

А.Ю. СТОЛБОУШКИН, канд. техн. наук, Сибирский государственный
индустриальный университет (Кемеровская область, г. Новокузнецк)

A.YU. STOLBOUSHKIN, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor,
Siberian State Industrial University

Улучшение декоративных свойств стеновых керамических материалов на основе техногенного и природного сырья

Improving decorative properties of ceramic wall materials produced of technogenic and natural resources

Перспективы развития большинства регионов России предполагают комплексную застройку городов и районов со строительством разноплановых объектов и отказом от типовых проектных решений. Наиболее приемлемыми стеновыми материалами для возведения таких объектов являются керамические лицевой кирпич и крупноформатные поризованные блоки. Для обеспечения строительного комплекса указанными материалами наряду с расширением сырьевой базы необходимо повышать качество и долю выпуска лицевого и декоративного керамического кирпича [1].

Одним из основных способов получения декоративного цветного кирпича в настоящее время является объемное окрашивание. Для этого в шихту из легкоплавкой красножгущейся глины вводится тугоплавкое светложгущееся глинистое сырье, используются минеральные добавки (мел, доломит, известняк) и оксиды металлов (Fe_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3 , TiO_2 и др.). Иногда применяются такие технологические приемы, как повышение или снижение температуры обжига; изменение окислительной среды обжига на восстановительную и др.

Учитывая, что количество месторождений светложгущихся глин в России весьма ограничено, основное внимание в настоящее время направлено на способы окрашивания массы тонкомолотыми карбонатными породами и красящими добавками, содержащими Fe_2O_3 или MnO_2 .

Практика работы заводов стеновой керамики показывает, что лишь на отдельных предприятиях внедрены указанные выше способы объемного окрашивания, что связано, во-первых, с отсутствием поставщиков качественных и дешевых добавок для объемного окрашивания; во-вторых, с необходимостью дополнительного эффективного глиноперерабатывающего оборудования для тщательного перемешивания порошка с пластичной глиномассой [2]. Многие авторы отмечают недостатки предлагаемых способов использования окрашивающих добавок, таких как низкое качество окрашивания, наличие на поверхности кирпича пятен, связанных с пластическими свойствами глины и трудностью получения однородной массы на основе глины. С точки зрения равномерного распределения красящей добавки в объеме кирпича более предпочтительным является полусухой способ подготовки пресс-порошка и прессования сырья. Он отличается существенным сокращением технологического цикла, возможностью тщательного пере-

Prospective development of the most Russian regions requires integrated development of cities and areas with construction of diverse buildings and refuse of standard design solutions. The most suitable wall materials to construct such buildings are ceramic facing brick and large-scale porous blocks. To provide construction industry with such materials quality and output of facing and decorative ceramic bricks are to be raised along with expansion of sources of raw materials [1].

One of the main methods of decorative colored brick production nowadays is bulk coloring. For that purpose refractory light-burning clay batch material is introduced to fusible red-burning clay, mineral additives (chalk, dolomite, limestone) and metal oxides (Fe_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3 , TiO_2 , etc.) are used. Sometimes such technics as increase or decrease of firing temperature, changing burning medium from oxidizing to reducing, etc. are used.

Taking into consideration that amount of light-burning clay deposits are limited in Russia, the focus is now switched to methods of stuff coloring by fine-ground carbonate rocks and coloring additives containing Fe_2O_3 or MnO_2 .

The practice of wall ceramic factories shows that above mentioned methods of bulk coloring are implemented only at a few enterprises, which is first of all due to lack of suppliers of high-quality and low-cost additives for bulk coloring, secondly to the need for additional effective clay processing equipment for thorough mixing of powder with plastic clay mass [2]. Many authors have noted disadvantages of the proposed methods of using color additives, such as low quality of coloring, presence of stains on the brick surface associated with plastic properties of clay and difficulty to produce homogenous mass based on clay. From the point of view of a uniform distribution of coloring additives in brick volume preferable is method of semi-dry preparing of molding powder and pressing of adobe brick. It is characterized by significant reduction in process cycle, possibility of thorough mixing of materials with similar properties, molding bricks of regular geometric shapes with sharp faces and edges.

Color of wall ceramic produced of industrial wastes is determined by raw material composition mostly. Frequent presence of luge amount of water-soluble salts, carbonate inclusions, carbon, and other components in technogenic wastes leads to loss of thick red color, the main advantage of ceramic brick, providing buildings with the architectural expression. Thus, inexpressive colors of ceramic wall materials produced of technogenic resources make them unrepresent-

Таблица 1
Table 1

Химический состав сырьевых материалов
Chemical composition of raw materials

Наименование отходов Name of the wastes	Массовая доля компонентов, % (на абсолютно сухую навеску) Mass fraction of components, % (per absolutely dry weight)										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O	ППП loss at ignition
Суглинок новокузнецкий Novokuznetsk loamy clay	59,9	0,9	14,2	4,9	0,2	2,4	4,4	Σ3,8		-	5,4
Шламыстые железорудные отходы (ОЖР) Slimy iron ore waster (IOW)	34,99	0,36	8,99	19,69	0,59	11,88	14,97	Σ1,15		-	10,9
Отходы обогащения бокситов (ООБ) Bauxite enrichment wastes (BEW)	14,3	3,49	41,47	18,48	-	0,14	0,23	-	-	-	20,99
Отходы обогащения марганцевых руд (ОМР) Manganese ore enrichment wastes (MOEW)	28,4	-	9,8	12,6	31,64	Σ2,3		0,11	0,53	0,27	12,3

мешивания близких по свойствам материалов, формированием кирпича правильной геометрической формы с четкими гранями и ребрами.

Цвет стеновых керамических изделий на основе промышленных отходов по большей части определяется вещественным составом сырья. Частое присутствие в техногенных отходах большого количества водорастворимых солей, карбонатных включений, углерода и других компонентов приводит к тому, что керамический кирпич теряет свое главное преимущество – насыщенный красный цвет, придающий архитектурную выразительность зданиям. Таким образом, невыразительная цветовая гамма керамических стеновых материалов из техногенного сырья, делающая их непрезентабельными, является одной из причин отсутствия интереса к промышленным отходам как к сырью для керамической отрасли.

Целью настоящей работы являлось изучение возможности объемного окрашивания керамического черепка из техногенного и природного сырья на примере промышленных отходов Кузбасса.

В качестве керамического сырья использовались шламистая часть отходов обогащения железных руд Абагурской обогатительно-агломерационной фабрики (г. Новокузнецк) и новокузнецкий суглинок, относящийся к полукислотному, умеренно пластичному, легкоплавкому глинистому сырью гидрослюдисто-монтмориллонитового типа с низким содержанием крупнозернистых включений. Используемые железорудные отходы (ОЖР) имеют полиминеральный состав, в основном представленный полевыми шпатами, кварцем, слюдой, пироксеном, амфиболами, хлоритами железистого типа, с небольшим содержанием глинистых смешанослойных образований. Материал тонкодисперсный, малопластичный с низкой чувствительностью к сушке, по огнеупорности относится к легкоплавкому, по температуре и степени спекания – к высокотемпературному и неспекающемуся сырью [3].

В качестве техногенных окрашивающих добавок применялись отходы обогащения марганцевых руд (ОМР) Селезенского рудника (Кемеровская обл., Таштагольский р-н) и отходы обогащения бокситов (ООБ) Барзасского месторождения (Кемеровский р-н). Химический состав основных сырьевых материалов представлен в табл. 1.

При обжиге образцов из шламыстых железорудных отходов, несмотря на высокое содержание в них железистых минералов, формируется керамический черепок желтовато-бурого цвета; наличие зерен пирита FeS₂ и оксидов железа приводит к образованию на поверхности изделий черных точек, а повышенное содержание CaO (до 15%) и MgO (до 12%) – белого налета. Таким об-

разное, which is one of the reasons why there is no interest to industrial wastes as a raw material for the ceramic industry.

The aim of the present work was to study possibility of bulk coloring of ceramic crock produced of technogenic and natural raw materials taking as example industrial wastes of Kuzbass.

Slimy part of the iron ore tailings of Abagurskaya enrichment and agglomeration plant (Novokuznetsk) and Novokuznetsk loamy clay, which is semi-acid, of moderate plasticity, fusible clay material of hydro-mica montmorillonite type, with low content of coarse inclusions were used as ceramic raw materials. Used iron ore wastes (IOW) have polymineral composition, mainly represented by feldspars, quartz, mica, pyroxene, amphiboles, chlorites of ferrous type, with small amount of mixed clay formations. Material is fine dispersed, low plastic, low sensible to drying, by its refractoriness corresponds to fusible, by temperature and sintering extent – to high-temperature and non-baking material [3].

As technogenic coloring additives manganese ore enrichment wastes (MOEW) of the Selezensky ore mine (Kemerovo region, Tashtagol) and bauxite enrichment wastes (BEW) of the Barzasskoye deposit (Kemerovo region) were used. Chemical composition of the main raw materials is presented in Table 1.

During firing of samples made of slimy iron ore wastes ceramic crock of yellow-brown color is formed despite the high content of iron minerals, inclusions of pyrite grains FeS₂ and iron oxides result in formation of black dots on the product surface, and increased content of CaO (up to 15%) and MgO (12%) creates white plaque. Thus, use of chalk, limestone, dolomite and other high-calcium additives to improve decorative properties of ceramic products made of iron ore wastes with excess of carbonates in their composition is unreasonable.

At the first stage to test the above assumptions study of the effect of pure chemical compounds on bulk coloring of ceramic crock of slimy iron ore wastes comparing to their coloring effect on natural clay material were performed. In laboratory conditions two series of samples were prepared, in which in the first case Novokuznetsk loamy clay (95 wt. %) was used as the main component of ceramic mixture, while the second mixture contains slimy part of iron ore wastes (65 wt. %) and loamy clay (30 wt. %). Metal oxides (MgO, Fe₂O₃, V₂O₅), carbonates (NiCO₃, CaCO₃, CuCO₃) and cobalt hydroxide (CoCl₂·6H₂O) were used as coloring additives in the amount of five percent by weight.

Ceramic samples with diameter of 45 mm and height of 45–50 mm were molded using dry pressing method. Humidity of the press powder was 8–9%. Pressing mode was two-stage with single load application, compression pressure was

Таблица 2
Table 2

Физико-механические свойства керамических образцов на основе шламистых железорудных отходов с окрашивающими добавками
Physical-chemical properties of ceramic samples made of slimy iron ore wastes with coloring additives

№ п/п	Состав шихты, мас. % Mixture composition, wt., %	Средняя плотность, кг/м ³ Average density, kg/m ³	Прочность при сжатии, МПа Compressive strength, MPa	Водопоглощение, % Water absorption %	ККК CQC	Цвет Color
1	ОЖР – 70, суглинок – 30 IOW – 70, loamy clay – 30	1830	11,5	18,1	9,7	Бежевый Beige
2	ОЖР – 65, суглинок – 30, MgO – 5 IOW – 65, loamy clay – 30, MgO – 5	1700	3,6	21	2,12	Светло-коричневый Light-brown
3	ОЖР – 65, суглинок – 30, Fe ₂ O ₃ – 5 IOW – 65, loamy clay – 30, Fe ₂ O ₃ – 5	1840	11,4	18,8	6,17	Красно-коричневый Red-brown
4	ОЖР – 65, суглинок – 30, V ₂ O ₅ – 5 IOW – 65, loamy clay – 30, V ₂ O ₅ – 5	2260	88,7	7,1	39,23	Черный Black
5	ОЖР – 65, суглинок – 30, NiCO ₃ – 5 IOW – 65, loamy clay – 30, NiCO ₃ – 5	1800	6,2	19,1	3,46	Коричневый Brown
6	ОЖР – 65, суглинок – 30, CaCO ₃ – 5 IOW – 65, loamy clay – 30, CaCO ₃ – 5	1690	5,2	21,1	3,05	Бежевый Beige
7	ОЖР – 65, суглинок – 30, CuCO ₃ – 5 IOW – 65, loamy clay – 30, CuCO ₃ – 5	1980	39,5	14,9	19,92	Зеленовато-коричневый Green-brown
8	ОЖР – 65, суглинок – 30, CoCl ₂ ·6H ₂ O – 5 IOW – 65, loamy clay – 30, CoCl ₂ ·6H ₂ O – 5	1780	7,2	20,6	4,06	Черно-коричневый Black-brown

разом, использование мела, известняка, доломита и других высококальциевых добавок для улучшения декоративных свойств керамических изделий на основе железорудных отходов, имеющих в своем составе избыток карбонатов, нецелесообразно.

На первом этапе для проверки высказанных предположений были проведены исследования по влиянию чистых химических соединений на объемное окрашивание керамического черепка из шламистых железорудных отходов в сопоставлении с их красящим действием на природное глинистое сырье. В лабораторных условиях были приготовлены две серии образцов, у которых в первом случае в качестве основного компонента керамических шихт использовался новокузнецкий суглинок (95 мас. %), а во втором – шламистая часть отходов обогащения железных руд (65 мас. %) и суглинок (30 мас. %). В качестве окрашивающих добавок использовались оксиды металлов (MgO, Fe₂O₃, V₂O₅), карбонаты (NiCO₃, CaCO₃, CuCO₃) и гидрохлорид кобальта (CoCl₂·6H₂O) в количестве пяти процентов по массе.

Керамические образцы диаметром 45 мм и высотой 45–50 мм формовались методом полусухого прессования. Влажность пресс-порошка составляла 8–9%. Режим прессования двухступенчатый с односторонним приложением нагрузки, давление прессования 15 МПа. Обжиг проводился в лабораторной муфельной печи при температуре 1050°C.

Цветовая гамма обеих серий обожженных образцов с окрашивающими добавками и без них представлена на рис. 1, 2, результаты испытаний их физико-механических свойств – в табл. 2. Можно отметить, что введение добавок в обеих сериях изменяет структурную окраску керамического черепка, при этом в большинстве случаев их окрашивающее действие на образцы из техногенного сырья менее выражено. Красящие добавки MgO и CaCO₃ высветляют образцы из глинистого сырья (рис. 1, поз. 2, б) и практически не меняют окраски образцов на основе железорудных отходов (рис. 2, поз. 2, б), что объясняется избытком карбонатов в них и подтверждает высказанную нецелесообразность использования мела, известняка и других высококальциевых добавок. Красящие добавки Fe₂O₃, V₂O₅, NiCO₃,

15 МПа. Calcination was carried out in a laboratory muffle furnace at 1050°C.

The range of colors of both series of samples fired with coloring additives and without them is shown at Fig. 1–2, the results of their physical-mechanical properties test are shown in Table. 2. It is to be noted that introduction of additives in both series changes structural color of ceramic crock, at the same time, in the most cases their coloring effect at technogenic material samples is less expressed. Coloring additives of MgO and CaCO₃ lighten samples of raw clay (Fig. 1, pos. 2, б) and practically do not change the color of the samples made of iron ore wastes (Fig. 2, pos. 2, б), due to excess of carbonates in them that confirms assumed aimlessness of using chalk, limestone and other high calcium additives. Fe₂O₃, V₂O₅, NiCO₃, CuCO₃, and CoCl₂·6H₂O coloring agents color samples in various shades of dark colors from red-brown to black.

Calcium and nickel carbonates, magnesium oxide and cobalt hydroxide reduce strength characteristics (in 1,6–3,2 times) and increase water absorption of samples, which is

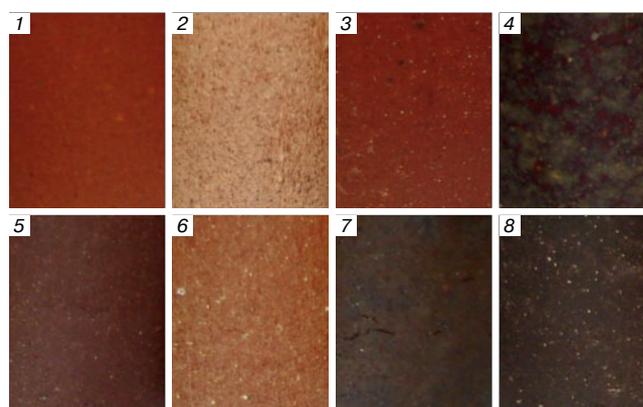


Рис. 1. Керамические образцы на основе новокузнецкого суглинка: 1 – без добавки; с добавкой 5 мас. % красящего компонента; 2 – MgO; 3 – Fe₂O₃; 4 – V₂O₅; 5 – NiCO₃; 6 – CaCO₃; 7 – CuCO₃; 8 – CoCl₂·6H₂O

Fig. 1. Ceramic samples made of Novokuznetsk loamy clay: 1 – without additive, and containing 5 wt. % of coloring component; 2 – MgO; 3 – Fe₂O₃; 4 – V₂O₅; 5 – NiCO₃; 6 – CaCO₃; 7 – CuCO₃; 8 – CoCl₂·6H₂O

CuCO_3 , и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ окрашивают образцы в различные оттенки темных тонов от красно-коричневого до черного цвета.

Карбонаты кальция и никеля, оксид магния и гидроксид кобальта снижают прочностные характеристики (в 1,6–3,2 раза) и повышают водопоглощение образцов, что объясняется разрыхлением черепка вследствие газовыделения при диссоциации карбонатов и отсутствием образования пиропластичной связки, запускающей механизм жидкофазного спекания при обжиге в указанном интервале температуры. Наоборот, введение добавок оксида ванадия и карбоната меди приводит к значительному повышению предела прочности при сжатии (в 3,4–7,7 раза) и резкому снижению водопоглощения образцов, что свидетельствует об изменении наряду с цветовой окраской флюсующих свойств системы при обжиге керамического черепка из отходов.

Наиболее выраженный эффект одновременно и окрашивающей и структурирующей добавки был получен при использовании пентавалентного оксида ванадия, выполняющего функцию плавня в силикатных стеклообразующих системах. Введение в состав шихты 5% V_2O_5 привело к окрашиванию образцов в черный цвет, интенсивному образованию пиропластичной фазы и спеканию черепка при обжиге, о чем свидетельствуют практически «клинкерные» характеристики керамики: прочность при сжатии составила 87–93 МПа; водопоглощение – 6,9–7,9%; огневая усадка – 6,6–7,5%.

В результате проведенных исследований разработана и запатентована сырьевая смесь для производства керамических изделий (патент № 2415103. Сырьевая смесь для изготовления керамических изделий. А.Ю. Столбоушкин, Г.И. Стороженко, Г.И. Бердов и др. Опубл. в БИ 2011, № 9), включающая отходы обогащения железных руд, глинистое сырье и оксид ванадия, позволяет значительно увеличить прочность при сжатии и повысить морозостойкость изделий стеновой и строительной керамики при снижении содержания природного глинистого сырья в смеси.

В России применение чистых оксидов для структурного окрашивания керамического черепка во многом сдерживается их высокой стоимостью, что значительно удорожает производство и снижает конкурентоспособность продукции. Одним из направлений решения этой проблемы может быть использование техногенных продуктов и отходов промышленности в технологии объемного окрашивания керамического кирпича.

На втором этапе были проведены исследования по влиянию отходов обогащения марганцевых и бокситовых руд на структурное окрашивание керамического

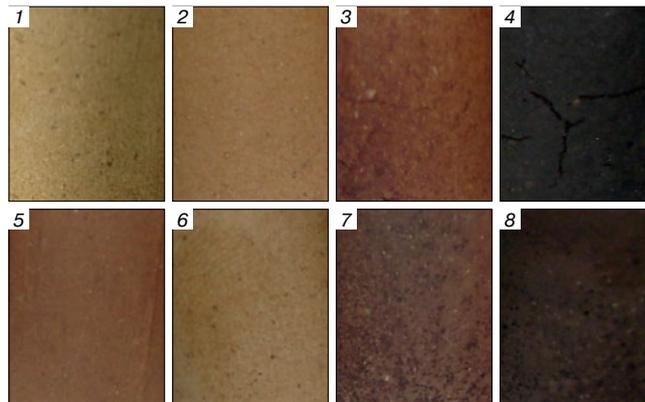


Рис. 2. Керамические образцы на основе шламистой части отходов обогащения железных руд: 1 – без добавки; с добавкой 5 мас. % красящего компонента: 2 – MgO ; 3 – Fe_2O_3 ; 4 – V_2O_5 ; 5 – NiCO_3 ; 6 – CaCO_3 ; 7 – CuCO_3 ; 8 – $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Fig. 2. Ceramic samples made of slimy part of iron ore enrichment wastes: 1 – without additive; and with the addition of 5 wt. % of coloring component: 2 – MgO ; 3 – Fe_2O_3 ; 4 – V_2O_5 ; 5 – NiCO_3 ; 6 – CaCO_3 ; 7 – CuCO_3 ; 8 – $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

explained by loosening of crock as a result of gas emission in carbonates dissociation and absence of pyroplastic bind triggering mechanism of liquid phase sintering during firing in given temperature range. On the contrary, implementation of vanadium oxide and copper carbonate leads to significant increase of compressive strength (in 3,4–7,7 times) and sharp decrease of water absorption of samples, that indicates change of fluxing properties of the system along with change in color during the firing of ceramic crock made of wastes.

The most strongly pronounced effect of both coloring and structuring additive was obtained using quinquevalent vanadium oxide, acting as fluxing agent in silicate glass-forming systems. Introduction of 5% V_2O_5 into the mixture resulted in coloring samples in black, intense formation of pyroplastic phase, and crock sintering during firing, which is testified by almost «clinker» characteristics of ceramics: compressive strength made up 87–93 МПа, water absorption – 6,9–7,9%, firing shrinkage – 6,6–7,5%.

Studies resulted in development and patenting of feed mixture for production of ceramics (Patent number 2415103. The raw material mixture for manufacturing of ceramic products. A.Yu. Stolboushkin, G.I. Storozhenko, G.I. Berdov and others. Published at BI in 2011, № 9 (in Russian)), which includes wastes of iron ore enrichment, clay material and vanadium oxide, it can significantly increase compressive strength and improve cold resisting properties of wall and building ceramic products and decrease content of natural clay in mixture.

Таблица 3
Table 3

Физико-механические свойства керамических образцов на основе новокузнецкого суглинка с окрашивающей добавкой из отходов обогащения марганцевых руд
Physical-mechanical properties of ceramic samples made of Novokuznetsk loamy clay with coloring additive of manganese ore enrichment wastes

№ п/п	Состав шихты, мас. % Mixture composition, wt., %	Средняя плотность, кг/м ³ Average density, kg/m ³	Прочность при сжатии, МПа Compressive strength, MPa	Водопоглощение, % Water absorption %	Водостойкость Water resistance	ККК CQC
1	Суглинок – 100 Loamy clay – 100	2040	45,9	5,4	0,87	22,5
2	Суглинок – 90, ОМП – 10 Loamy clay – 90, MOEW – 10	2055	39,9	6,6	0,72	19,4
3	Суглинок – 80, ОМП – 20 Loamy clay – 80, MOEW – 20	2065	35,7	6,4	0,66	17,3
4	Суглинок – 70, ОМП – 30 Loamy clay – 70, MOEW – 30	2061	33,1	7	0,65	16,1
5	Суглинок – 60, ОМП – 40 Loamy clay – 60, MOEW – 40	2054	32,6	7,9	0,46	15,9

**Таблица 4
Table 4**

**Физико-механические свойства керамических образцов на основе шламистой части отходов обогащения железных руд с окрашивающими добавками из отходов обогащения марганцевых и бокситовых руд
Physical-chemical properties of ceramic samples made of slimy iron ore wastes with coloring additives of manganese and bauxite ore enrichment wastes**

№ п/п	Состав шихты, мас. % Mixture composition, wt., %	Средняя плотность, кг/м ³ Average density, kg/m ³	Прочность при сжатии, МПа Compressive strength, MPa	Водопоглощение, % Water absorption %	Водостойкость Water resistance	ККК CQC
1	ОЖР – 65, суглинок – 35 IOW – 65, loamy clay – 35	1860	15,6	14,8	0,93	8,4
2	ОЖР – 65, суглинок – 30, ОМР – 5 IOW – 65, loamy clay – 30, MOEW – 5	1870	15,9	15,3	0,86	8,5
3	ОЖР – 60, суглинок – 30, ОМР – 10 IOW – 60, loamy clay – 30, MOEW – 10	1910	16,8	15,3	0,88	8,8
4	ОЖР – 60, суглинок – 20, ОМР – 20 IOW – 60, loamy clay – 20, MOEW – 20	1890	16,1	16,2	0,85	8,5
5	ОЖР – 60, суглинок – 20, ООБ – 20 IOW – 60, loamy clay – 20, BEW – 20	1870	15,4	13,2	0,89	8,2

черепка. Указанные отходы сушились при температуре 105°C, измельчались на лабораторной шаровой мельнице до удельной поверхности порядка 1500 см²/г и использовались в качестве окрашивающих добавок. Для получения сопоставимых результатов также были изготовлены керамические образцы-цилиндры на основе суглинка и ОЖР по параметрам и режимам, аналогичным первому этапу исследования.

На основе новокузнецкого суглинка были приготовлены две серии образцов: первая – с окрашивающей добавкой из отходов обогащения марганцевых руд в количестве 10, 20, 30, 40 мас. %; вторая – с добавкой из отходов обогащения бокситов в количестве 5, 10, 15, 20 мас. %. На основе шламистых железорудных отходов с добавками ОМР и ООБ также были изготовлены две серии образцов. Цветовая окраска, составы керамической шихты и результаты испытаний физико-механических свойств керамических образцов представлены на рис. 3 и в табл. 3–4.

Отходы марганцевых руд окрашивают керамические образцы из суглинка в красно-коричневые цвета, от светлых до темных тонов в зависимости от процентного содержания красящей добавки (рис. 3, а, поз. 1–3). Проведенные испытания показали, что увеличение их количества в шихте снижает прочность образцов (рис. 4), поэтому оптимальное содержание ОМР, обеспечивающее выраженный красящий эффект, должно составлять 10–20 мас. %. Напротив, отходы обогащения бокситов приводят к высветлению глиняного черепка при обжиге до ярко-оранжевого цвета (рис. 3, а, поз. 4).

Изменение объемной окраски керамических образцов на основе шламистых железорудных отходов при добавке ОМР менее выражено, как и в случае с использованием чистых оксидов. После обжига образцы имеют окраску от светло- до темно-серого цвета в зависимости от количества добавки (рис. 3, б, поз. 5–7). Отходы обогащения бокситов окрашивают керамический черепок в розовато-красный цвет (рис. 3, б, поз. 8). Исследование физико-механических свойств керамических образцов на основе шламистых железорудных отходов показало, что введение в шихту ОМР и ООБ в количестве до 20 мас. % включительно практически не влияет на их прочностные характеристики.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

– традиционные добавки, используемые для объемного окрашивания кирпича из природного глинистого сырья, в большинстве своем непригодны при производстве стеновой керамики на основе промышленных отходов;

In Russia use of pure oxides for structural coloring of ceramic crock is still limited by their high costs, which significantly increases cost of production and reduce competitiveness of products. One of direction of solving this problem would be use of technogenic products and industrial wastes in ceramic brick bulk coloring technology.

At the second stage studies of influence of manganese and bauxite ores enrichment wastes on structural coloring of the ceramic crock have been conducted. Wastes indicated above were dried at 105°C, crushed in laboratory ball mill to specific surface of about 1500 cm²/g and used as coloring agents. To obtain comparable results cylindrical ceramic samples made of loam and IOW were also made using parameters and modes similar to the first stage of the study.

Using Novokuznetsk loam two sets of samples were prepared: the first – with the addition of coloring additive of manganese ores enrichment waists in amount of 10, 20, 30, 40% by weight, the second – with the addition of bauxite enrichment wastes in amount of 5, 10, 15, 20% by weight. Using slimy iron ore wastes with the addition of MOEW and BEW two series of samples were also prepared. The colors, compositions of ceramic mixture and test results of physical-me-

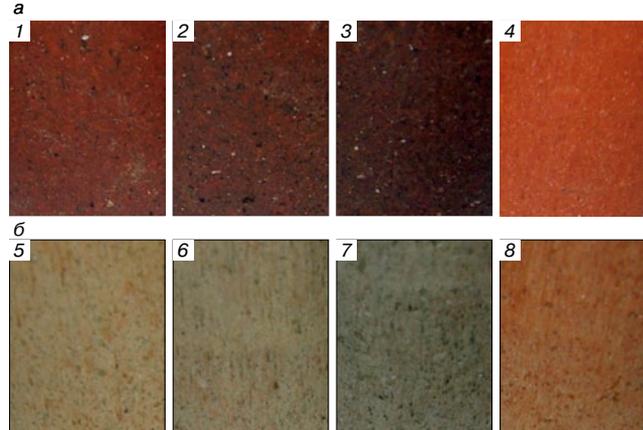


Рис. 3. Керамические образцы на основе новокузнецкого суглинка (а) и шламистых железорудных отходов (б) с добавкой: 1, 2, 3 – отходов обогащения марганцевых руд соответственно в количестве 10, 20, 40 мас. %; 4 – отходов обогащения бокситовых руд – 20 мас. %; 5, 6, 7 – отходов обогащения марганцевых руд соответственно 5, 10, 20 мас. %; 8 – отходов обогащения бокситовых руд – 20 мас. %

Fig. 3. Ceramic samples made of Novokuznetsk loamy clay (a) and slimy part of iron ore enrichment wastes (b) with additives: 1, 2, 3 – manganese ore enrichment wastes in amount of respectively 10, 20, 40 wt. %, 4 – bauxite ore enrichment wastes in amount of 20 wt. %, 5, 6, 7 – manganese ore enrichment wastes in amount of respectively 5, 10, 20 wt. %, 8 – bauxite ore enrichment wastes in amount of 20 wt. %

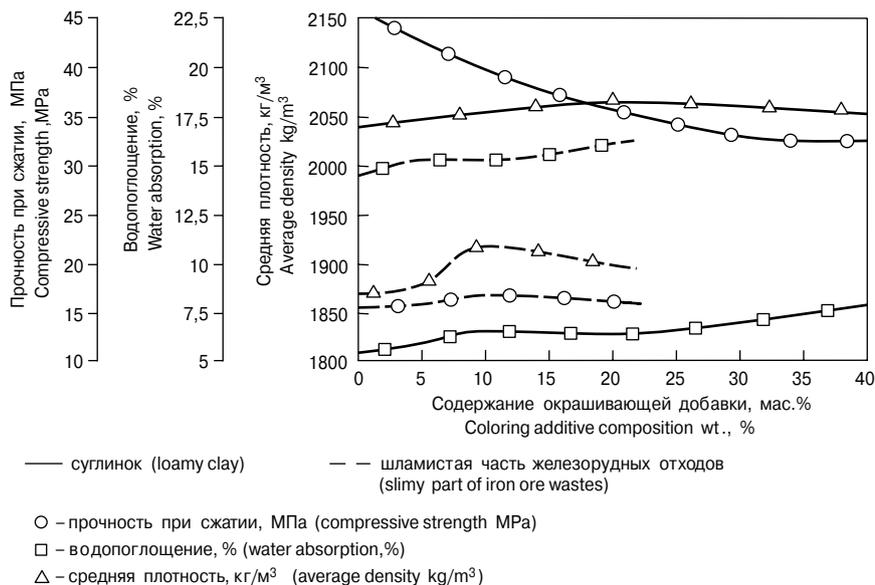


Рис. 4. Зависимость физико-механических свойств керамических образцов на основе новокузнецкого суглинка и шламистой части отходов обогащения железных руд от количества окрашивающей добавки отходов обогащения марганцевых руд

Fig. 4. Dependence of physical-mechanical properties of ceramic samples made of Novokuznetsk loamy clay and slimy waste of iron ore enrichment of the amount of coloring additives produced from manganese ore enrichment wastes

– использование кальцийсодержащих добавок для улучшения декоративных свойств керамических изделий на основе техногенного сырья, имеющего избыток карбонатов, приводит к ухудшению их физико-механических свойств;

– в производстве стеновой керамики на основе непластичного, неспекающегося техногенного и природного закарбонизированного сырья целесообразно использовать окрашивающие добавки с высоким содержанием Fe_2O_3 , MnO_2 и Al_2O_3 ;

– добавка в состав шихты из неспекающихся шламистых железорудных отходов V_2O_5 в количестве до 5% приводит к интенсивному окрашиванию образцов в коричнево-черные цвета, образованию пиропластичной фазы и спеканию черепка с водопоглощением 7–8% и прочностью при сжатии более 85 МПа;

– добавка отходов обогащения марганцевых и бокситовых руд в количестве 10–20 мас. % приводит к улучшению декоративных свойств без снижения прочности материала и может использоваться для объемного окрашивания керамических изделий из природного глинистого или техногенного сырья.

Ключевые слова: керамический кирпич, техногенное сырье, объемное окрашивание, красящие добавки.

Список литературы

- Жиронкин П.В., Геращенко В.Н., Гринфельд Г.И. История и перспективы промышленности керамических строительных материалов в России // Строительные материалы. 2012. № 4. С. 13–18.
- Алперович И.А., Смирнов А.В. Лицевой керамический кирпич объемного окрашивания в современной архитектуре // Строительные материалы. 1990. № 12. С. 4–6.
- Столбоушкин А.Ю., Сайбулатов С.Ж., Стороженко Г.И. Технологическая оценка шламистой части отходов обогащения железных руд АОАФ как сырья для промышленности керамических строительных материалов // Комплексное использование минерального сырья. 1992. № 10. С. 67–72.

chanical properties of the ceramic samples are shown at Fig. 3 and in Tabl. 3–4.

Manganese ore wastes color ceramic samples made of loam in red-brown from light to dark tones, depending on the percentage of coloring additive (Fig. 3, a, pos. 1–3). The tests showed that increase in their quantity in mixture reduces strength of samples (Fig. 4), that is why optimal content of MOW, providing distinct coloring effect should be 10–20 wt. %. On the contrary, bauxite enrichment wastes lead to lightening of clay crock during firing up to bright orange (Fig. 3, a, pos. 4).

Changing the bulk color of ceramic samples made of slimy iron ore wastes with addition of MOW is less obvious, as in case of using pure oxides. After firing, the samples are colored from light to dark gray, depending on the amount of additive (Fig. 3, b, pos. 1–3). Bauxite enrichment wastes color ceramic crock in pinky-red (Fig. 3, b, pos. 8). Study of physical-mechanical properties of ceramic sample made of slimy iron ore wastes showed that introduction of MOW and BEW into mixture up to 20 wt. %, inclusively have virtually no

effect on their strength properties.

According to the study results, the following conclusions may be made:

– conventional additives used for brick bulk coloring made of natural clay material are mostly not suitable for manufacturing of wall ceramics made of industrial wastes;

– using calcium containing additives to improve decorative properties of ceramic products made of technogenic materials, with excess of carbonates leads to deterioration of their physical-mechanical properties;

– in manufacturing of wall ceramics made of non-plastics, nonbanking technogenic and natural high carbonated materials, it is reasonable to use color additives with high content of Fe_2O_3 , MnO_2 и Al_2O_3 ;

– addition of V_2O_5 in amount up to 5% to the mixture of non-baking slimy iron ore wastes leads to intense coloring of samples in brown-black colors, forming of pyroplastic phase, sintering of the crock with water absorption of 7–8% and compressive strength greater than 85 МПа;

– addition of manganese and bauxite ore enrichment wastes in amount of 10–20 wt. % leads to improvement of decorative properties without reduction of the strength of material and can be used for bulk coloring of the ceramic products made of natural clay or technogenic materials.

Keywords: ceramic brick, technogenic material, bulk coloring, coloring additives.

References

- Zhironkin P.V., Gerashchenko V.N. The history and prospects of ceramic building materials industry in Russia // Construction materials. 2012. Vol. 4. P. 13–18 (in Russian).
- Alperovitch I.A., Smirnov A.V. Facing ceramic brick of bulk coloring in modern architecture // Construction materials. 1990. Vol. 12. P. 4–6 (in Russian).
- Stolboushkin A.Yu., Saybulatov S.Zh., Storozhenko G.I. Technological assessment of slimy iron ore waists of concentration agglomeration plant as raw material for ceramic building materials industry // Integrated use of mineral resources. 1992. Vol. 10. P. 67–72 (In Russian).