Кищенко». Выпущенная партия изделий в количестве 3204 штук использовалась для реконструкции фасадов зданий, являющихся памятниками архитектуры Республики Беларусь.

Область применения: керамическая промышленность.

SUMMARY

Bohdan Ekaterina Olegovna

Obtain of volume coloured architectural-construction ceramics on the basis of polymineral clay and technogenic raw materials

Keywords: facing brick, items for restoration of building facades, clay raw materials, galvanic slime, aluminosilicate chamotte, colour characteristics, frost resistance, mechanical strength, structure, ion migration.

The work aim: development of compositions of mixes and technology of obtaining volume coloured architectural-construction ceramics on the basis of polymineral clay of Republic of Belarus and iron-containing galvanic production wastes, and also by a combining clays of different chemical-mineralogical composition with the use of exhausting additives.

Research methods: standard methods of ceramic production, X-ray-phase analysis, differential-thermal analysis, scanning electron microscopy, electronic paramagnetic resonance, infrared and atomic absorption spectroscopy, photometry and others.

It is found that the use of highly dispersed galvanic slimes with a high (not less 50%) content of iron compounds as a component of ceramic mix together with clay component allows to obtain volume coloured facing brick of saturated red-brown tones with required physicochemical properties. Compositions of the mixes have been developed by a combination of kaolinite, kaolinite-montmorillonite-hydromica, kaolinite-hydromica clay raw materials and aluminosilicate chamotte, allowing to obtain items for the restoration of buildings facades of cream-orange colour with high physicochemical characteristics. The peculiarities of structure-, phase formation, distribution of the main chromophores – iron ions (II, III) in the structure of materials in interrelation to their colour characteristics are studied. The information on migration of chemical elements from a facing brick under the influence of various factors, allowed to set a limit content of galvanic slimes in the compositions of mixes, providing acceptable level of migration of chemical compounds from finished products are expanded.

Industrial approbation of developed composition of mix for obtaining of facing brick in the conditions of CIUE «Obolsky ceramic plant» is conducted, it is shown that expected economic effect of the introduction is around 97,611 thousand BYR on 1000 pieces of conditional brick (in the prices for January, 2009). The production technology of items for the restoration of building facades on the UE «Combine of arts and crafts of A. M. Kishchenko name» is mastered. Released the batch of items in number of 3204 pieces used for reconstruction of the building facades that are monuments of architecture of Republic of Belarus.

Field of application: ceramic industry.

Научное издание

Богдан Екатерина Олеговна

**ПОЛУЧЕНИЕ ОБЪЕМНО ОКРАШЕННОЙ
АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ
ПОЛИМИНЕРАЛЬНОГО ГЛИНИСТОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Ответственный за выпуск Е.О. Богдан

Подписано в печать 19.04.2011. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1,5.
Тираж 60 экз. Заказ 124.

Отпечатано в Центре издательско-полиграфических
и информационных технологий учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».

220006, Минск, Свердлова 13а.
ЛПИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛПИ № 02330/0150477 от 16.01.2009.