**УДК 691: 666.291**

# ЗАБАРВЛЕННЯ КЕРАМІЧНОЇ ГЛАЗУРІ КОМПОНЕНТАМИ МЕТАЛОВМІСНИХ ВІДХОДІВ

КОРЧУГАНОВА О. М. *к.т.н., доцент*

кафедра загальної та фізичної хімії Східноукраїнського національного університету ім. Володимира Даля (93400, м.Сєвєродонецьк Луганської області, пр. Центральний, 59а. Тел/факс: (06452) 40342, olena.korch@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-6858-9857

**Анотація.** ***Метою*** роботи було з'ясування можливості використання металовмісних відходів в якості пігментів керамічної глазурі. В статті наведені результати досліджень забарвлюючих властивостей металовмісних відходів виробництва в процесі виготовлення керамічної глазурі для облицювальної плитки. ***Методики досліджень.*** Для досліджень використовувалися відпрацьовані каталізатори аміачного виробництва – низькотемпературної та середньотемпературної конверсії оксиду вуглецю та алюмонікелевий каталізатор конверсії метану та осади гідроксокарбонатів металів, які були одержані з відпрацьованих електролітів та стічних вод. Наведені відомості про хімічний та фазовий склад відходів виробництва за результатами рентгенофазового та диференційно-термічного аналізу. З використанням наданих відходів було виготовлено зразки керамічної глазурованої плитки. Відходи подрібнювалися та додавалися до складу керамічної глазурі, глазуроване покриття наносилось шляхом пульверизації, керамічні зразки проходили термообробку в умовах ідентичних виробничим. Температура випалу складала 900-1200 °С. Контролювалось забарвлення та якість створеної глазурованої поверхні згідно діючих стандартів. ***Результати.*** Встановлено, всі апробовані відходи здатні створювати забарвлення керамічної глазурі: відпрацьований каталізатор середньотемпературної конверсії оксиду вуглецю – коричневе, відпрацьований каталізатор низькотемпературної конверсії оксиду вуглецю – синьо-зелене, каталізатор конверсії метану – сіре та сіро-коричневе, гідроксокарбонати кадмію та цинку – біле, гідроксокарбонати нікелю – сіре, суміш гідроксокарбонатів – сіро-блакитне. ***Наукова новизна.*** Використання не всіх відходів дозволяє створювати якісну поверхню. Наявність у відпрацьованому каталізаторі низькотемпературної конверсії метану оксиду одновалентної міді призводить до скипання глазурі. Також суміш гідроксокарбонатів, яка містить карбонат кальцію, що розкладається за температури, близької до температури випалу керамічної плитки і викликає надмірне газоутворення, також призводить до пошкодження поверхні. Рекомендовано використовувати означені відходи, попередньо їх прожарюючи за температур, які забезпечать перетворення сполук в двовалентні оксиди металів, або утворення сполук шпінельної структури. ***Практична значимість***. Використання металовмісних відходів дозволить створювати економічні та якісні пігменти для керамічної глазурі.

*Ключові слова:* керамічна облицювальна плитка, глазур, відходи хімічного виробництва, основні карбонати металів

# ОКРАШИВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКОЙ ГЛАЗУРИ КОМПОНЕНТАМИ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

КОРЧУГАНОВА Е. Н., *к.т.н., доцент*

кафедра общей и физической химии Восточноукраинского национального университета им. Владимира Даля (93400, г. Северодонецк Луганской области, пр. Центральный, 59а. Тел / факс: (06452) 40342, olena.korch@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-6858-9857

**Аннотация.** ***Целью*** работы было выяснение возможности использования металлосодержащих отходов в качестве пигментов для керамической глазури. В статье приведены результаты исследований красящих свойств металлосодержащих производственных отходов в процессе изготовления керамической глазури для облицовочной плитки. ***Методики исследований.*** Для исследований использовались отработанные катализаторы аммиачного производства - низкотемпературной и среднетемпературные конверсии оксида углерода и алюмоникелевий катализатор конверсии метана, а также осадки гидроксокарбонатов металлов, которые были получены из отработанных электролитов и сточных вод. Приведены сведения о химическом и фазовом составе отходов производства по результатам рентгенофазового и дифференциально-термического анализа. С использованием предоставленных отходов было изготовлено образцы керамической глазурованной плитки. Отходы измельчались и добавлялись в состав керамической глазури, глазурованное покрытие наносилось путем пульверизации, керамические образцы проходили термообработку в условиях идентичных производственным. Температура обжига составляла 900-1200 °С. Контролировалась окраска и качество созданной глазурованной поверхности в соответствии с действующими стандартами. ***Результаты.*** Установлено, что все апробированые отходы способны создавать окраску керамической глазури: отработанный катализатор среднетемпературной конверсии оксида углерода - коричневую, отработанный катализатор низкотемпературной конверсии оксида углерода - сине-зеленую, катализатор конверсии метана - серую и серо-коричневую, гидроксокарбонаты кадмия и цинка - белую, гидроксокарбонаты никеля - серую, смесь гидроксокарбонатов - серо-голубую. ***Научная новизна***. Использование не всех отходов позволяет создавать качественную поверхность. Наличие в отработанном катализаторе низкотемпературной конверсии метана оксида одновалентной меди приводит к вскипанию глазури. Также смесь

гидроксокарбонатов, которая содержит карбонат кальция и разлагается при температуре, близкой к температуре обжига керамической плитки вызывает избыточное газообразование, что также приводит к нарушению поверхности. Рекомендуется использовать указанные отходы, после предварительной прокалки при температурах, которые обеспечат превращение соединений в двухвалентные оксиды металлов, или образование соединений шпинельной структуры. ***Практическая значимость***. Использование металлосодержащих отходов позволит создавать экономические и качественные пигменты для керамической глазури.

*Ключевые слова:* керамическая облицовочная плитка, глазурь, отходы химического производства, основные карбонаты металлов

# CERAMIC GLAZE COLORING BY THE COMPONENTS OF METAL-CONTAINING WASTES

OLENA KORCHUGANOVA *PhD, docent*

General and physical chemistry department of Vladimir Dahl East Ukrainian National University (93400 Severodonetsk Lugansk region, Centralny Ave, 59a Tel / Fax: (06452) 40342, olena.korch@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-6858-9857

**Abstract.** The ***aim*** was to determine the possibility of the metal-containing wastes using as a ceramic glaze pigments. In the article the investigations results of the metal-containing wastes coloring properties for ceramic tiles glazes are presented***. The research methods***. It was studied the coloring properties of the spent catalysts that are used in ammonia production - for medium and low temperature conversion of carbon monoxide and methane conversion catalyst and deposits of metals carbonates that were obtained from spent electrolytes and waste water. The data of the chemical and phase composition of wastes on the results of X-ray diffraction and differential thermal analysis are presented. The samples of ceramic glazed tiles were produced with the using of the wastes. The wastes was fined and added into the ceramic glaze, glazed coating was covered by spraying on ceramic samples and were heat treatment under conditions that was identical to industrial conditions. The burning temperature was 900-1200 ° C. The color and glazed surface quality are controlled according to current standards. ***The results.*** It's found that all tested wastes can create color of ceramic glaze, spent catalysts: medium-temperature conversion of carbon monoxide - brown, spent catalyst of low-temperature conversion of carbon monoxide - a blue-green, catalyst conversion of methane - gray and gray-brown, cadmium and zinc base carbonate – white, nickel base carbonate – gray, mixture of base carbonate - gray-blue. ***The scientific novelty***. The using not of all waste lets you create high-quality surface. The presence in the spent catalyst low conversion of methane monovalent copper oxide leads to boiling of the glaze. Also the base carbonate mixture that contains calcium carbonate, which decomposes at a temperature close to the temperature of firing ceramic tiles and cause excessive gas formation, which also brings to breach of the surface. It's recommended use of these waste after pre-calcining of them at temperatures that will ensure the transformation of compounds in the divalent metal oxides or the formation of spinel structure compounds. ***The practical significance***. The using of metal-containing wastes would create economic and quality pigments for ceramic glazes.

*Keywords*: ceramic tiles, glaze, wastes of chemical industry, basic metal carbonates

## Вступ

Керамічна плитка – один з найпопулярніших оздоблювальних матеріалів, які використовуються для облицювання внутрішніх приміщень та фасадів будівель. Керамічну плитку виготовляють з різноманітним декоруванням, глазурованою та неглазурованою поверхнею. Кольорові глазурі одержують введенням в склад їх шихти оксидів або солей, які в процесі сплавлення розчиняються, утворюючи кольорові силікати або забарвлюючі речовини (пігменти), що не розчиняються, але рівномірно розподіляються в масі глазурі і передають їй свій колір. Керамічні фарби, які використовуються в промисловості, окрім силікатів містять різноманітні добавки, що сприяють підвищенню їх стійкості та інтенсивності тону. В пігментах найчастіше в якості хромофорів (носіїв кольору) зустрічаються оксиди бору, вісмуту, алюмінію, заліза, кобальту, кадмію, марганцю, нікелю, свинцю, цинку та ін. Найстійкіші керамічні фарби одержують змішуванням носіїв кольору з оксидами алюмінію, кремнію, цинку та різноманітними шпінелідами [1], які завдяки особливостям кристалічної структури характеризуються стійкістю до дії високих температур та хімічних реагентів. Впровадження європейських стандартів в будівництво вимагає виробництва керамічних матеріалів широкої колірної гами, що в свою чергу вимагає розвитку виробництва керамічних пігментів. Сьогодні, в Україні, для одержання кольорового глазурованого покриття в промисловості застосовуються пігменти ТОВ "Київський фарфор", а також пігменти німецьких і італійських виробників [2]. Використання дефіцитних і дорогих пігментів для стінової кераміки економічно недоцільно і потребує пошуку більш дешевих і водночас якісних пігментів, вторинна сировина може вирішити проблему. Враховуючи бажані властивості пігментів, перспективними відходами для використання є відпрацьовані каталізатори, а також продукти знешкодження рідких відходів гальванічних виробництв – індивідуальні осади карбонатів або гідроксидів металів (нікелю, цинку,

барію, хрому), які утворюються в процесах знешкодження відпрацьованих електролітів та стічних вод.

Дослідження можливості використання різноманітних відходів для виготовлення або в якості пігментів в останній час активізувалось, про що свідчить кількість недавніх наукових публікацій та патентів.

Так, у роботі [2] для синтезу керамічних пігментів використані продукти, отримані при взаємодії біокисних металсилікатних сумішей з сильнодіючими отруйними речовинами - сульфідними і з фосфорорганічними похідними. Всі досліджувані проби характеризувалися з високим вмістом $TiO_2$ (20,7-39,6%), а також присутністю $SO_3$ (до 5,2%) і $P_2O_5$ (до 25 %). З підготовлених зразків були вироблені пігменти, які забарвлювали керамічні глазурі в кольори жовто-коричневої гами.

Автори робот [3-5] випробовували в якості сировини для керамічних пігментів мартенівські шлаки заводів України. Шлаки характеризуються неоднорідністю хімічного та мінералогічного складу, що ускладнює їх використання в якості пігментів. Розробниками запропоновано подрібнення та пофракційне розділення шлаків, що робить їх придатними для виготовлення пігментів чорно-коричневої гами.

В роботі [6] розглянуті результати теоретичних і експериментальних досліджень з одержання керамічних пігментів синьої колірної гами зі структурою шпінелі на основі шлаку алюмінотермічного виробництва феротитану. У формуванні забарвлення переважно беруть участь тверді розчини на основі алюмошпінелей. Розробленим керамічним пігментам притаманна висока хімічна стійкість, вони забезпечують досягнення необхідних естетико-декоративних показників глазурованого покриття.

В монографії [7] розглянуто можливість одержання червоного залізоокисного пігменту з відходів водоочистки природніх вод. Пігмент, який було одержано прожарюванням відходів згідно запропонованому режиму, відповідає вимогам стандарту до пігменту «Сурик залізний», розмір частинок ~124 нм, містить домішки оксидів алюмінію та кремнію.

Отже, використання відходів в якості пігментів обмежується досить високими вимогами до них, серед яких: стійкість до впливу високих температур в процесі термообробки керамічних виробів, інертність по відношенню до розплавів, флюсів та глазурі, можливість легкого нанесення на вироби та економічність.

Найкраще цим вимогам відповідають шпінелі різного складу, застосування яких для отримання керамічних фарб дає можливість усунути цілий ряд дефектів, зокрема дефект металізації поверхні керамічних виробів, і забезпечити стабільність властивостей кінцевого продукту [8, 9]. Окрім фазового складу, високі вимоги висуваються і до сталості хімічного складу, що забезпечує сталість кольору.

## Мета

Серед металовмісних відходів хімічної промисловості, з точки зору цих вимог, найбільш придатними можуть виявитися осади знешкодження стічних вод та відпрацьовані каталізатори. Отже метою роботи була апробація відпрацьованих каталізаторів та основних карбонатів металів в якості пігментів керамічної глазурі.

## Матеріали

Для досліджень було обрано наступні металовмісні відходи:

- відпрацьовані каталізатори конверсії оксиду вуглецю – середньотемпературної СТК (залізохромовий каталізатор) та низькотемпературної НТК (мідьвмісний), та каталізатор конверсії метану ГИАП-8 (алюмонікелевий), а також відхід виробництва каталізатору ГИАП-8 – каталізаторний бій;
- осади одержані з відпрацьованих електролітів – гідроксокарбонати кадмію, цинку та нікелю і осад, що було одержано зі стічних вод гальванічного виробництва.

## Методи та результати

Осади перед використанням було ідентифіковано за допомогою диференційно-термічного, рентгено-структурного та хімічного аналізу, хімічний склад наведено в таблиці 3. Фазовий та структурний склад відпрацьованих каталізаторів відрізняється від тих, що завантажуються в реактор, внаслідок особливостей експлуатації. Так, в низькотемпературному каталізаторі (НТК) накопичуються домішки сульфуру, збільшуються розміри кристалітів до 80 нм, з'являється одновалентний оксид міді [10]. Відпрацьований каталізатор середньо-температурної конверсії СТК було проаналізовано диференційно-термічним та рентгеноструктурним аналізом, в результаті яких з'ясовано: що до складу відпрацьованого каталізатору СТК входить оксид залізу переважно у вигляді $Fe_3O_4$ і оксид хрому $Cr_2O_3$. Розмір кристалітів 32-37 нм.

Для перевірки можливості використання відходів виробництва були проведені лабораторні випробування. Відпрацьовані каталізатори, відходи гальванічних та каталізаторних виробництв подрібнювались в порцеляновому млині до проходження через сито 10000 отв/см$^2$ без залишку, а потім піддавались сумісному сухому подрібненню з компонентами глазурі складу, відображеного в табл. 1.

Для виготовлення глазурі використовували фрітту традиційного складу (табл. 2).

Глазурування плитки проводилось методом пульверизації, витрати глазурі на 1м$^2$ плитки - 1,4 кг. Основні результати випробувань з використання металовмісних відходів для забарвлення керамічної глазурі представлені в таблиці 3.

При скипанні глазурі на поверхні утворюються різноманітні дефекти, наприклад, здуття на поверхні глазурного покрову, що утворюються при швидкому підйомі температури випалу в інтервалі 800-1000°С, із за чого гази, які утворюються в черепку, не встигають видалитися з нього до початку розплавлення глазурі.

*Таблиця 1.*

**Склад глазурі/ The glaze composition**

| Компонент | Масова частка, % мас |
|---|---|
| Фрітта | 95 |
| Каолін просяновський | 3 |
| Бентоніт | 2 |
| Щільність глазурі | 1,48-1,55 г/см$^3$ |

*Таблиця 2.*

**Склад фрітти/The frit composition**

| Компонент | % масс. |
|---|---|
| Пісок кварцовий | 35,0 |
| Глинозем | 6,5 |
| Магній вуглекислий | 2,0 |
| Окис цинку | 1,5 |
| Барій вуглекислий | 4,5 |
| Борат кальцію | 26,0 |
| Бура | 16,5 |
| Циркон | 8,0 |

*Таблиця 3.*

**Результати досліджень з використання металовмісних відходів для забарвлення керамічної глазурі/ The investigation results of metal-containing wastes using to ceramic glaze coloring**

| Апробовані металовмісні відходи | | Показники | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Найменування | Вміст забарвлюючих компонентів | Температура випалу,°С | Тривалість випалу, хв | Якість поверхні | Забарвлення |
| Відпрацьований каталізатор ГИАП-8 | Нікель метал. – 5%<br>$Al_2O_3$ – 95% | 990 | 35 | Поверхня без видимих дефектів | Сіро-коричневе |
| Бій каталізатору ГИАП-8 | NiO – 15%<br>$Al_2O_3$ – 85% | 990 | 35 | Поверхня без видимих дефектів | Сірий |
| Відпрацьований каталізатор СТК | $Fe_2O_3$ – 88 %<br>$Cr_2O_3$ – 12 % | 1000 | 35 | Поверхня без видимих дефектів | Коричневе |
| Відпрацьований каталізатор НТК | CuO – 54 %<br>$Cr_2O_3$ – 14 %<br>ZnO – 11,4 %<br>$Al_2O_3$ – 19,6% | 1000 | 35 | Поверхня шорстка, скипання глазурі | Синьо-зелене |
| Відпрацьований каталізатор НТК, прожарений за температури 1230°С | CuO – 54 %<br>$Cr_2O_3$ – 14 %<br>ZnO – 11,4 %<br>$Al_2O_3$ – 19,6% | 1000 | 35 | Гладенька поверхня зі сколками глазурі | Синьо-зелене |
| Глазурі, виготовлені на основі фрітти | | | | | |
| Відходи гальванічного виробництва | $CdO(OH)CO_3$ | 990 | 35 | Поверхня без видимих дефектів | Білий |
| | $(ZnOH)_2CO_3$ | 990 | 35 | Поверхня без видимих дефектів | Білий |
| | $Ni(OH)_2 \cdot NiCO_3$ | 990 | 35 | Поверхня без видимих дефектів | Сірий |
| | CuO<br>FeO(OH)<br>$CaCO_3$ | 990 | 35 | Поверхня шорстка, скипання глазурі | Сіро-блакитний |
| Глазурі для сантехніки | | | | | |
| Відпрацьований каталізатор НТК | CuO – 54 %<br>$Cr_2O_3$ – 14 %<br>ZnO – 11,4 %<br>$Al_2O_3$ – 19,6% | 1250 | 22 години | Поверхня без видимих дефектів | Синьо-зелене |
| Відпрацьований каталізатор НТК, прожарений за температури 1230°С | CuO – 54 %<br>$Cr_2O_3$ – 14 %<br>ZnO – 11,4 %<br>$Al_2O_3$ – 19,6% | 1250 | 22 години | Поверхня без видимих дефектів | Синьо-зелене |

Якість поверхні, яка утворюється, не завжди відповідає вимогам стандартів до оздоблювальних матеріалів, але є досить цікавою з точки зору декоративних властивостей, тому не зважаючи на невідповідність стандартам може використовуватися як оздоблювальне покриття. Дефекти поверхні властиві зразкам, що були одержані з використанням мідьвмісного каталізатору та карбонатвмісних відходів гальванічних виробництв. Причини утворення дефектів поверхні для таких зразків різні. До складу зразків, виготовлених з використанням відходів гальваніки, входить карбонат кальцію, інтенсивне розкладання якого починається по досягненні температури 900 °С. До складу каталізатору НТК входять оксиди змінної валентності – міді та хрому, тому в процесі випалу можливий перебіг окисно-відновних реакцій. Прожарювання відпрацьованого каталізатору за температури 1230 °С призводить до утворення шпінелі, які є більш термостійкими сполуками, ніж суміші оксидів, що складають відпрацьований каталізатор НТК. До такого ж ефекту призводить довготривале прожарювання глазурованих виробів за температури 1250 °С.

**Висновки**

Використовувати відходи для забарвлення керамічної плитки можна, якщо вони відповідають наступним вимогам:

- бути стійкими до впливу високих температур в процесі термообробки керамічних виробів;
- не підпадати під розчинну дію розплавів, флюсів та глазурі;
- повинні легко наноситися на вироби та бути економічними.

Найкращі властивості серед досліджуваних показали відпрацьовані каталізатори, які містять суміші оксидів $NiO$-$Al_2O_3$, $Fe_3O_4$-$Cr_2O_3$ та осади гальванічних відходів, окрім тих, що містять карбонат кальцію. Відпрацьований каталізатор, який містить одновалентний оксид міді, потребує довготривалого прожарювання для утворення шпінелей, або довготривалого випалу готового глазурованого виробу.

Окрім відпрацьованих каталізаторів, що використовувалися для досліджень, існує ще досить великий перелік шпінельних каталізаторів [11], які здатні забарвлювати керамічні глазурі в різноманітні кольори.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ


1. M. H. ALy Synthesis of coloured ceramic pigments by using chromite and manganese ores mixtures / M. H. ALy, I. S. Ismael, F. Bondioli. – Cerâmica. – 2010. – vol.56. – P. 156-161
2. Огородник И.В. Физико-химические основы синтеза керамических пигментов//Збірник Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – 2004. – № 19. – С. 27-31
3. Зайчук А. В. Исследование мартеновских шлаков как перспективного сырья для производства керамических пигментов. Изучение гранулометрического и химического составов шлаков. Сообщение 1 / А.В. Зайчук, Я. И. Белый, Н. А. Минакова, Е. В. Шовкопляс, А. А. Пивоваров, Ю. А. Пивоваров // Металл и литье Украины. – 2011. – № 7. – С. 34-38.
4. Зайчук А. В. Исследование мартеновских шлаков как перспективного сырья для производства керамических пигментов. Изучение минералогического состава шлаков. Сообщение 2 / А. В. Зайчук, Я. И. Белый, Н. А. Минакова, Е. В. Шовкопляс, А. А. Пивоваров, Ю. А. Пивоваров // Металл и литье Украины. – 2011. – № 8. – С. 20-25.
5. Зайчук А. В. Исследование мартеновских шлаков как перспективного сырья для производства керамических пигментов. Изучение способов подготовки шлаков. Сообщение 3 / А. В. Зайчук, Я. И. Белый, Н. А. Минакова, Е. В. Шовкопляс, А. А. Пивоваров, Ю. А. Пивоваров // Металл и литье Украины. - 2011. - № 11. - С. 10-13.
6. A. Zaychuk The study of ceramic pigments of spinel type with the use of slag of aluminothermal production of ferrotitanium / A. Zaychuk, J. Iovleva .- Chemical Technology. – 2013. – Vol. 7, № 2, P. 218-225
7. Лотов, В.А. Утилизация железистых шламов водоочистки в технологии строительных материалов: монография / В.А. Лотов, О.Д. Лукашевич, Н.Т. Усова. – Томск : Изд-во Том. гос. архит. - строит. ун-та, 2014. – 140 с.
8. Масленникова Г.Н. Пигменты шпинельного типа / Г.Н. Масленникова // Стекло и керамика. – 2001. – № 6. – С. 23 – 27.
9. Радишевская Н.И. Закономерности синтеза окрашенных алюмошпинелей СВС-методом // Огнеупоры и техническая керамика – 2012. -№1-2. – с.20-27.
10. З. В. Комова Комплексная технология и утилизация медьсодержащих катализаторов / З.В. Комова, И.П. Зрелова // Катализ в промышленности – 2002. - №4. – С. 545-552.
11. Чернюк Г. П. Методы получения и применения шпинельных катализаторов. Общеотраслевые вопросы химической промышленности. – М.: НИИТЭХИМ, 1978, вып. 8 (138)


## REFERENCES


1. M. H. ALy *Synthesis of coloured ceramic pigments by using chromite and manganese ores mixtures* / M. H. ALy, I. S. Ismael, F. Bondioli. – Cerâmica. – 2010. – vol.56. – P. 156-161
2. Ohorodnyk Y.V. *Fyzyko-khymycheskye osnovy synteza keramycheskykh pyhmentov* [Physical and chemical bases of ceramic pigments synthesis] //*Zbirnyk Budivelni materialy, vyroby ta sanitarna tekhnika* [Collection Construction materials and sanitary equipment]. – 2004. – № 19. – P. 27-31 (In Russian)
3. Zaichuk A. V. *Yssledovanye martenovskykh shlakov kak perspektyvnoho syria dlia proyzvodstva keramycheskykh pyhmentov. Yzuchenye hranulometrycheskoho y khymycheskoho sostavov shlakov. Soobshchenye 1* [A study of open-hearth slags as a promising raw material for the production of ceramic pigments. The study of the particle size distribution and chemical

composition of the slag. Message 1] / A.V. Zaichuk, Ya. Y. Belyi, N. A. Mynakova, E. V. Shovkoplias, A. A. Pyvovarov, Yu. A. Pyvovarov // *Metall y lyte Ukrayny* [Metal and casting of Ukraine]. – 2011. – № 7. – C. 34-38. (in Russian)

4. Zaichuk A. V. *Yssledovanye martenovskykh shlakov kak perspektyvnoho syria dlia proyzvodstva keramycheskykh pyhmentov. Yzuchenye myneralohycheskoho sostava shlakov. Soobshchenye 2* [A study of open-hearth slags as a promising raw material for the production of ceramic pigments. The study of the mineralogical composition of the slag. Message 2] / A. V. Zaichuk, Ya. Y. Belyi, N. A. Mynakova, E. V. Shovkoplias, A. A. Pyvovarov, Yu. A. Pyvovarov // *Metall y lyte Ukrayny* [Metal and casting of Ukraine].– 2011. – № 8. – C. 20-25. (in Russian)
5. Zaichuk A. V. *Yssledovanye martenovskykh shlakov kak perspektyvnoho syria dlia proyzvodstva keramycheskykh pyhmentov. Yzuchenye sposobov podhotovky shlakov. Soobshchenye 3* [A study of open-hearth slags as a promising raw material for the production of ceramic pigments. Studying ways to prepare the slag. Message 3] / A. V. Zaichuk, Ya. Y. Belyi, N. A. Mynakova, E. V. Shovkoplias, A. A. Pyvovarov, Yu. A. Pyvovarov // *Metall y lyte Ukrayny* [Metal and casting of Ukraine]. - 2011. - № 11. - P. 10-13. (in Russian)
6. A. Zaychuk *The study of ceramic pigments of spinel type with the use of slag of aluminothermal production of ferrotitanium* / A. Zaychuk, J. Iovleva .- Chemical Technology. – 2013. – Vol. 7, № 2, P. 218-225
7. Lotov, V.A. *Utylyzatsyia zhelezystykh shlamov vodoochystky v tekhnolohyy stroytelnykh materyalov: monohrafyia* [Utilization of iron-containing sludge of watertreatment in building materials technology] / V.A. Lotov, O.D. Lukashevych, N.T. Usova. – Tomsk : Yzd-vo Tom. hos. arkhyt. - stroyt. un-ta, 2014. – 140 p. (in Russian)
8. Maslennykova H.N. *Pyhmenty shpynelnoho typa* [The spinel type pigments] / H.N. Maslennykova // *Steklo y keramyka* [Glass and ceramic]. – 2001. – № 6. – P. 23 – 27. (in Russian)
9. Radyshevskaia N.Y. *Zakonomernosty synteza okrashennykh aliumoshpynelei SVS-metodom* [Regularities of coloring aluminum spinel's synthesis] // *Ohneupory y tekhnycheskaia keramyka* [Refractories and technical ceramics] – 2012. -№1-2. – c.20-27. (in Russian)
10. Z. V. Komova *Kompleksnaia tekhnolohyia y utylyzatsyia medsoderzhashchykh katalyzatorov* [Multipurpose technology of cuprum-containing catalysts] / Z.V. Komova, Y.P. Zrelova // *Katalyz v promyshlennosty* [Catalysis in Industry]. – 2002. - №4. – P. 545-552. (in Russian)
11. Cherniuk H. P. *Metody poluchenyia y prymenenyia shpynelnykh katalyzatorov. Obshcheotraslevye voprosy khymycheskoi promyshlennosty* [Methods of producing and using of spinel catalysts. Industrywide problems]. – M.: NYYTEKhYM, 1978, vyp.8 (138) (in Russian)

*Статья рекомендована к публикации д-ром техн. наук, В.И. Большаковым и д-ром техн. наук, Д.В. Лаухиным (Украина)*