

УДК 666.715.2

Екатерина Олеговна БОГДАН,
ассистент кафедры физической
и коллоидной химии
Белорусского государственного
технологического университета

Иван Адамович ЛЕВИЦКИЙ,
доктор технических наук,
профессор, заведующий кафедрой
технологии стекла и керамики
Белорусского государственного
технологического университета

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ АРХИТЕКТУРНО- СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

ON POSSIBILITY OF USING GALVANIC WASTE IN PRODUCTION OF ARCHITECTURAL-BUILDING CERAMICS

В статье приводятся результаты исследований объемно окрашенных керамических масс для производства архитектурно-строительной керамики на основе легкоплавкой полиминеральной глины месторождения "Заполье" и гальванических отходов с высоким содержанием оксидов железа. Установлена зависимость основных физико-химических свойств полученного материала от состава массы, исследована взаимосвязь структуры и фазового состава полученных образцов с их цветовыми характеристиками. Изучены закономерности миграции химических веществ из образцов лицевого кирпича.

The paper presents the research results for the solid painted ceramic masses used for production of architectural-building ceramics on the basis of fusible polymineral clay from "Zapolie" deposit and galvanic waste with the high iron oxide content. The dependence of the basic physical-chemical properties of the obtained material from the mass composition has been established. The interrelation between the structure and phase composition of the obtained samples and their colour characteristics has been analyzed. The regularities of migration of chemical substances from the face brick samples have been studied.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с ростом объемов строительства, в том числе и индивидуального домостроения, увеличивается потребность в высококачественных строительных материалах. Одним из таких материалов является керамический лицевой кирпич, использование которого позволяет возводить стены и отделывать фасады без их последующего оштукатуривания и окрашивания. Экономичность применения лицевых изделий выражается не только в единовременных затратах на сооружение домов, но и в существенном сокращении затрат на ремонт фасадов при их длительной эксплуатации. Использование кирпича различных цветов и фактуры позволяет создавать художественно-выразительные цветовые композиции как в одном здании, так и в комплексе застройки.

На сегодняшний день в Республике Беларусь производство лицевого керамического кирпича организовано на КПУП "Обольский керамический завод" (г. п. Оболь, Витебская обл.), ОАО "Минский завод строительных материалов" и ОАО "Керамин" (г. Минск). Однако выпускаемая продукция характеризуется сравнительно невысокими технико-эксплуатационными характеристиками (морозостойкость 35 циклов попеременного замораживания и оттаивания, механическая прочность на сжатие 150–175 МПа) и узкой цветовой гаммой выпускаемых изделий. Кроме того, одним из недостатков поверхностно декорированного двухслойного кирпича является его невысокая долговечность за счет отколов, растрескивания и отслаивания слоя цветного покрытия.

Получение керамического лицевого кирпича невысокого качества обусловлено, в первую очередь, ка-

чеством используемого легкоплавкого глинистого сырья, характеризующегося полиминеральностью состава, значительным содержанием гидрослюды, свободного кварца, карбонатных соединений и водорастворимых солей.

Одним из путей решения указанных проблем является введение в состав керамической массы добавки, обеспечивающей, наряду с объемным окрашиванием керамической массы, получение изделий с высокими технико-эксплуатационными свойствами [1].

В последнее время в технологии производства керамических материалов широко используются различные железосодержащие добавки, введение которых позволяет окрашивать керамические массы и интенсифицировать процессы спекания за счет образования легкоплавких эвтектик. В качестве таких добавок могут рекомендоваться многожелезистые отходы гальванических производств. Авторами [2] проведена комплексная оценка шламов гальванического производства и показана возможность их использования для изготовления силикатных материалов высокотемпературного синтеза — стекла, глазури, аглопорита, керамзита. На основе указанных отходов разработаны керамические массы для производства майоликовых изделий [3] и керамического камня [4].

К числу причин, сдерживающих применение гальванических отходов в производстве строительной керамики, относится довольно низкий уровень их изученности, отсутствие нормативной базы в области санитарно-гигиенического контроля строительных материалов с добавлением промышленных отходов, а также фундаментальных исследований механизма и характера процессов спекания и фазообразования,

происходящих при термообработке железосодержащих керамических масс.

В связи с этим авторами проведены исследования возможности окрашивания керамических масс гальваническими шламами некоторых машиностроительных предприятий Беларуси, получения на их основе керамического лицевого кирпича с требуемым уровнем физико-химических и декоративных характеристик, а также изучены закономерности миграции химических веществ из полученных материалов.

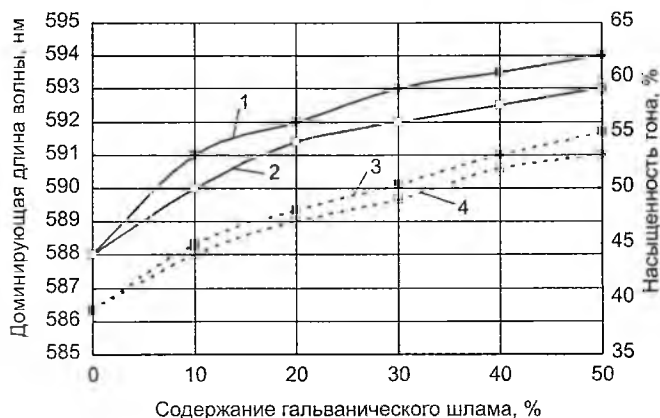
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала для получения объемно окрашенных керамических масс использовалось сочетание легкоплавкой полиминеральной глины месторождения "Заполье" (Витебская обл., Шумилинский р-н) и гальванических и литейно-гальванических шламов, характеризующихся высоким содержанием соединений железа. Такие железосодержащие отходы, которые образуются реагентной очисткой сточных вод с использованием ферроферригидрозоля и электрокоагуляцией, брались для исследований на машиностроительных предприятиях Беларуси (РУП "Минский тракторный завод" (МТЗ), РУП "Гомельский станкостроительный завод им. Кирова" (ГСЗ)). В соответствии с токсикологическими исследованиями, проведенными в клинических центрах гигиены, эпидемиологии и общественного здоровья Республики Беларусь, все исследуемые шламы относятся к 4 классу опасности и являются малоопасными композициями.

В соответствии с ГОСТ 9169 [5] глина "Заполье" является легкоплавкой (огнеупорность 1280 °С), умереннопластичной (число пластичности 12,4–14,8), полукислой (содержание Al_2O_3 составляет 13,7 %–16,8 %*), с высоким содержанием оксидов железа и свободного кварца (5,51 % и 32,10 % соответственно), низкодисперсной (содержание тонкодисперсных фракций размером менее 0,001 мм составляет 29,6 %–41,48 %). Данное глинистое сырье представлено каолинитом (6 %–15 %), монтмориллонитом (10 %–18 %), гидрослюдой (5 %–12 %), в качестве примеси присутствуют хлориты.

Химический состав используемых сырьевых материалов представлен в таблице 1.

С целью введения различного количества красящих оксидов в составы керамических масс содержание указанных шламов изменяли от 5 % до 50 % с шагом варьирования 5 %. Опытные образцы получали по технологии полусухого прессования со шликерной подготовкой массы, позволяющей не только повысить качество применяемого глинистого сырья, но и способствующей лучшему распределению используемых шламов в глинистой суспензии и, как след-



- 1, 2 — доминирующая длина волны образцов с добавкой шлама ГСЗ и МТЗ соответственно;
3, 4 — насыщенность тона образцов с добавкой шлама ГСЗ и МТЗ соответственно

Рис. 1. Зависимость доминирующей длины волны и насыщенности тона образцов от содержания гальванического шлама

ствие, — получению равномерно окрашенного в объеме керамического черепка.

Отформованные образцы подвергались сушке в сушильном шкафу при температуре (100 ± 5) °С с последующим обжигом в электрической печи при температуре 950 °С–1100 °С и выдержкой при максимальной температуре 1 ч. В результате проведенных исследований установлено, что оптимальная температура обжига образцов составляет 1050 °С.

Оценка цвета полученных образцов, произведенная визуально по шкале 1000-цветного атласа ВНИИ им. Д. И. Менделеева и с помощью спектрофотометра PROSCAN CM-122, позволила установить следующее.

Введение в состав массы от 5 % до 50 % гальванических шламов способствовало усилению естественного цвета используемой красножгущейся глины и получению образцов лицевого кирпича широкой цветовой гаммы: от светло-красно-коричневых, до темно-коричневых и шоколадных с различными оттенками, яркостью и насыщенностью тона.

Представленные на рис. 1 результаты колориметрических исследований показывают, что повышение содержания в составах масс одного из гальванических шламов от 0 % до 50 %, а соответственно и оксидов железа (II, III), приводит к смещению доминирующей длины волны в длинноволновую часть спектра, сопровождающемуся увеличением чистоты (насыщенности) тона от 44 % до 53 % и закономерным снижением яркости от 37,5 % до 34,2 %. Причем, значения цветовых характеристик образцов, полученных с использованием отходов МТЗ и ГСЗ, отличаются незначительно, что объясняется, по мнению авторов, близостью по химическому составу вводимых доба-

Таблица 1. Усредненный химический состав сырьевых материалов

Наименование материала	Наименование оксидов и их содержание, %													
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Cr ₂ O ₃	MnO	NiO	CuO	ZnO	ппп
Глина "Заполье"	57,60	14,91	5,51	0,72	6,61	1,89	3,60	0,76	—	—	—	—	—	8,20
Шлам ГСЗ	0,44	0,20	70,02	—	1,43	0,36	0,02	3,64	6,39	0,24	0,42	0,12	2,42	14,40
Шлам МТЗ	1,35	0,21	65,80	—	3,73	2,22	0,02	2,43	4,01	0,22	0,04	0,08	9,45	10,39

* Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание

зок, а также схожестью процессов фазообразования, обуславливающих окраску материала.

Следует отметить незначительное влияние на цвет керамических материалов разницы температуры обжига в пределах 50 °С. Так, увеличение температуры обжига от 1000 °С до 1050 °С способствует повышению доминирующей длины волны и насыщенности тона на 1,0 %–1,5 % и 1,7 %–2,0 % соответственно. Данный факт позволяет обеспечить стабильность цветовых характеристик в производственных условиях при возможных колебаниях температур в печных агрегатах в пределах 20 °С–40 °С.

Анализ физико-химических характеристик полученных образцов показывает, что в температурном интервале 1000 °С–1050 °С свойства всех керамических образцов, полученных на основе масс с использованием глины "Заполье" и различных отходов промышленности, незначительно изменяются в зависимости от температуры обжига и шихтового состава керамических масс.

Образцы, синтезированные при температуре 1000 °С, характеризуются значениями общей усадки в пределах 1,7 %–4,7 %; водопоглощения — 21,2 %–26,9 %; кажущейся плотности — 1730–1840 кг/м³; механической прочности на сжатие — 16,2–21,1 МПа.

При повышении температуры обжига до 1050 °С увеличивается степень спекания черепка, что под-

тверждается снижением водопоглощения до 15,2 %–18,2 %, увеличением общей усадки и кажущейся плотности до 3,6 %–8,5 % и 1870–2130 кг/м³ соответственно. Механическая прочность образцов на сжатие, обожженных при указанной температуре, составляет 19,7–25,8 МПа; морозостойкость находится в пределах 50–75 циклов попеременного замораживания и оттаивания.

Графическая зависимость, представленная на рис. 2, показывает, что увеличение содержания шлама ГСЗ от 0 % до 20 % способствует снижению водопоглощения до 16,8 % и повышению механической прочности на сжатие до 24,3 МПа, что объясняется, по мнению авторов, образованием легкоплавких эвтектик между оксидами железа и оксидами щелочных металлов, способствующих формированию расплава и интенсификации процесса спекания, что согласуется с выводами других исследователей [6].

Известно, что на цвет синтезируемых материалов оказывает влияние природа и количество переходных элементов, которые формируют окраску за счет поглощения света определенных длин волн, а также вид и содержание фаз, в которых они фиксируются. В связи с этим проводились исследования особенностей формирования структуры полученных образцов методами рентгенофазового анализа, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), инфракрасной спектроскопии, электронной и оптической микроскопии.

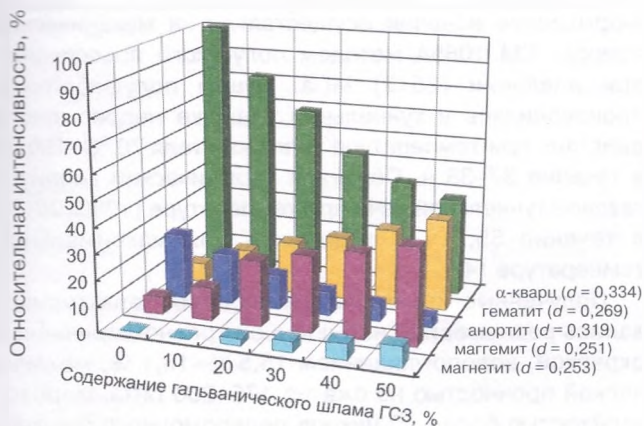
Фазовый состав материалов, полученных на основе глины "Заполье" и железосодержащих гальванических отходов, практически идентичен и представлен гематитом ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), кварцем ($\alpha\text{-SiO}_2$), анортитом ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), маггемитом ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и магнетитом (Fe_3O_4). Установлено, что увеличение содержания гальванического шлама от 0 % до 50 % интенсифицирует процесс формирования фазы гематита, маггемита и магнетита, обеспечивая при этом снижение количества кварца и анортита (рис. 3).

Изучение структуры методом электронной и оптической микроскопии (рис. 4а, б, д) показало, что материалы представлены агрегатами аморфизированных глинистых компонентов сложного состава, стекловидной фазой и порами. Морфологически различить кристаллы кварца, анортита, гематита и маггемита в материале весьма сложно.

Анализ результатов электронно-зондового микроанализа, выполненного с помощью сканирующего электронного микроскопа с системой химического анализа, показывает достаточно равномерное распределение железа в образцах, за исключением участков, заполненных зернами кварца (рис. 4в, г). Предполагается, что вводимые с гальваническими шламами соединения железа (II, III), в процессе обжига частично растворяются в жидкой фазе, представляющей сложную алюмосиликатную систему, и соответственно фиксируются в стекловидной фазе. Данное предположение согласуется с исследованиями [6], в ходе которых установлено, что железо входит в структуру стекла при обязательном участии ионов натрия с соблюдением соотношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1$. Анализ химического состава исследуемых керамических масс показывает, что соотношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ составляет 0,05 %–0,10 %. При этом избыточное количество железа переходит в кристаллическое состояние, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа.



Рис. 2. Зависимость водопоглощения (1) и механической прочности на сжатие (2) образцов, обожженных при температуре 1050 °С, от содержания шлама ГСЗ



Значения межплоскостных расстояний d приведены в нм

Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности дифракционных максимумов кристаллических фаз от состава керамических масс (температура обжига 1050 °С)

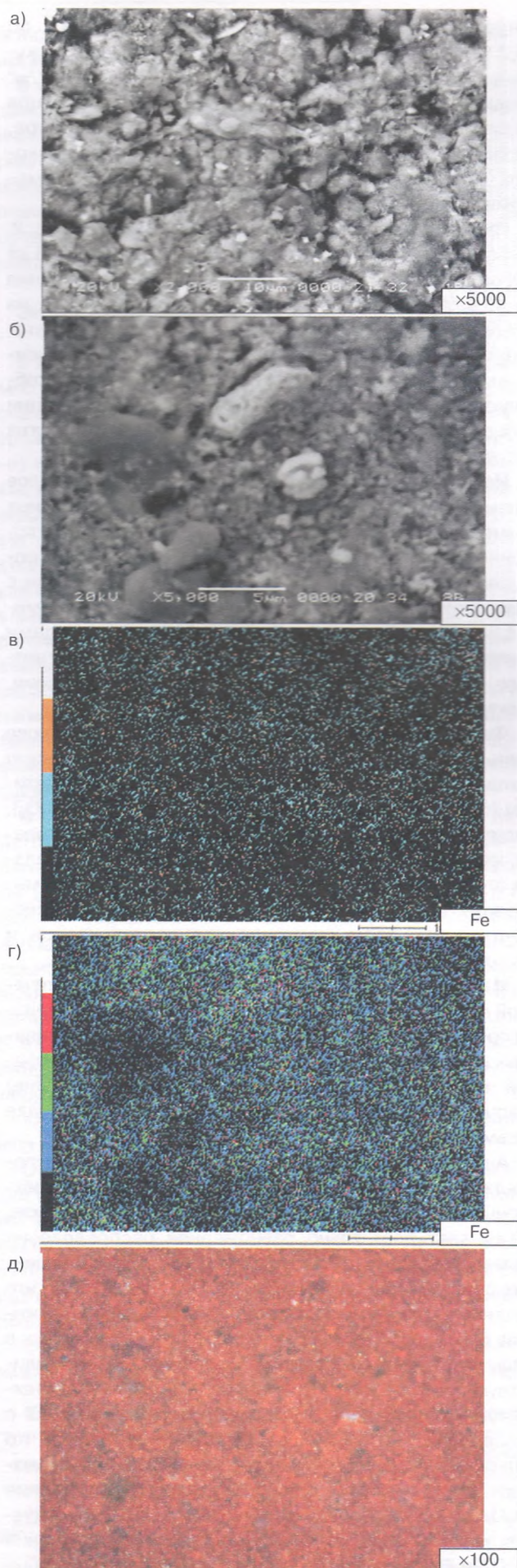


Рис. 4. ЭМ-фотографии (а, б) и карта распределения Fe (в, г) в образцах, содержащих 10 % и 40 % шлама ГСЗ, оптический снимок образца (10 % ГСЗ)

Исследование керамических образцов методом ЭПР позволило установить наличие ионов двухвалентного и трехвалентного железа, причем последние присутствуют исключительно в шестикоординированном состоянии с различной степенью искажения симметрии октаэдрических группировок $[\text{FeO}_6]$. Присутствие на ИК-спектрах полосы поглощения в низкочастотной области (менее 450 см^{-1}) подтверждает, по мнению авторов, наличие группировок ионов железа (II, III) в октаэдрической координации. На основании данных фактов можно сделать вывод о том, что ионы железа выполняют роль модификаторов решетки в процессе стеклообразования.

В связи с тем, что ионы тяжелых металлов (Ni, Cu, Cr, Zn, Fe, Mn), присутствующие в составе гальванических шламов, обладают высокой биологической и миграционной активностью, проводилось изучение их миграции в модельные среды, в качестве которых использовались дистиллированная вода и буферный раствор с $\text{pH} = 4$, при различных температурах ($20 \text{ }^\circ\text{C}$ и $50 \text{ }^\circ\text{C}$) и времени экспозиции (1, 3 и 30 сут). Концентрация исследуемых элементов определялась методами фотометрии и инверсионной вольтамперметрии. Установлено, что уровень миграции химических веществ из образцов, содержащих до 40 % гальванических шламов, полностью удовлетворяет требованиям ГН 2.1.5.10-21 [7] по содержанию химических элементов в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

На основании изучения технологических свойств керамических масс с различным содержанием гальванических отходов, цветowych, технико-эксплуатационных характеристик, а также анализа объемов образующихся отходов в качестве оптимального выбран состав, содержащий 85 % глины месторождения "Заполье" и 15 % шлама ГСЗ. Апробация разработанного состава массы проводилась в производственных условиях КПУП "Обольский керамический завод" с выпуском опытной партии в 50 000 шт. условного лицевого керамического кирпича. Разработанная технология предусматривала совместный роспуск в глиноболтушке с последующим ситовым обогащением на дугowych ситах с сеткой № 03 и домолом в шаровых мельницах остатков шликера, не прошедших через сито. Приготовленный шликер характеризовался плотностью $1630\text{--}1730 \text{ кг/м}^3$ и влажностью $(36 \pm 2) \%$. В результате сушки шликерной суспензии в башенной распылительной сушилке получали пресс-порошок влажностью $7,5 \%$ – $9,0 \%$. Формование изделий осуществляли на механических прессах СМ 1085А методом полусухого прессования при давлении $(25 \pm 2) \text{ МПа}$. Сушка полуфабриката производилась в туннельной сушилке непрерывного действия при температуре теплоносителя $70 \text{ }^\circ\text{C}$ – $150 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 37–38 ч. Обжигали керамический кирпич в газовой туннельной печи при температуре $(1050 \pm 20) \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 55,2 ч с выдержкой при максимальной температуре 14 ч.

Полученные керамические изделия характеризовались равномерной насыщенной красно-коричневой окраской, водопоглощением $16,5 \%$ – $18,1 \%$, механической прочностью на сжатие $175\text{--}200 \text{ МПа}$, морозостойкостью более 50 циклов попеременного замораживания и оттаивания. Данные показатели соответствуют требованиям СТБ 1160 [8], предъявляемым к лицевому керамическому кирпичу.

ВЫВОДЫ

- 1 Проведенные исследования позволили установить принципиальную возможность получения объемно окрашенных керамических масс при использовании в их составе до 50 % высокожелезистых гальванических отходов.
- 2 Установлено, что повышение содержания в составах масс оксидов железа (II, III), вводимых с гальваническими шламами, приводит к смещению доминирующей длины волны в более длинноволновую часть спектра, способствующему увеличению чистоты тона от 44 % до 53 % и закономерному снижению яркости от 37,5 % до 34,2 %.
- 3 Анализ физико-химических характеристик полученных образцов показывает, что в температурном интервале 1000 °С–1050 °С свойства всех керамичес-

ких образцов, полученных на основе масс с использованием глины "Заполье" и гальванических шламов, незначительно изменяются в зависимости от температуры обжига и шихтового состава керамических масс и находятся в пределах, установленных СТБ 1160 для лицевого керамического кирпича.

- 4 Промышленные испытания подтвердили реальную возможность использования гальванических шламов с высоким содержанием оксидов железа для получения экологически безопасного объемно окрашенного керамического лицевого кирпича с высокими декоративными и технико-эксплуатационными свойствами.
- 5 Предполагаемое применение в качестве компонента массы указанных отходов позволит решать проблемы ресурсосбережения, утилизации промышленных отходов и охраны окружающей среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Павлов, В. П. Способ вовлечения в производство строительных материалов промышленных отходов / В. П. Павлов // Строительные материалы. — 2003. — № 8. — С. 28–30.
- 2 Дятлова, Е. М. Комплексная оценка отходов гальванического производства как источника вторичного сырья для силикатных материалов / Е. М. Дятлова, И. А. Левицкий, В. В. Тижовка // Стекло и керамика. — 1992. — № 4. — С. 2–4.
- 3 Керамическая масса: пат. 4996 Респ. Беларусь, МПК7 С 04В 33/00 / В. А. Бирюк, И. А. Левицкий; заявитель БГТУ. — № а. с. 19990193; заявл. 26.02.1999; опубл. 30.03.2003 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. — 2004. — № 2. — С. 2.
- 4 Кучерова, Э. А. Использование шламов гальванических цехов в производстве керамического камня / Э. А. Кучерова. — М.: ВНИИЭСМ, 1987. — Сер. II, вып. 12. — С. 4, 5. — (Экспресс информация / Пром. строит. мат.).
- 5 Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация: ГОСТ 9169-91. — Введ. 01.07.1991.
- 6 Павлов, В. Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В. Ф. Павлов. — М.: Стройиздат, 1977. — 240 с.
- 7 ГН 2.1.5.10-21-2003. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования / Сб. гигиенич. нормат. по разделу коммунальной гигиены. — Минск: Минздрав Республики Беларусь. — С. 38–92.
- 8 Кирпич и камни керамические. Технические условия: СТБ 1160-99. — Минск: Министерство архитектуры и строительства Республики Беларусь, 1999.

Статья поступила в редакцию 24.04.2009.