

УДК 666.295:552.331(.002.8)

**Є.В. Оберемок, А.Ю. Шевченко** (Донецький національний технічний університет)

## **ОТРИМАННЯ ГЛАЗУРНОГО ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ НЕФЕЛІНІСТКОГО ВІДХОДУ**

*Досліджена можливість використання вторинної сировини (відходу збагачення цирконового концентрату, що містить нефелін, і розкритих глинистих порід) для виготовлення глазурного покриття для керамічних виробів. За допомогою стандартних методик досліджені основні властивості отриманих експериментальних зразків (блиск, твердість, водопоглинення, хімічна стійкість).*

*Исследована возможность использования вторичного сырья (нефелинсодержащего отхода обогащения цирконового концентрата и вскрышных глинистых пород) для изготовления глазурного покрытия для керамических изделий. С помощью стандартных методик исследованы основные свойства полученных экспериментальных образцов (блеск, твердость, водопоглощение, химическая стойкость).*

*The research deals with the study of the possibility to use secondary raw materials (the waste of zircon concentrate enrichment, that contains nepheline, and the waste of clay overburden) for the production of porcelain enamel. Standard research methods were used to analyze the basic properties (glitter, hardness, water absorption, chemical stability) of the obtained experimental samples.*

*Ключові слова: керамічна глазур, вторинна сировина, нефелін, каолін напівкислий, фрита, керамічна плитка,*

Промисловість будівельних матеріалів відносять до найбільш матеріалоемних галузей господарства. В той же час вона здатна ефективно використовувати численні відходи для виробництва корисної продукції.

Загальна кількість промислових відходів на території Донецької області складає вже понад 4 млрд. т. Внаслідок діяльності гірничопромислового комплексу накопичені величезні об'єми відвальних порід і хвостів збагачення. Вони можуть розглядатися як ефективні ресурси вторинної сировини для виробництва скломатеріалів, керамічних, будівельних та інших виробів. Такий підхід не тільки розширює мінерально-сировинну базу будівельної промисловості, але й дозволяє забезпечити екологічну безпеку, зберегти природні ландшафти.

Метою даної роботи є дослідження можливості використання нефелінового сієніту, який є хвостом збагачення цирконового концентрату, в якості основного компоненту для виробництва керамічної глазури. Цей відхід знаходиться на території Донецької хіміко-металургійної фабрики в селищі Донське Волноваського району в кількості декількох мільйонів тон.

Природний нефелін відносять до лужних алюмосилікатів ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Близький до глинистих матеріалів мінералогічний і хімічний склад, легкоплавкість та висока концентрація лугів роблять цей матеріал цінною сировиною для керамічних мас і глазурей [1]. Нефелін також може бути

відходом під час переробки кольорових і рідкісних металів, флотаційного збагачення.

Для з'ясування можливості використання відходів для виготовлення керамічних глазурей необхідно проводити відповідні дослідження, тобто перевірити, чи не приводить застосування відходів до підвищеного спінювання під час розплавлення глазурного шару, до появи у виробках включень кристобалітової корки та інших.

Хімічний склад дослідженого відходу, що містить нефелін, характеризується наступним вмістом компонентів (% мас.):  $\text{SiO}_2$  – 39,3;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 32,9;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 16,3;  $\text{K}_2\text{O}$  – 5,9;  $\text{CaO}$  – 1,5;  $\text{MgO}$  – 0,6;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1,0;  $\text{TiO}_2$  – 0,3;  $\text{ZrO}_2$  – 0,1. Зерновий склад, вологість, об'ємну насипну масу матеріалу визначали за стандартними методиками [2]. Результати вимірювань склали: вміст фракцій  $\square$  0,16 мм – 22,7%, 0,16-0,32 мм – 31,8%, 0,32-0,63 мм – 22,1%, 0,63-1,25 мм – 17,8%, 1,25-2,0 мм – 3,3%,  $\square$  2 мм – 2,3%; об'ємна насипна маса – 1,35 кг/дм<sup>3</sup>, вологість – 1,5%.

В якості компонентів керамічної глазури досліджені також глинисті матеріали родовища «Біла балка», які перебувають у відвалах у вигляді розкритих порід: суглинки, каолін озалізнений, каолін напівкислий. У таблиці 1 приведений хімічний склад глинистих матеріалів.

**Таблиця 1.** Хімічний склад глинистих матеріалів

Матеріал	Вміст оксидів, мас. %								
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	В.п.п.
Суглинок	20,5	67,0	2,35	0,40	0,40	0,60	1,6	1,3	5,85
Каолін озалізнений	20,5	65,0	2,35	0,45	0,40	0,60	1,5	1,1	8,10
Каолін напівкислий	23,5	61,0	2,35	0,45	0,40	0,60	1,5	1,1	9,10

Властивості вихідних сировинних матеріалів визначали відповідно до методик, наведених у [2,3]. У таблиці 2 представлені результати досліджень властивостей матеріалів.

**Таблиця 2.** Властивості глинистої сировини

Показники	Сировинні матеріали		
	Суглинок	каолін озалізнений	каолін напівкислий
Абсолютна вологість, %	26	17	12
Вода затворіння, %	34	35	29
Повітряна усадка, %	11	14	7
Вогнева усадка, %	4	0,3	1
Число пластичності, %	26	29	22
Температура спікання, °C	1050	1000	1070

Відповідно отриманим даним за температурою спікання всі три глинисті матеріали легкоплавкі, за числом пластичності суглинки і каолін озалізнений високо пластичні, а каолін напівкислий – середньо пластичний. Наступні випробування показали, що керамічна глазур, отримана з використанням усіх трьох порід, міцно закріплена на керамічній поверхні зразка, має гладку

склоподібну поверхню, але для одержання глазурі бажано використовувати безбарвні компоненти, тому рекомендовано використовувати каолін напівкислий, який після випалу має біле фарбування (фарбування суглинку після випалу червоне, каоліну озалізованого – жовте).

Для приготування шихти для виготовлення глазурі всі вихідні компоненти подрібнювали в агатовій ступці до проходження через сито 02, зважували на аналітичних вагах з точністю до 0,01 г. Нефеліновий відхід додатковому подрібненню не піддавали. Підготовлені компоненти шихти змішували у співвідношенні, що відповідає заданому складу глазурі, затворяли дистильованою водою. Масу ретельно вимішували в ступці, доводили водою до потрібної консистенції, яка відповідає оптимальній текучості керамічного шлікеру. Вологість шлікеру складала 45-50%. Його наносили на обпалену неглазуровану плитку шляхом поливу, обпалювали в муфельній електричній печі.

Для вивчення можливості отримання керамічної глазурі на основі відходів були виготовлені зразки глазурного покриття із глазурей понад 20 складів. Деякі з них наведені у таблиці 3.

**Таблиця 3.** Шихтовий склад експериментальної глазурі

№ складу глазурі	Компоненти (мас. %)								
	нефелін	бій скла	каолін напівкислий	суглинок	каолін озалізований	глина марки Ч-3	сода	борна кислота	силікат-глиба
1.1	40	40	20						
1.2	40	50	10						
1.3	40	55	5						
1.4	40	50		10					
1.5	40	50			10				
1.6	40	40				20			
2.1	40		20				40		
2.2	40		10				50		
2.3	40		5				55		
3.1	40		20					40	
3.2	40		10					50	
3.3	40		5					55	
3.4	40					30		30	
4.1	40		20						40
4.2	40		10						50
4.3	40		5						55

Зразки, у складі глазурного покриття яких є бій скла, та зразки з борною кислотою є найбільш вдалими, оскільки глазурована поверхня гладка, без наявного утворення цеку або іншого дефекту. На поверхні зразків, у складі глазурного покриття яких є силікат-глиба та сода, візуально визначається наявність цеку. Зразки, які містять суглинок і каолін озалізований, мають зелений колір за рахунок більшої кількості заліза та інших домішок. Таким чином, для виготовлення можна рекомендувати глазурі на основі нефеліністкого відходу, борної кислоти, бою скла та каоліну напівкислого.

З метою зниження вартості керамічних глазурованих плиток за рахунок економного використання дорогої борно-цирконієвої фрити (ФБЦ-19) заводського виробництва зроблена спроба часткової її заміни дослідженими в

даній роботі компонентами глазурі. Шихтові склади глазурі з використанням ФБЦ-19 приведені в таблиці 4.

**Таблиця 4.** Шихтові склади експериментальних глазурей з ФБЦ-19

№ складу глазурі	Компоненти (мас. %)					
	нефелін	бій скла	каолін напівкислий	борна кислота	силікат-глиба	ФБЦ-19
1	20	25	5			50
2	20		10		20	50
3	20		10	20		50

На всіх плитках з глазур'ю, що містить ФБЦ-19, утворилося гладке глазурне покриття. Таким чином, показана можливість використання відходів у поєднанні з ФБЦ-19 для глазурювання керамічної плитки.

Для вибору температури випалу керамічної глазурованої плитки зразки, глазурне покриття яких було нанесене на керамічний черепок методом поливу відповідного шихтового складу, випалювали при температурі 1000, 1050 і 1100 °С. Оптимальною температурою випалу для зразків глазурі № 1.2, 1.3, 1.4, 2.1, 2.2, 2.3, 3.1, 3.2, 3.3, 4.1, 4.2, 4.3 є 1000 °С. За цієї температури на поверхні керамічного зразка після випалу утворюється гладка склоподібна поверхня. Для інших зразків температура випалу 1000 °С є недостатньою для утворення якісного склоподібного шару. Оптимальною можна вважати температуру випалу 1050 °С, тому що при температурі 1100 °С також утворюється гладка склоподібна поверхня, але спостерігається потемніння керамічного черепка.

Усі зразки глазурованих плиток, отриманих для складів глазурей, наведених у таблиці 3, мають брудно-оливковий колір. Це пов'язано з тим, що відхід, який містить нефелін, має у своєму складі оксид заліза. Для покращення декоративних властивостей виробів і надання певного кольору експериментальним керамічним глазурям у шихту додавали керамічні пігменти в кількості 10% (понад 100% маси шихти). Для забарвлення були випробувані зразки глазурей № 1.2, 3.2, 1. Уведення до складу глазурі керамічного пігменту дозволяє отримати глазурне покриття з добрими декоративними властивостями зеленого, блакитного, коричневого кольору (залежно від того, який пігмент використано).

За допомогою стандартних методик [3] були досліджені основні властивості отриманих експериментальних глазурей: блиск, хімічна стійкість, твердість, водопоглинення.

Блиск глазурі характеризується її показником переломлення світла. Для визначення блиску зразків використовували блискомір фотоелектричний типу ФБ-2, принцип дії якого оснований на фотоелектричному методі вимірювання неелектричних величин. Отримані наступні результати: блиск глазурі № 1 складає 58%, № 1.2 – 54%, № 3 – 52%. Блиск вважається задовільним, якщо в середньому із замірів він має значення більш, ніж 60 одиниць. Результати визначення блиску експериментально отриманих зразків в лабораторних умовах трохи нижче 60%. Проте слід зауважити, що на блиск глазурі впливає не тільки її хімічний склад, але й деякі фактори під час виробництва, а саме рівномірність нанесення глазурного шлікеру на керамічний черепок, температурний режим випалу, температурний градієнт печі та інші, які в лабораторних умовах дещо відрізняються від умов виробництва на спеціалізованому виробництві.

Метод визначення хімічної стійкості глазурі полягає у визначенні зміни блиску глазурованої поверхні зразків у результаті впливу реагентів. Експериментальні зразки випробували на хімічну стійкість до дії стандартного мильного розчину, що виготовляли з 33% натрію вуглекислого безводного, 7% тетраборату натрію, 7% силікату натрію густиною  $1,33 \text{ г/см}^3$ , 30% мильних пластівців з олеату натрію, 23% дистильованої води. Результати випробувань показали, що після впливу мильного розчину на глазурне покриття керамічного виробу протягом 6 годин блиск глазурі не змінився, що свідчить про високу хімічну стійкість глазурі.

Методика визначення твердості за Моосом полягає у дряпанні гострою гранню пробного матеріалу легким і рівномірним натисканням лицьової поверхні зразка, який випробують. За твердість лицьової поверхні плиток приймають найменше значення твердості лицьової поверхні випробуваних зразків. Твердість глазурі визначали на зразках № 1, 1.2, 3. Твердість усіх отриманих глазурей складає 6 за шкалою Мооса і відповідає вимогам до керамічних глазурей, що виробляються на підприємстві.

У виробничих умовах ступінь спікання виробів, їх якість та відповідність вимогам стандарту часто характеризуються величиною водопоглинення. Методика випробування зразків на водопоглинення складається з кип'ятіння зразків протягом години та подальшого охолодження протягом 4 годин. Величину водопоглинення обчислюють як відношення, виражене у відсотках, маси води, яка поглинається зразком при кип'ятінні, до маси сухого зразка. Водопоглинення досліджених зразків відповідає вимогам стандарту до плитки для облицювання приміщень і складає 11-12%.

Визначення термічної стійкості глазурі проводилося одночасно для експериментально отриманих зразків та зразків з керамічною глазур'ю із борно-цирконієвої фрити ФБЦ-19. Отримані результати показали, що зразки експериментальної глазурі не поступаються за своїми якісними характеристиками заводській фриті.

Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) є основним показником, що визначає якість поєднання керамічної основи і глазурного покриття. Розходження між ТКЛР черепка і глазурі не повинно перевищувати 10%. Для визначення ТКЛР використовували розрахунковий метод А.А. Аппена, при якому визначається середній лінійний коефіцієнт в інтервалі  $20-400 \text{ }^\circ\text{C}$ . За розрахунковими даними розбіжність між ТКЛР плитки та експериментальної глазурі лежить у межах допустимого інтервалу.

Таким чином, проведені дослідження свідчать про можливість і доцільність використання нефеліністких відходів збагачення цирконових руд і розкривних глинистих порід в якості компонентів маси керамічної глазурі. Запропоновані шихтові склади для отримання глазурного покриття для керамічної плитки. Найбільш оптимальними слід вважати зразки наступних шихтових складів: а) 40% нефелінового відходу, 40-50% бою скла, 10-20% каоліну напівкислого; б) 40% нефелінового відходу, 40-55% борної кислоти, 5-20% каоліну напівкислого. Експериментально встановлена температура политого випалу запропонованих складів глазурі –  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Фарбування глазурного шару шляхом уведення керамічних пігментів до складу шихти поліпшує декоративні властивості покриття за рахунок утворення рівномірно забарвленої глазурованої поверхні. Досліджені властивості експериментальних зразків, які в цілому відповідають вимогам стандарту для плитки для облицювання приміщень.

### Література

1. **Блюмен Л.М.** Глазури. – М.: Стройиздат, 1954. – 171 с.
2. Практикум по технологии керамики и огнеупоров / [ **Бакунов В.С., Балкевич В.Л., Гузман И.Я.** и др. ] ; под ред. Д.Н. Полубояринова и Р.Я. Попильского. – М. : Стройиздат, 1972. – 351 с.
3. **Лукин Е.С.** Технический анализ и контроль производства керамики: [учеб. пособие для техникумов] / Е.С. Лукин, Н.Т. Андрианов. – [2-е изд., перераб. и доп.] – М. : Стройиздат, 1986. – 272 с.

Оберемок Е.В., Шевченко А.Ю., 2010  
Поступила в редакцию \_\_\_\_\_

UDC 666.295: 552.331(.002.8)

**Y. Oberemok, A. Shevchenko** PRODUCTION OF PORCELAIN ENAMEL  
ON THE BASIS OF NEPHELINE CONTAINING WASTE

The research deals with the study of the possibility to use secondary raw materials (the waste of zircon concentrate enrichment, that contains nepheline, and the waste of clay overburden) for the production of porcelain enamel. Standard research methods were used to analyze the basic properties (glitter, hardness, water absorption, chemical stability) of the obtained experimental samples.