

# THE COLOURING OF CLAY BODY WITH INDUSTRIAL WASTE MATERIALS

R. Šiaučiūnas & V. Valančienė

To cite this article: R. Šiaučiūnas & V. Valančienė (2001) THE COLOURING OF CLAY BODY WITH INDUSTRIAL WASTE MATERIALS, *Statyba*, 7:6, 453-461, DOI: [10.1080/13921525.2001.10531772](https://doi.org/10.1080/13921525.2001.10531772)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/13921525.2001.10531772>



Published online: 30 Jul 2012.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 99

---

## KERAMINĖS ŠUKĖS TŪRINIS DAŽYMAS PRAMONĖS ATLIEKOMIS

R. Šiaučiūnas, V. Valančienė

*Kauno technologijos universitetas*

### 1. Įvadas

AB „Palemono keramika“ iš Kertupio karjero molio gamina labai įvairią produkciją, taip pat ir čerpes bei apdailos plytas. Deja, molyje yra per maža  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ir per daug smulkiadispersių karbonatų, todėl keraminės šukės spalva – šviesiai raudona. Dažnai ši spalva Lietuvos vartotojams (ypač restauratoriams) yra nepriimtina.

Suintensyvinti keraminės šukės spalvą galima į formavimo masę įmaišant įvairių pigmentų, kuriuose vyrauja geležies oksidai [1]. Deja, jie yra brangūs. Net nedidelis jų kiekis (1–4% nuo sausų medžiagų masės) labai padidina statybinės keramikos gaminių kainą ir dažnai jie nebegali konkuruoti rinkoje. Dėl šios priežasties daugelyje pasaulio šalių keramines plytas bandoma dažyti pramoninėmis atliekomis ir kitomis pigiomis technogeninėmis žaliavomis, kurių sudėtyje yra dažančių oksidų.

Autoriai [2] pasiūlė technologiją, kaip iš galvaninio šlamo pagaminti pigius, keraminę šukę dažančius pigmentus. Jie susidaro 1100–1400°C temperatūroje reaguojant keraminėse atliekose esantiems Fe, Cr, Zn, Co oksidams su mineralizatoriais ir ugniai atspariu molium. Priklausomai nuo mišinio sudėties, degimo režimo ir temperatūros gaunamų pigmentų spalvinė gama yra labai plati: oranžinė, tamsiai raudona, ruda, vyšninė, pilka, juoda, netgi žalia.

Kituose darbuose [3, 4] keramines plytas siūloma dažyti mangano rūda (joje yra apie 72% pirolizito  $\text{MnO}_2$ ) arba mangano koncentratu (apie 35%  $\text{MnO}_2$ ). Šie priedai keraminę šukę nudažo gražia ruda spalva, kurios intensyvumą galima keisti pridėdant skirtingą jų kiekį. Padidėja plytų stipris gniuždant, tačiau kartais, nukrypus nuo optimalaus degimo režimo, gaminių paviršiuje susidaro baltos sulfatų dėmės.

Keraminę šukę galima dažyti ir odos pramonės nutekamųjų vandenų dumbliu [5, 6]. Jame esantis  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  priklausomai nuo pridėdama dumblo kiekio keramines plytas nudažo nuo šviesiai rudos iki tamsiai rudos ir netgi žalios spalvos. Tiesa, primaišant daugiau kaip 10% šių atliekų, pradeda mažėti gaminių stiprumas.

Lietuvos pramonės ir vandenvos įmonėse taip pat susidaro įvairių atliekų, kuriose yra daug dažančių oksidų. Šio darbo tikslas – ištirti gamybos atliekų tinkamumą tūriniam keraminės šukės dažymui (pakeisti statybinių keraminių plytų bei čerpių šviesiai rausvą spalvą sodriomis – raudona, ruda ar net žalia spalvomis), nustatyti šukės su numatomais naudoti priedais fizikines ir mechanines savybes.

### 2. Naudotos medžiagos

AB „Palemono keramika“ Kertupio karjero molis buvo išdžiovintas 105–110°C temperatūroje ir porcelianiniame malūne sumaltas iki mažesnių kaip 1 mm dydžio grūdelių (jo vidutinė cheminė sudėtis pateikta 1 lentelėje).

Dukstynos karjero (Ukmergės r.) molis buvo paruoštas analogiškai (jo cheminė sudėtis pateikta 1 lentelėje). Naudoto molio savybės: plastiškumo skaičius – 9,91; linijinis džiūstamas susitraukimas – 4,92%, o degant 0,5 h 1000°C temperatūroje – 0,34%; atsparumas ugniai – 1320°C, stambiagrūdžių intarpų (didesnių už 0,5 mm) kiekis – 1,098%, tarp jų stambesnių kaip 1 mm – 0,353%, o stambesnių kaip 2 mm – 0,045%. Molio granulimetrinė sudėtis pateikta 2 lentelėje.

Technogeninės žaliavos ir atliekos, kuriomis buvo dažyta keraminė šukė:

– Geležies ir chromo katalizatorius (markė CTK-2), naudojamas AB „Achema“. Jo savybės: tankis – 1700 kg/m<sup>3</sup>, mechaninis stipris – 2,5 MPa. Geležies ma-

1 lentelė. Kertupio ir Dukstynos karjerų molijų cheminė sudėtis, masės %

Table 1. Chemical composition of Kertupis and Dukstyna clay beds, wt %

Molis	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Kaitmenys
Kertupio	47,06	15,98	0,51	5,29	9,31	4,75	3,55	1,16	0,21	12,18
Dukstynos	59,0–70,3	16,0–19,0		6,1–8,2	2,3–2,4	0,8–1,5	2,0–2,6	0,3–0,4	–	5,5–8,0

2 lentelė. Kertupio ir Dukstynos karjerų molijų granulimetrinė sudėtis, masės %

Table 2. Granulation composition of Kertupis and Dukstyna clay beds, wt %

Dalelių skersmuo, mm	Dalelių kiekis, %		Frakcijų matmenys, mm	Frakcijų kiekis, %	
	Kertupio molyje	Dukstynos molyje		Kertupio molyje	Dukstynos molyje
> 0,063	3,64	16,42			
0,063–0,01	12,75	34,82	0,063–0,01	12,75	34,82
< 0,01	83,61	48,76	0,01–0,005	11,63	0,98
< 0,005	71,97	47,78	0,005–0,001	20,29	20,16
< 0,001	51,68	27,62	< 0,001	51,68	27,62

3 lentelė. AB „Vilkas“ technologinių nutekamųjų vandenų dumblo sudėtis ir sausų miltelių cheminė sudėtis, masės %

Table 3. Elemental and chemical compositions of JSC "Vilkas" waste water sludge, wt %

Elementinė dumblo sudėtis, %	anglis	siera	vandenilis	deguonis	azotas	pelenai	vanduo	
		18,7	0,1	2,6	10,3	1,1	10,2	57,0
Cheminė dumblo sudėtis, %								
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiO <sub>2</sub>	CuO	ZnO	PbO <sub>2</sub>	kaitmenys
38,07	6,69	7,4	1,75	0,57	0,19	1,44	0,15	43,74

sės dalis, perskaičius į Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, – ne mažiau kaip 85%, chromo masės dalis, perskaičius į Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, – ne mažiau kaip 6,5%, mangano masės dalis, perskaičius į MnO<sub>2</sub>, – 1%, sieros masės dalis, perskaičius į SO<sub>3</sub>, – ne daugiau 0,3% nuo katalizatoriaus masės. Katalizatorius buvo sausai sumaltas porcelianiniame rutuliniame malūne, gauti milteliai persijoti per 0,2 mm dydžio akelių sieta. Jų savitasis paviršius – 460 m<sup>2</sup>/kg.

Rentgenografinės analizės metodu nustatyta, kad geležingą komponentą sudaro magnetito Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (tarplokštuminiai atstumai d = 0,297; 0,210 nm) ir hematito Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d = 0,365; 0,269; 0,251; 0,220 nm) mišinys (1 pav., 2). Atspindžio 0,334 nm nepavyko priskirti jokiam junginiui, todėl tikėtina, kad katalizatorius yra užterštas nežymiu smėlio dulkių kiekiu (0,334 nm – pagrindinis kvarco tarplokštuminis atstumas).

– Kauno AB „Vilkas“ technologinių nutekamųjų vandenų dumblas. Jo sudėtis: vilna – 17,1–29,0%; žemė – 14,5–30,8%; riebalai – 3,8–4,0%; detergentai – 1,5–2,0%; vanduo – 45–60%. Elementinė sudėtis pateikta 3 lentelėje. Šios atliekos 105–110°C temperatūroje buvo išdžiovintos iki pastovios masės ir paruoštos analogiškai kaip ir geležies ir chromo katalizatorius CTK-2. Jų savitasis paviršius – 1471 m<sup>2</sup>/kg.

– Alytaus UAB „Dzūkijos vandenys“ nutekamųjų vandenų dumblas, susidarantis geriamojo vandens paruošimo metu, ir Panevėžio AB „Metalistas“ technologinių nutekamųjų vandenų dumblas. Jie buvo paruošti analogiškai, kaip ir AB „Vilkas“ dumblas. Pirmojo savitasis paviršius – 943 m<sup>2</sup>/kg, antrojo – 1162 m<sup>2</sup>/kg.

– Techninis hausmanitas Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Papildomai neruoštas. Jo savitasis paviršius – 480 m<sup>2</sup>/kg. Rentgenog-

4 lentelė. Raudono ir geltono pigmentų pagrindinės savybės

Table 4. Basic properties of red and yellow pigments

Pigmentas	Savitasis paviršius, m <sup>2</sup> /kg	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kiekis, %	Netirpaus HCl likučio kiekis, %	Vandens ištraukos pH	Kaitmenys, %
Raudonas	1876	≥ 93,5	≤ 0,6	5–8	1,5
Geltonas	2041	≥ 84,0	≤ 0,8	4–7	1,5

rafinės analizės metodu priemaišų nenustatyta – visi tarplokštuminiai atstumai priskiriami Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (d = 0,492; 0,308; 0,287; 0,275; 0,247; 0,235 nm) (1 pav., 3).

– Piritro degenos, naudojamos AB „Akmenės cementas“. Savitasis paviršius – 486 m<sup>2</sup>/kg. Jų cheminė sudėtis – SiO<sub>2</sub> – 21,0%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 9,67%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 68,63%; CaO – 0,540%; MgO – 0,87%; SO<sub>3</sub> – 1,82%. Jų mineralinėje sudėtyje vyrauja hematitas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d = 0,758; 0,269; 0,251; 0,219 nm) su divandenio gipso CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (d = 0,756; 0,427; 0,305 nm) ir kvarco (d = 0,334 nm) priemaišomis (1 pav., 4).

– Krokas, naudojamas DKAB „Jiesia“. Savitasis paviršius – 310 m<sup>2</sup>/kg. Rentgenografiškai identifikuotas vienintelis junginys – hematitas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d = 0,485; 0,297; 0,253; 0,210 nm) (1 pav., 5).

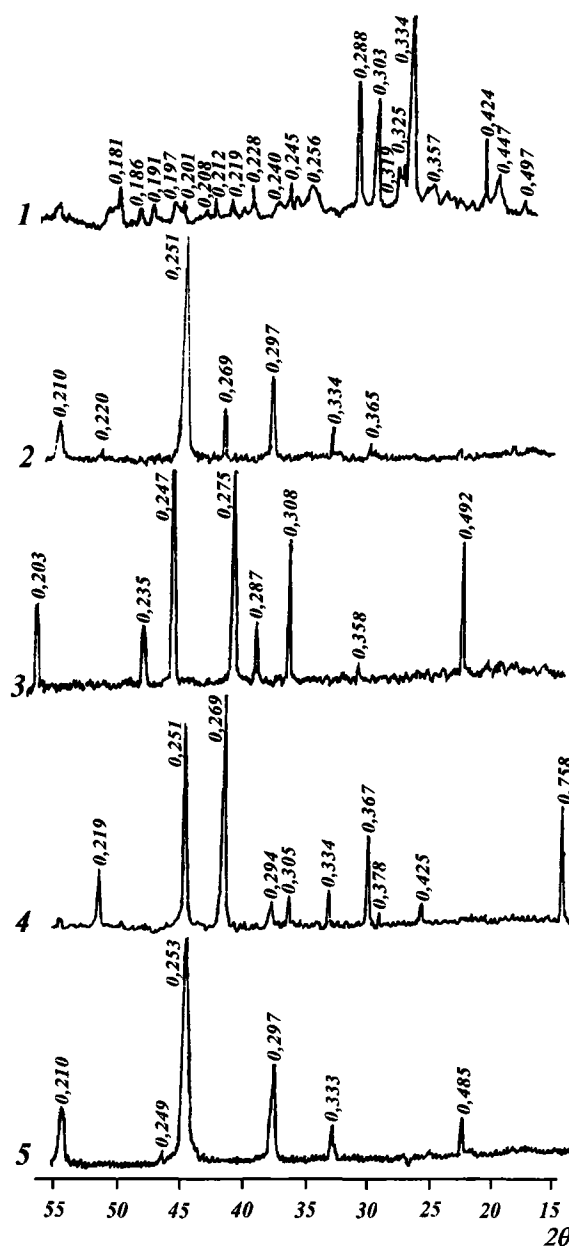
– Raudonos ir geltonos spalvos geležingi pramoniniai pigmentai, pagaminti Sumsko chemijos gamykloje (pagrindinės savybės pateiktos 4 lentelėje).

### 3. Bandinių paruošimas ir tyrimų metodika

Nustatant priedų įtaką keraminės šukės spalvai, sausi molio milteliai buvo sumaišyti su 1; 3; 5; 7 ir 10% sausų priedų. Atsverti reikiami molio bei priedų kiekiai buvo supilti į sandarius plastmasinius indus, į juos pridėta po 5–6 porcelianinius malimo kūnus (maišymo kokybei užtikrinti). Indai dedami ant 30 aps/min greičiu besisukančių volų, maišymo trukmė – 1 h. Mišiniai buvo užmaišyti vandeniui, paruošiant 20–22% drėgno plastiška formavimo masę. Iš jos suformuotos 60×30×10 mm dydžio plokštelės ir 180×40×24 mm dydžio bandiniai (jų fizikinėms mechaninėms savybėms nustatyti).

Suformuoti bandiniai parą buvo laikomi kambario temperatūroje, tada 24 h džiovinti 105–110°C temperatūroje.

Bandiniai degti laboratorinėje krosnelėje CHOJI-1,6, 2,51/11-U3 su automatiniu termoregulatoriumi TTI 204, užtikrinančiu ne didesnę kaip ±3°C temperatūros perkritį.



1 pav. Naudotų medžiagų rentgenogramos: 1 – Kertupio karjero molis; 2 – geležies ir chromo katalizatorius CTK-2; 3 – techninis hausmanitas; 4 – piritro degenos; 5 – krokas

Fig 1. X-ray patterns of used materials: 1 – clay from Kertupis bed; 2 – ferrum-chromium catalyst CTK-2; 3 – technical hausmannite; 4 – burnt pyrite; 5 – crocus

Degimo režimas: iki 120°C temperatūra keliama 200 °C/h greičiu, joje bandiniai išlaikomi 20 min., tada 500 °C/h greičiu temperatūra keliama iki 1025°C, kuriuo jie išlaikomi 30 min. Išdegti bandiniai iki kambario temperatūros atvėsinti natūraliai auštant krosniai.

Molio cheminė sudėtis nustatyta cheminės ir instrumentinės analizės metodais:

– SiO<sub>2</sub>, CaO, MgO, SO<sub>3</sub> kiekiai, kaitmenys – klasikiniiais cheminės analizės metodais [7];

– Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kiekiai nustatyti firmos „Zeiss Jena“ AASIN modelio atominiu adsorbiciniu spektrofotometru adsorbicijos metodu;

– Na<sub>2</sub>O ir K<sub>2</sub>O kiekiai nustatyti tuo pačiu spektrofotometru emisijos metodu.

Molio granulimetrinė sudėtis, stambiagrūdžių (taip pat ir karbonatinių) intarpų kiekis, plastiškumas, formavimo drėgnis, džiūstamasis ir degamasis susitraukimai, atsparumas ugniai, sukepimas ir kritinis drėgnis nustatyti taikant keraminių molio savybių nustatymo metodus [8].

Rentgenografinė analizė atlikta difraktometru DRON-2. Tyrimo parametrai: goniometro sukimosi greitis – 1 °/min, jonizuojančioji spinduliuotė, Cu (1 pav. 1) arba Fe anodas (1 pav. 2–5), dvigubas kampas 2θ, tirta intervalu nuo 3 iki 30°.

Šiluminio plėtimosi koeficientas α nustatytas kvarciniu dilatometru „Feutron“. Temperatūros kėlimo greitis – 4°C/min, didinimas – 200 kartų, atmosfera krosnyje – oras, tirta temperatūrų intervalu nuo 20°C iki 1000°C.

Termografiniai tyrimai atlikti „Paulig-Paulig-Erdey“ derivatografu 3434-C. Temperatūros kėlimo greitis – 10°C/min, atmosfera krosnyje – oras, etaloninė medžiaga – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tirta temperatūrų intervalu nuo 20°C iki 1000°C.

Bandinių stipris lenkiant nustatytas presu 2001 P-0,5, o stipris gniuždant – presu YM-5A.

Miltelių savitasis paviršius nustatytas Blaino metodu.

#### 4. Rezultatai ir jų aptarimas

Darbo pradžioje buvo detalai ištirtos Kertupio karjero molio savybės. Jo cheminė sudėtis (1 lentelė) yra artima daugelio Lietuvos molių sudėčiai, nors ir ne identiška. Molyje yra daug SiO<sub>2</sub>, taip pat ir laisvojo kvarcinio smėlio pavidalu (1 pav., 1, tarplokštuminiai atstu-

mai d = 0,424; 0,334; 0,245 nm). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kiekis jame yra per mažas, pagal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> sumą jis priskiriamas pusiau rūgšties moliams. Pagal dažančių oksidų (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>) kiekį priskiriamas 4-ajai grupei, t. y. su dideliu dažančių oksidų kiekiu. Tačiau, palyginti su kitais Lietuvos moliais, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kiekis yra 2–3% mažesnis. Be to, Kertupio molyje yra daug CaCO<sub>3</sub>. Didžioji jo dalis yra kalcito ir dolomito pavidalo, nes molyje nustatyta 4,89% CO<sub>2</sub>. Įvertinant tai, kad stambesnių kaip 0,5 mm karbonatinių intarpų kiekis neviršija 0,02%, galima teigti, kad karbonatai yra smulkiadispersiai, tolygiai pasiskirstę visoje molio masėje. Toks CaCO<sub>3</sub> degimo metu aktyviai reaguoja su Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sudarydamas bespalvius junginius – kalcio feritus ir kalcioferosilikatus. Esant mažam geležies kiekiui (~5,5%), keraminė šukė visuomet būna šviesiai raudona, o šiuo atveju ją dar pašviesina smulkiadispersiai karbonatai.

SO<sub>3</sub> kiekis nėra didelis. Tai rodo, kad Kertupio molyje yra nedaug gipso ar piritu, iš kurių ant gaminių paviršiaus džiovinimo bei degimo metu gali difunduoti tirpūs sulfatai, sudarydami baltas apnašas.

Kertupio karjero molis yra hidrožerutinis, nes pagrindinis molingas jo komponentas – ilitas (1 pav., 1, d = 0,497; 0,447; 0,256 nm). Kitų molio mineralų – montmorilonito ir kaolinito pastebimos tik priemaišos. Iš neplastikų priemaišų randame kvarcą, kalcitą, dolomitą, feldšpatus (d = 0,325; 0,319 nm).

Terminės analizės duomenys sutampa su daugelio Lietuvos molynų duomenimis. Tačiau išsiskiria DTA kreivėje užfiksuotas egzoterminis efektas 900°C temperatūroje, nesant masės nuostolių. Gryname hidrožerutyje 905°C temperatūroje suardoma kristalinė gardelė ir DTA kreivėje pastebimas nežymus endoterminis efektas. Šiame molyje šis efektas yra dengiamas stipresnių egzoterminių procesų, priskiriamų susidariusio aktyviojo CaO reakcijoms su molio mineralais ir naujų junginių kristalizacijai.

Kertupio karjero molio granulimetrinė sudėtis pateikta 2 lentelėje, o kitos pagrindinės keraminės savybės – 5 lentelėje.

Pagal savo cheminę, mineraloginę sudėtį ir keramines savybes Kertupio karjero molis puikiai tinka tiek apdailos keramikai, tiek ir plonasieniams gaminiams gaminti. Tačiau norėtusi atkreipti dėmesį į jo sukepimą, kuris panašus į visų karbonatingų molių sukepimą. Netgi jį išdegus 1050°C temperatūroje, vandens įmirkis yra

5 lentelė. Pagrindinės Kertupio molio keraminės savybės

Table 5. Basic ceramic properties of Kertupis clay

Rodiklis	Rodiklio dydis
Plastiškumo skaičius	15,33
Stambesnių kaip 0,5 mm tarpų kiekis, %	0,056
Stambesnių kaip 0,5 mm karbonatinių tarpų kiekis, %	0,019
Formavimo drėgnis, %	25,91
Džiovinimo jautrumo koeficientas $K_{min}$	2,19
Kritinis drėgnis, %	14,2
Linijinis susitraukimas: džiūstant, %	8,35
degant 0,5 h 1000°C temperatūroje, %	1,05
Molio sukepimas, nusakytas vandens įmirkiu, %: degant 1050°C temperatūroje	14,36
1075°C temperatūroje	7,85
1100°C temperatūroje	0,38
Šiluminio plėtimosi koeficientas temperatūrų intervalu 20–800°C	$10,12 \cdot 10^{-6}$
Stipris, MPa: lenkiant	13,55
gniuždant	29,84

didesnis kaip 14%. Toliau keliant temperatūrą, jis staiga pradeda mažėti ir, esant 1100°C, sudaro tik 0,38. Tai reiškia, kad molio sukepimo intervalas yra labai siauras – tik 20–30°C. Molio deformacijos pradžios temperatūra tik šiek tiek viršija 1100°C, nors dėl turimų techninių galimybių jos tiksliai nustatyti nepavyko. Iš tokio molio sudėtinga gaminti gaminius su mažu vandens įmirkiu – tam reikalinga krosnis su tiksliai reguliuojama temperatūra visu jos skerspjūviu.

Tūriniu būdu šukė buvo dažyta šiomis medžiagomis: 1) Dukstynos moliu; 2) geležies ir chromo katalizatoriumi CTK-2; 3) Alytaus UAB „Dzūkijos vandenys“ nutekamųjų vandenių dumbliu; 4) Kauno AB „Vilkas“ technologinių nutekamųjų vandenių dumbliu; 5) Panevėžio AB „Metalistas“ technologinių nutekamųjų vandenių dumbliu; 6) techniniu hausmanitu; 7) piritu degenomis; 8) kroku; 9) raudonu ir geltonu pigmentais bei įvairiais šių medžiagų mišiniais. Mišinių sudėtys, gauti atspalviai ir pastebėti trūkumai pateikti 6 lentelėje.

Jau 20% Ukmergės r. Dukstynos karjero molis keraminę šukę nudažo sodria raudona spalva. Šį molį, kaip dažantį priedą, patartina naudoti masę ruošiant šlikeriniu būdu arba sausai malant (molyje yra karbonatinių tarpų). Vienintelė problema – vežimo išlaidos.

AB „Achema“ naudojamas geležies ir chromo ka-

talizatorius dažo pakankamai gražia raudonai ruda spalva, bet bandinių paviršiuje susidaro šiek tiek baltų druskų dėmių. Galima jį naudoti kaip priedą plastiškai masei, prieš tai šlapiai sumalus. Rekomenduojamas šlapiasis malimas ir filtravimas, nes su filtratu būtų pašalintos tirpios druskos. Medžiaga malama nesunkiai, filtruojama taip pat gerai, nes joje nėra koloidinių dalelių.

Alytaus UAB „Dzūkijos vandenys“ nutekamųjų vandenių dumbblas nėra intensyvus dažantis priedas, todėl jo reikia ne mažiau kaip 7–10%. Jis nerekomenduojamas plastiškai tešlai, nes dumblą filtracijos būdu labai sunku nusausti. Galima jo pridėti į šlikerį arba juo užmaišyti sausus miltelius.

Kauno AB „Vilkas“  $Cr^{+3}$  jonų turintis dumbblas raudonai šukei suteikia rudą atspalvį, tačiau blyškios, „murzinos“ spalvos. Vargu ar tikslinga jį naudoti, tuo labiau, kad degant jaučiamas stiprus organinių medžiagų kvapas.

Panevėžio AB „Metalistas“ technologinių nutekamųjų vandenių dumbblas dažo neintensyviai, taigi nenaudojamas.

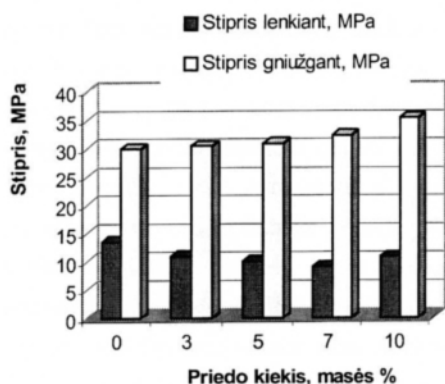
Hausmanitas  $Mn_3O_4$  tinka norint išgauti rudą spalvą. Piritu degenos nenaudojamos, nes dėl jose esančio didelio sulfatų kiekio visas bandinių paviršius padengiamas baltu druskų sluoksniu.

Krokas patamsina šukės spalvą, tačiau jis yra kietas, malimo procesas yra labai ilgas.

Raudonas ir geltonas pigmentai dažo sodria raudona spalva. Pagrindinė problema – kaina. Siekiant sumažinti gaminių savikainą, galima nedidelį šių pigmentų kiekį (0,5–1%) maišyti su kitais dažančiais priedais – „Achemos“ katalizatoriumi ir „Alytaus vandenvalos“ dumbliu.

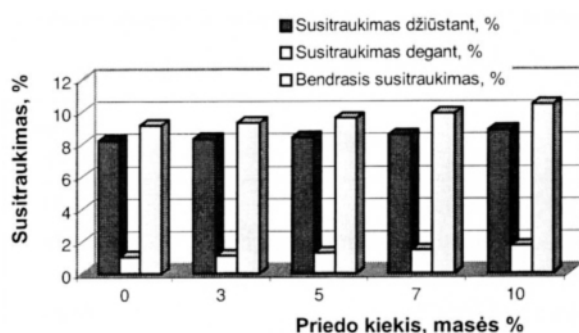
Didesni Alytaus UAB „Dzūkijos vandenys“ nutekamųjų vandenių dumblo kiekiai keraminę šukę iš Kertupio molio nudažo intensyvia, gražia raudona spalva, jame nėra tirpių sulfatų, todėl gaminių paviršiuje nesusidaro baltos dėmės. Dėl šių priežasčių jis gali būti naudojamas tūriniam čerpių ir apdailos plytų dažymui. Siekiant nustatyti šio dumblo įtaką keraminės šukės savybėms, buvo pagaminti bandiniai su 3; 5; 7; ir 10% šio priedo kiekiu (skaičiuojant sausomis medžiagomis) ir nustatyti jų fizikiniai mechaniniai rodikliai. Gauti rezultatai pateikti 7 lentelėje ir 2, 3 paveiksluose.

Didinant dumblo kiekį iki 7%, bandinių stipris lenkiant tolygiai mažėja, toliau šiek tiek didėja. Stipris



2 pav. Alytaus AB „Dzūkijos vandenys“ nutekamųjų vandenų dumblo kiekio įtaka bandinių stipriui lenkiant ir gniuždant

Fig 2. The influence of the amount of the JSC “Dzūkijos vandenys” waste water sludge on the compressive and bending strength of the samples



3 pav. Alytaus AB „Dzūkijos vandenys“ nutekamųjų vandenų dumblo kiekio įtaka bandinių susitraukimui

Fig 3. The influence of the amount of the JSC “Dzūkijos vandenys” waste water sludge on the shrinkage of the samples

6 lentelė. Keraminių mišinių sudėtys ir dažytos keraminės šukės atspalviai

Table 6. Composition of the ceramic mixtures and tints of the coloured ceramics body

Priedas	Priedo kiekis, %	Spalva	Pastabos
Dukstynos karjero molis	20 30, 40 50	graži raudona šiek tiek tamsesnė raudona tamsiai raudona	didinant priedo kiekį, spalvos intensyvumas didėja
AB „Achemos“ geležies ir chromo katalizatorius, A	1 3, 5, 7, 10	šviesiai raudona raudona su rudu atspalviu	didinant priedo kiekį, spalva kinta nežymiai; paviršiuje išsiplauna šiek tiek druskų
Alytaus UAB „Dzūkijos vandenys“ katalizuojamųjų vandenų dumblas, V	1, 3 5 7, 10	šviesi raudona raudonesnė raudona	efektas akivaizdus, kai priedo pridėta 7–10%; neišsiplauna tirpios druskos
AB „Vilkas“ nutekamųjų vandenų dumblas, turintis Cr <sup>3+</sup> , Cr	3 5 7 10	raudona su rudu atspalviu raudonai ruda neryški ruda blanki ruda	spalvos „murzinos“
Panevėžio AB „Metalistas“ nutekamųjų vandenų dumblas	3, 5, 7, 10	šviesiai raudona	spalvos intensyvumui turi menką įtaką
Hausmanitas Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , M	1 3, 5, 7 10	šviesiai ruda ruda tamsiai ruda	spalvos intensyvumas tolygiai didėja, didinant priedo kiekį
Pirito degenos, P	1, 3, 5 7, 10	šviesiai raudona raudona	spalvos intensyvumas, didinant priedo kiekį, didėja nežymiai; visas paviršius padengtas baltu druskų sluoksniu
Krokas, K	3 5, 7, 10	raudona su rudu atspalviu raudonai ruda	visiškai nėra druskų dėmių
Raudonas pigmentas, R	1 3 5, 7	šviesiai raudona raudona intensyvi raudona	dažo gražiai raudona spalva, nėra druskų dėmių
Geltonas pigmentas	1, 3 5 7	šviesi raudona raudona intensyvi raudona	dažo analogiškai kaip raudonas pigmentas, tik reikia šiek tiek didesnio pigmento kiekio
7% A + 3% V		intensyvi raudonai ruda	pastebimos baltos druskų nuosėdos
5% Cr + 0,5% M 7% Cr + 1% M		blyški ruda blyški ruda	spalvos „murzinos“
5% Cr + 0,5% R 7% Cr + 1% R		raudonai ruda raudonai ruda	
0,5% R + 5% K		sodri rudai raudona	
0,5% R + 5% V 0,5% R + 5% A		intensyvi raudona tamsiai raudona, į rudumą	visiškai nėra druskų dėmių
5% P + 3% R		sodri raudona	pastebimos baltos druskų nuosėdos

7 lentelė. Bandinių iš Kertupio molio su įvairiais Alytaus AB „Dzūkijos vandenys“ nutekamųjų vandenų dumblo priedo kiekiais fizikinės mechaninės savybės

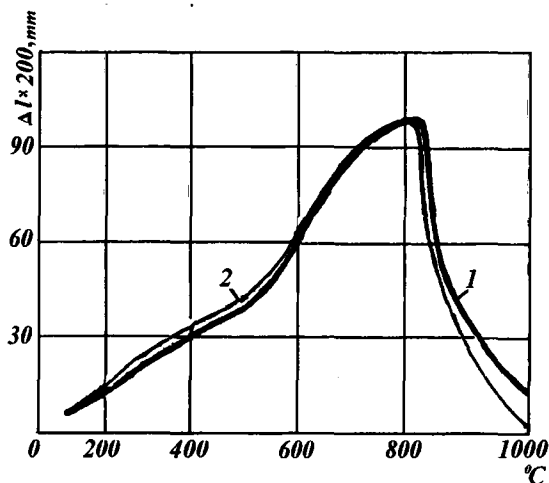
Table 7. Physical and mechanical properties of the samples from Kertupis clay with various amounts of waste water sludge of JSC “Dzūkijos vandenys”

Rodiklis	Dumblo priedo kiekis, %				
	0	3	5	7	10
Stipris lenkiant, MPa	13,55	10,91	10,02	9,08	10,81
Stipris gniuždant, MPa	29,84	30,41	30,84	32,25	35,35
Džiūstamasis susitraukimas, %	8,19	8,29	8,40	8,54	8,84
Degamasis susitraukimas, %	1,03	1,10	1,27	1,43	1,69
Bendras susitraukimas, %	9,13	9,30	9,57	9,87	10,42
Tankis, kg/m <sup>3</sup>	1724,5	1675,4	1656,9	1645,5	1607,2
Vandens įmirkis, %	15,64	15,70	15,84	15,88	16,09

8 lentelė. Įvairiose temperatūrose degtų bandinių iš Kertupio molio ir jo mišinio su 7% Alytaus UAB „Dzūkijos vandenys“ dumblo priedu vandens įmirkis, masės %

Table 8. Soaking of the natural Kertupis clay samples and the clay with 7% waste water sludge of JSC “Dzūkijos vandenys” fired at different temperatures, wt %

Sudėtis	Bandinių vandens įmirkis, %, esant jų degimo temperatūroms, °C						
	950	975	1000	1025	1050	1075	1100
Kertupio molis	18,13	17,51	16,67	15,83	14,36	7,85	0,38
Molis su 7% dumblo priedu	18,28	17,94	17,57	16,72	15,67	7,98	0,30



4 pav. Kertupio molio (1) ir jo mišinio su 7% Alytaus UAB „Dzūkijos vandenys“ dumblo priedu (2) dilatometrinės kreivės

Fig 4. Dilatometric properties of the Kertupis clay and its mixtures with 7% of waste water sludge of JSC Dzūkijos vandenys

gniuždant, priešingai, visą laiką didėja. Tai gali būti susiję su tuo, kad, įmaišant molingų komponentų, keraminės šukės susidarymo reakcijos prasideda žemesnėje temperatūroje ir sukepimo procesas paspartėja.

Tiek linijinis džiūstamasis susitraukimas, tiek ir degamasis, įmaišant daugiau dumblo, šiek tiek padidėja. Pirmasis greičiausiai dėl to, kad pašalinamas dumblo koloidinių dalelių adsorbuotas vanduo, o antrasis – kad, skylant dumblo komponentams, pašalinamos lakiosios medžagos.

Tačiau, netgi pridėjus 10% priedo, bendras susitraukimas padidėja nežymiai – maždaug 1%.

Su lakiųjų medžiagų išsiskyrimu degimo metu yra susijęs ir tolygus tankio mažėjimas, didinant priedo kiekį. Kadangi dumblo komponentams skylant didėja poringumas, tai didėja ir išdegtos šukės vandens įmirkis.

Tačiau šis augimas nežymus, nes lakiųjų medžiagų išsiskyrimo sukeltą poringumo didėjimą iš dalies kompensuoja didesnis bandinių džiūstamasis susitraukimas.

Lyginant gryno Kertupio molio ir su 7% dumblo priedu sukepimą, žymesnių pakitimų taip pat nepastebėta (duomenys pateikti 8 ir 9 lentelėse bei 4 paveiksle).



**9 lentelė.** Kertupio molio ir jo mišinio su 7% Alytaus UAB „Dzūkijos vandenys“ dumblo priedu šiluminis plėtimasis ir šiluminio plėtimosi koeficientai

**Table 9.** Heat expansion and the coefficient of heat expansion of the natural Kertupis clay and the clay with 7% waste water sludge of JSC “Dzūkijos vandenys”

Molis	Temperatūrų intervalas	20–100	20–200	20–300	20–400	20–500	20–600	20–700	20–800
Kertupio molis	$\Delta l$ , mm	0,028	0,0064	0,112	0,150	0,209	0,305	0,432	0,492
	$\Delta l$ , %	0,043	0,098	0,171	0,228	0,314	0,464	0,658	0,749
	$\alpha \cdot 10^6$	5,87	6,0	6,56	6,64	7,09	8,54	10,22	10,12
Su 7% dumblo priedu	$\Delta l$ , mm	0,029	0,072	0,123	0,171	0,220	0,313	0,441	0,496
	$\Delta l$ , %	0,043	0,109	0,184	0,256	0,330	0,469	0,661	0,743
	$\alpha \cdot 10^6$	5,97	6,62	7,13	7,27	7,41	8,60	10,26	10,06

Bandinių su 7% dumblo priedu vandens įmirkis iki 1050°C temperatūros yra 0,5–1% didesnis, o nuo 1075°C temperatūros jie praktiškai vienodi.

Šiluminio plėtimosi kreivės yra labai artimos, tik keraminės šukės iš gryno molio susidarymo reakcijos prasideda 830°C temperatūroje, o su 7% dumblo priedu – 820°C temperatūroje. Šiluminio plėtimosi koeficientas  $\alpha$  iki 500°C temperatūros bandinių su priedu yra šiek tiek didesnis, negu be priedo, o virš šios temperatūros jie sutampa. Tai rodo, kad primaišant šio priedo, keraminės šukės degimo metu neprasidės nepageidaujami procesai.

## 5. Išvados

1. Lietuvos pramonės ir vandenvilos įmonėse susidarančias atliekas, kurių sudėtyje yra dažančių oksidų, galima naudoti keraminės šukės iš Kertupio karjero molio tūriniam dažymui.

2. Formavimo masę ruošiant šlikeriniu arba sausuoju būdu, jos tūriniam dažymui rekomenduojama naudoti ne mažiau kaip 7% (skaičiuojant sausomis medžiagomis) Alytaus UAB „Dzūkijos vandenys“ nutekamųjų vandenų dumblo.

3. Į Kertupio karjero molį primaišant iki 10% Alytaus UAB „Dzūkijos vandenys“ kanalizuojamų vandenų dumblo, keraminės šukės savybės kinta nežymiai: maždaug 100 kg/m<sup>3</sup> sumažėja tankis, 1% padidėja bendrasis susitraukimas, tačiau apie 15% padidėja bandinių stipris gniuždant.

4. Formavimo masę ruošiant plastišku būdu, jos tūriniam dažymui rekomenduojama naudoti geležies ir chromo katalizatorių CTK-2, prieš tai jį šlapiai sumalus, nufiltravus ir išdžiovinus.

5. Kertupio karjero molį sodria raudona spalva taip

pat galima nudažyti pridodant apie 30% Dukstynos molio arba 3–5% raudono pigmento, siekiant nudažyti ruda spalva, į formavimo masę reikia įmaišyti 3–5% techninio hausmanito.

## Literatūra

1. S. Reed James. Principles of ceramics processing / James S. New York: John Wiley and Sons, 1995.
2. Б. И. Муспенко, И. И. Ставницер, М. В. Шабанов. Утилизация отходов гальванических производств в керамические пигменты // Строительные материалы и конструкции, 1994, № 1, с. 30–32.
3. И. А. Альперович, Г. И. Божьева, В. А. Крюков. Внедрение технологии производства лицевого кирпича объемного окрашивания // Строительные материалы, 1993, № 1, с. 2–4.
4. И. А. Альперович. Новое в технологии лицевого керамического кирпича объемного окрашивания // Строительные материалы, 1993, № 7, с. 5–9.
5. С. А. Комиссаров, Т. М. Корчуганова, А. В. Беляков. Строительные материалы с использованием отходов кожевенного производства // Стекло и керамика, 1994, № 1, с. 20–21.
6. И. А. Копышева, Б. Я. Брэг. Актуальные проблемы химии и биологии Европ. севера России. Вып. 1. Сыктывкар, 1993, с. 32–35.
7. TS 5970087–06–94. Keraminių gaminių molis.
8. N. Mandeikytė, R. Šiaučiūnas. Keraminės technologijos laboratoriniai darbai. Kaunas: Technologija, 1997. 99 p.

Įteikta 2001 02 25

## THE COLOURING OF CLAY BODY WITH INDUSTRIAL WASTE MATERIALS

R. Šiaučiūnas, V. Valančienė

### Summary

Different products are produced by JSC “Palemono keramika” including brick and tile using Kertupis clay. This clay contains very small amounts of iron (III) oxide and a lot

of fine break-up carbonates. Therefore the colour of clay body is lightly red. Often this colour does not satisfy the customers, especially restorers.

The clay body colour improved by introducing various pigments in which the colouring oxides of Fe, Cr, Mn, Co predominate. Unfortunately, these oxides are very expensive and their use increases the production costs.

The aim of this work was the investigation of possibilities to apply waste materials for colouring a clay body and to study physical and mechanical properties of the clay samples coloured by waste materials.

It was established that for clay mass prepared by pouring dross or dry method the best colouring effect is reached introducing ca 7% of waste water sludge of JSC "Dzūkijos vandenys". Such amounts of colouring materials only slightly change the properties of the ceramic samples. The density decreases by ca 100 kg/m<sup>3</sup>, the general shrinkage increases by 1% and the compressive strength by 15%.

When the clay mass is prepared by a plastic paste method it is recommended to use a catalyst of iron-chromium CTK-2. Before use the catalyst must be ground in wet, filtrated and dried out.

The Kertupis clay can be coloured in rich red colour by adding 30% of Dukstyna clay or 3–5% of the red pigment. The brown colour of the Kertupis clay can be obtained by introducing 3–5% of the technical MnO<sub>2</sub>.

.....  
**Raimundas ŠIAUČIŪNAS.** Doctor, Associate Professor. Dept of Silicate Technology. Kaunas University of Technology (KTU). Radvilėnų pl. 19, LT-3028 Kaunas, Lithuania.

A graduate of Kaunas Polytechnic Institute (presently KTU, 1983). Doctor (technical sciences, 1989). Author and co-author of 48 scientific articles and 2 study guides. Research interests: properties of silicate binding and ceramic materials.

.....  
**Virginija VALANČIENĖ.** Engineer. Dept of Silicate Technology. Kaunas University of Technology. Radvilėnų pl. 19, LT-3028 Kaunas, Lithuania. E-mail: virginija.valanciene@ctf.ktu.lt

A graduate of Kaunas Polytechnic Institute (presently KTU, 1981). Co-author of 1 scientific article. Research interests: properties of ceramic materials.