

УДК 667.6

## ГАЛЬВАНІЧНІ ВІДХОДИ ПРОМИСЛОВОСТІ ЯК БАРВНИКИ В КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛАХ

Марія Масляничук<sup>1</sup>,  
Наталія Дорогань<sup>2</sup>, к. т. н.,  
Юлія Мірошніченко<sup>1</sup>, к. т. н., доц.,  
Лев Черняк<sup>2</sup>, д. т. н., проф.,  
Олег Шнирук<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Політехнічний ліцей НТУУ «КПІ»

<sup>2</sup> КПІ ім. Ігоря Сікорського

**Анотація.** Основою даного пошукового ініціативного дослідження стало вивчення результативності застосування відходів гальванічного виробництва машинобудівних підприємств України як барвників, що забезпечують декоративні властивості будівельних матеріалів та архітектурну виразність споруд.

**Ключові слова:** пігмент, барвник, гальваношлами, відходи, гіпс, лак, колір.

**Abstract.** The basis of this exploratory initiative study was the study of the effectiveness of the use of electroplating wastes of machine-building enterprises of Ukraine as dyes that provide decorative properties of building materials and architectural expressiveness of buildings.

**Key words:** pigment, dye, galvanic sludge, waste, gypsum, varnish, color.

**Вступ.** В Україні є велика кількість заводів машинобудування, побічними продуктами роботи яких є гальванічні відходи. На даний час розроблені технології їх нейтралізації та використання переробленого шламу при виробництві асфальту, бетону, керамзиту, тощо. У даній науковій роботі пропонується використання гальваношламів з великим вмістом барвних оксидів як пігмента в композиційних системах; досліджується ефективність використання гальванічних відходів як барвників. Встановлено, що забарвлення композиційних систем на основі мінерального (гіпсу) та полімерного (лаку) в'язучих за допомогою перероблених гальванічних відходів

є результативним, адже при невеликій концентрації (до 25 %) отримано достатньо яскраві та приємні відтінки; виявлені ущільнюючі функції гальваношламу [1–3].

### Експериментальна частина

#### *Відомості про використані в експерименті гальваношлами*

Як можливі техногенні барвники використали гальванічний шлам двох гальванічних підприємств України: Хмельницької (А) та Полтавської (В) областей (рис. 1).



А

В

**Рисунок 1** – Відходи гальванічного виробництва

Досліджувані відходи відрізняються за генезисом (відмінностями гальванічних виробництв), кольором, ступенем дисперсності та хімічним складом.

Однакова ступінь дисперсності проб відходів перед виготовлення досліджуваних зразків забезпечувалась розтиранням та просівом через сито 10 000 отв/см<sup>2</sup>.

Надалі компоненти згідно складу дозували по масі та змішували для гомогенізації.

Для визначення хімічного складу проб гальванічних відходів застосовували рентгенофлуоресцентний аналіз (РФА, ХКГ).

Метод РФА заснований на зборі та аналізі спектру, який виникає при опроміненні досліджуваного матеріалу рентгєнівським випромінюванням.

За даними рентгєнофлуоресцентного аналізу хімічний склад проби А гальванічних відходів характеризується переважною

кількістю сполук міді (89,51 %), суттєвою кількістю діоксиду силіцію, домішками фосфору, кальцію та заліза (табл. 1).

**Таблиця 1** – Хімічний склад гальванічних відходів

| Код проби | Вміст оксидів, %  |                   |      |                                |                                |                                |       |
|-----------|-------------------|-------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|
|           | SiO <sub>2</sub>  | CuCl <sub>2</sub> | CuO  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   |
| A         | 8,50              | 46,81             | 42,7 | —                              | 0,30                           | 0,02                           | 0,46  |
| B         | 2,60              | —                 | 2,37 | 4,22                           | 22,58                          | 1,72                           | 50,42 |
|           | CaSO <sub>4</sub> | MgO               | ZnO  | CdO                            | SnO <sub>2</sub>               | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  |       |
| A         | —                 | —                 | —    | —                              | 0,21                           | 0,89                           |       |
| B         | 3,24              | 6,82              | 3,64 | 0,66                           | 0,22                           | 1,10                           |       |

Хімічний склад відходів проби B відзначається переважною кількістю оксидів кальцію та заліза (73 %), суттєвою кількістю оксидів магнію, хрому, цинку, кремнію, міді, домішками оксидів нікелю, фосфору та кадмію.

#### **Експеримент на основі полімерного в'язучого**

Як мінеральне в'язуче використовували будівельний гіпс марки Г-5, що широко використовується в будівельному комплексі України [4]. Склади дослідних сумішей на основі гіпсу характеризувались варіюванням вмісту гальванічних відходів в інтервалі 5–25 мас. % для проби A (табл. 2) та 5-15 мас. % для проби B (табл. 3).

**Таблиця 2** – Склади дослідних сумішей на основі гіпсу

| Код проби | Вміст компонентів, мас. % |           |
|-----------|---------------------------|-----------|
|           | гіпс Г-5                  | барвник А |
| m         | 100                       | —         |
| m1        | 95                        | 5         |
| m2        | 90                        | 10        |
| m3        | 85                        | 15        |
| m4        | 75                        | 25        |

Методика виготовлення зразків в даній роботі відповідала основам технологічного процесу, що є системою

взаємопов'язаних дій з моменту отримання вихідних даних до досягнення потрібного результату.

**Таблиця 3** – Склади дослідних сумішей на основі гіпсу

| Код проби | Вміст компонентів, мас. % |           |
|-----------|---------------------------|-----------|
|           | гіпс Г-5                  | барвник B |
| m         | 100                       | -         |
| m5        | 95                        | 5         |
| m6        | 85                        | 15        |

При виготовленні гіпсового тіста, що отримується шляхом змішування гіпсу і води до нормальної густини, проводили додаткову операцію, задана кількість техногенного пігменту змішувалась з водою, а потім цим розчином зачиняли гіпс. Це сприяло гомогенному розподілу пігменту в дослідній суміші.

Внутрішню поверхню форм для зразків-балочок злегка протирали мастилом і готове тісто вкладали до них. Заповнені форми струшували 5 разів, а залишки гіпсового тіста знімали ножом. Через 45 хв зразки обережно розформовували і через 2 год оцінювали досягнутий декоративний ефект.

Очевидно, що при введенні досліджуваних гальванічних відходів у гіпсову суміш досягається забарвлення зразків виробів. При цьому ступінь ефекту залежить від різновиду відходів та їх концентрації. Так, при застосуванні техногенного пігменту проби A в інтервалі його концентрації 525 % кольорова гама зразків змінюється від блідо салатного до світло зеленого тону (рис. 2).

Цьому ефекту відповідають оптичні характеристики поверхні зразків виробів: із збільшенням ступеню забарвлення коефіцієнт відбиття світла зменшується від 0,40 до 0,25 проти 0,75 для зразків без пігменту (рис. 3).

При використанні техногенного пігменту проби B в інтервалі його концентрації 5–15 % кольорова гама зразків змінюється від блідо бежевого до світло помаранчевого тону (рис. 4).

Цьому ефекту відповідають оптичні характеристики поверхні зразків виробів: із збільшенням ступеню забарвлення коефіцієнт

відбиття світла зменшується від 0,65 до 0,50 проти 0,75 для зразків без пігменту (рис. 5).

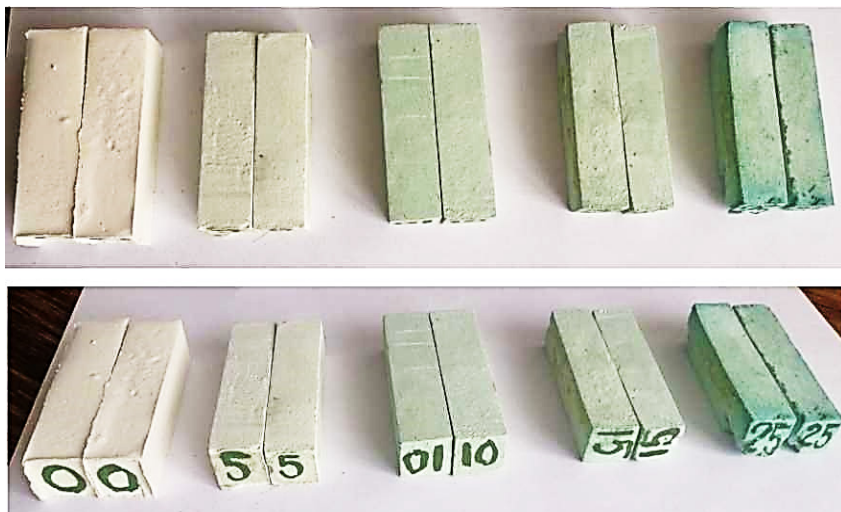


Рисунок 2 – Кольорова гама зразків гіпсу з барвником А

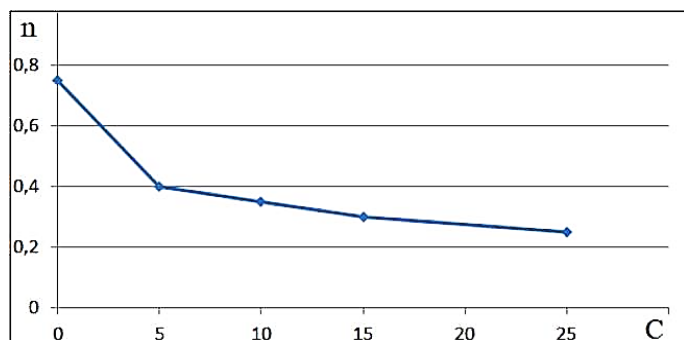


Рисунок 3 – Залежність коефіцієнту відбиття світла від концентрації техногенного барвника А

Отже, оптимальна концентрація пігменту А з гіпсом 5–25 %, ми отримуємо спектр від салатового до світло зеленого,

а пігменту В з цим самим в'язучим до 15 % для отримання гамми від бежевого до світло помаранчевого кольорів. При більшій концентрації робота з матеріалом неможлива, адже гіпс занадто швидко твердіє.



Рисунок 4 – Кольорова гама зразків гіпсу з барвником В

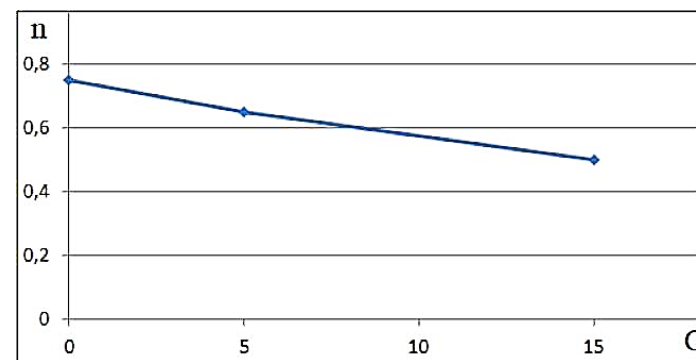


Рисунок 5 – Залежність коефіцієнту відбиття світла від концентрації техногенного барвника В

### Експеримент на основі полімерного в'язучого

Як полімерні в'язучі застосовували безкольорові водно-дисперсні лаки на основі акрилу марок Novoset 3340 та TRIORA wood, що використовуються в Україні. Склади дослідного покриття на основі лаку [5] характеризувались варіюванням вмісту гальванічних відходів в інтервалі 2–20 мас. % (табл. 4–6).

Таблиця 4 – Склади дослідного покриття на основі лаку

| Код проби | Вміст компонентів, мас. % |           |
|-----------|---------------------------|-----------|
|           | Novoset 3340              | барвник А |
| 1р        | 98                        | 2         |
| 2Р        | 90                        | 10        |
| 3Р        | 80                        | 20        |

Таблиця 5 – Склади дослідного покриття на основі лаку

| Код проби | Вміст компонентів, мас. % |           |
|-----------|---------------------------|-----------|
|           | TRIORA wood               | барвник А |
| р         | 100                       | —         |
| Р1        | 98                        | 2         |
| Р2        | 90                        | 10        |
| Р3        | 80                        | 20        |

Таблиця 6 – Склади дослідного покриття на основі лаку

| Код проби | Вміст компонентів, мас. % |           |
|-----------|---------------------------|-----------|
|           | TRIORA wood               | Барвник В |
| Р         | 100                       | -         |
| р4        | 98                        | 2         |
| Р5        | 90                        | 10        |
| р6        | 80                        | 20        |

Підготовка зразків дослідного покриття включала дозування компонентів по масі, змішування та гомогенізацію, нанесення пензлем на поверхню, термічну обробку за температури 110 °С протягом 15 хв.

Встановлено, що аналогічно до зразків гіпсу, при введенні досліджуваних гальванічних відходів в лак досягається

забарвлення зразків покриття. При цьому ступінь ефекту залежить від різновиду лаку, відходів та їх концентрації. Так, при застосуванні техногенного пігменту проби А в інтервалі його концентрації 2–20 % кольорова гама зразків покриття на основі лаку Novoset 3340 змінюється від світло бірюзового до темно бірюзового тону (рис. 6).

При застосуванні техногенного пігменту проби А в інтервалі його концентрації 2–20 % кольорова гама зразків покриття на основі лазури TRIORA wood змінюється від світло бірюзового до бірюзового тону (рис. 7).

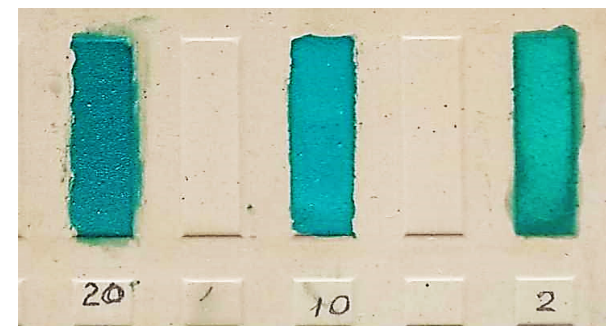


Рисунок 6 – Кольорова гама зразків на основі лаку Novoset 3340 з барвником А

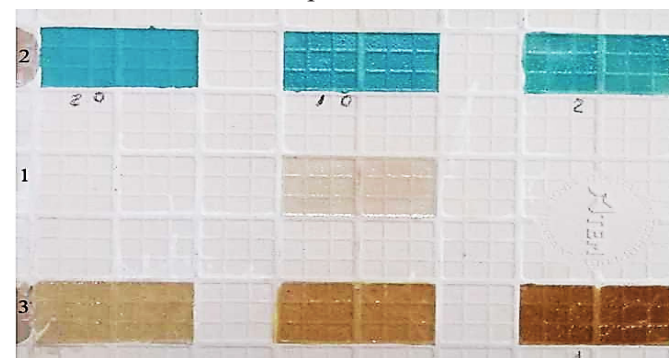


Рисунок 7 – Кольорова гама зразків на основі лазури TRIORA wood (1) та з барвниками А (2) і В (3)



При застосуванні техногенного пігменту проби В в інтервалі його концентрації 2–20 % кольорова гама зразків покриття на основі лаку TRIORA wood змінюється від світло бежевого до помаранчевого тону.

Отже, оптимальна концентрація і пігменту А, і пігменту В з полімерним в'язучим до 20 %, в результаті отримуємо яскраві кольори, також варто зазначити, що чим більша концентрація пігменту, тим менша прозорість. При більшій концентрації робота з матеріалом неможлива, бо він втрачає свої властивості і стає розсипчастим.

### ВИСНОВКИ

Експериментально доведено, що утилізація гальванічних відходів як барвників у хімічній технології будівельних композиційних матеріалів сприятиме комплексному вирішенню задач підвищення ефективності виробництва, ресурсозбереження, екології та буде достатньо доступною за ціною. Саме ж використання кольорових будівельних матеріалів є значним фактором привабливості та виразності споруд різного призначення.

### Список літератури

1. Сухі гіпсові і фосфогіпсові суміші із застосуванням ефективних модифікаторів. *Строительные материалы и изделия*. 2012. № 6. С. 20–23.
2. Пашенко Т. М., Світла З. І. Будівельне матеріалознавство : навчальний посібник. Київ : Аграрна освіта, 2009. 434 с.
3. Лакофарбові матеріали. *Термінологічний словник-довідник з будівництва та архітектури* / Р. А. Шмиг, В. М. Боярчук, І. М. Добрянський, В. М. Барабаш ; за заг. ред. Р. А. Шмига. Львів, 2010. С. 116.
4. Визір В. О., Громовий І. В. Кольорова та металізована кераміка. Київ : Будівельник, 1973. 88 с.
5. Інтернет-журнал про покриття “GidpoKraske” рубрика про лаки. URL: <https://gidpokraske.ru/laki/vidy-lakov>

УДК 666.94

## ВПЛИВ КРИСТАЛІЧНОЇ МОДИФІКАЦІЇ СЗА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛІНКЕРУ НА РУХОМІСТЬ БЕТОННОЇ СУМІШІ

Анастасія Белоград

КПІ ім. Ігоря Сікорського

**Анотація.** Портландцементний клінкер містить кубічну та орторомбічну форми алюмінату кальцію, окремо або в комбінації, де моноклінної модифікації не спостерігається.

Було проведено дослідження утворення різних поліморфних модифікацій трикальцієвого алюмінату  $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$ , присутніх у портландцементному клінкері, виробленого з різною кількістю оксиду натрію та калію у співвідношенні з оксидом сульфуру (IV) в сировинній суміші та їх впливу на реологічну поведінку цементів, що містять  $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$  кубічної та/або орторомбічної модифікації, у бетоні.

**Ключові слова:** портландцементний клінкер, трикальцієвий алюмінат, кубічна модифікація, орторомбічна модифікація, портландцемент, реологія цементу.

**Abstract.** Portland cement clinker contains cubic and orthorhombic forms of calcium aluminate, alone or in combination, where monoclinic modification is not observed.

The formation of various polymorphic modifications of tricalcium aluminate  $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$  present in Portland cement clinker produced with different amounts of sodium and potassium oxides in relation to sulfur (IV) oxide in the raw mix and their influence on the rheological behavior of cements in concrete containing cubic or/and orthorhombic modification  $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$  was studied.

**Key words:** portland cement clinker, tricalcium aluminate, cubic modification, orthorhombic modification, portland cement, cement rheology.

Кристалічна структура  $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$  в портландцементному клінкері в основному визначається включенням лужних оксидів:  $\text{K}_2\text{O}$  та  $\text{Na}_2\text{O}$  та їх співвідношенням до оксиду сульфуру (IV), а також є функцією швидкості охолодження клінкеру, обидві дії спільно впливають на зміни реакційної здатності клінкерів, і як наслідок, мають вплив на реологію бетонних сумішей.