

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА
И СТРУКТУРЫ ЛИЦЕВОГО КИРПИЧА, СОДЕРЖАЩЕГО
ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ШЛАМЫ**

В настоящее время одним из приоритетных путей получения изделий строительного назначения является переход на нетрадиционные сырьевые материалы, а также вовлечение в производство различных видов отходов, образующихся на предприятиях. К числу таких отходов относятся гальванические шламы с высоким содержанием соединений железа, использование которых позволяет объемно окрашивать керамические массы и интенсифицировать процессы спекания за счет образования легкоплавких эвтектик [1, 2].

Для исследования использовались железосодержащие отходы машиностроительных предприятий Беларуси (РУП «Минский тракторный завод», РУП «Гомельский станкостроительный завод им. Кирова»), образующиеся в результате реагентной очистки сточных вод с использованием ферроферригидрозоля и электрокоагуляции. Объемно окрашенные керамические массы получали на основе глинистого сырья месторождения «Заполье» и указанных отходов, причем содержание последних в шихте варьировалось от 5 до 50% по массе.

Опытные образцы получали по технологии полусухого прессования со шликерной подготовкой массы с последующей сушкой в сушильном шкафу при температуре $100 \pm 5^\circ\text{C}$ и обжигом в электрической печи при температурах $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$.

Проведенные исследования позволили установить, что все технико-эксплуатационные свойства полученных образцов находятся в пределах, установленных СТБ 1160–99 для лицевого кирпича. Так, материалы, обожженные при температуре 1050°C , характеризуются водопоглощением 15,2–18,2 %, общей усадкой и кажущейся плотностью 3,6–8,5 % и $1870\text{--}2130 \text{ кг/м}^3$ соответственно. Механическая прочность образцов при сжатии составляет 19,7–25,8 МПа, морозостойкость находится в пределах 50–75 циклов попеременного замораживания и оттаивания.

В связи с тем, что к лицевому керамическому предъявляют повышенные требования к декоративным свойствам, проводились исследования по установлению взаимосвязи между цветовыми характеристиками, структурой, фазовым составом, видом и количеством окрашивающей добавки.

Введение в состав массы от 5 до 50 мас.% гальванических

шламов обеспечивало получение образцов лицевого кирпича от светло-красно-коричневых, до темно-коричневых тонов с различными оттенками, яркостью и насыщенностью тона.

Установлено, что повышение содержания в составах масс соединений железа (II, III), вводимых с гальваническими шламами, приводит к смещению доминирующей длины волны в длинноволновую часть спектра, увеличению чистоты тона от 44 до 53 % и закономерному снижению яркости от 37,5 до 34,2 %. Причем, значения цветовых характеристик образцов, полученных с использованием отходов МТЗ и ГСЗ, отличаются незначительно, что объясняется, по-видимому, близостью химического состава вводимых шламов, а также процессов фазообразования, протекающих в процессе обжига и обуславливающих окраску материала.

Таким образом, на цвет керамического материала оказывает существенное влияние природа и количество вводимых оксидов переходных элементов, которые формируют окраску за счет поглощения света определенных длин волн.

Известно [3], что окраска керамического материала зависит от количественного соотношения кристаллической и стекловидной фаз, в которых фиксируется d-элемент. В связи с этим проводились исследования особенностей формирования структуры полученных образцов методами рентгенофазового анализа, электронного парамагнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии, электронной и оптической микроскопии.

Фазовый состав материалов, полученных на основе глины «Заполье» и железосодержащих различных видов 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 гальванических шламов до 50 мас.% интенсифицирует процесс формирования фазы гематита, маггемита и магнетита, обеспечивая при этом снижение количества кварца и анортита (рисунок 1).

Изучение структуры методом электронной и оптической микроскопии показало, что материалы представлены агрегатами аморфизированных глинистых компонентов сложного состава, стекловидной фазой и порами. Морфологически различить кристаллы кварца, анортита, гематита и маггемита в материале с помощью оптической микроскопии весьма сложно.

Анализ результатов электронно-зондового микроанализа, выполненного с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL,

показывает достаточно равномерное распределение железа в образцах, за исключением участков, заполненных зернами кварца.

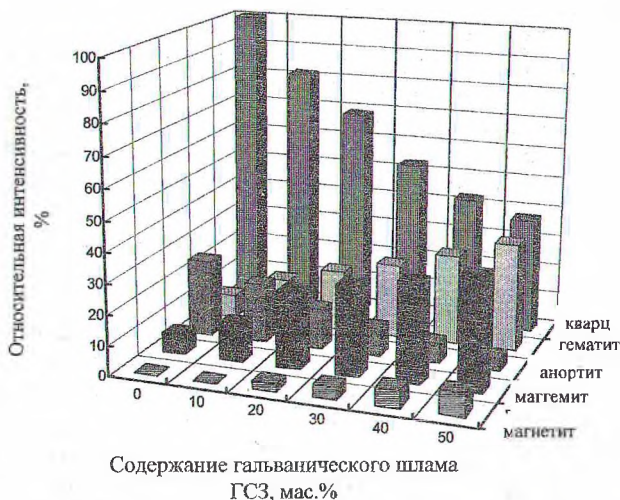


Рисунок 1 – Зависимость относительной интенсивности дифракционных максимумов кристаллических фаз от состава керамических масс, обожженных при температуре 1050°C

Предполагается, что вводимые с гальваническими шламами соединения железа (II, III) в процессе обжига частично растворяются в жидкой фазе, представляющей сложную алумосиликатную систему, и соответственно фиксируются в стекловидной фазе. Данное предположение согласуется с исследованиями [3], в ходе которых установлено, что ион железа входит в структуру стекла при обязательном участии ионов натрия с соблюдением оксидного 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 0,05–0,1%, при этом избыточное количество оксидов железа переходит в кристаллическое состояние, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа.

Исследование керамических образцов методом ЭПР, выполненного с помощью спектрометра ERS-220, позволило установить наличие ионов двухвалентного и трехвалентного железа, причем последние присутствуют исключительно в шести-координированном состоянии с различной степенью искажения симметрии октаэдрических группировок $[\text{FeO}_6]$. Наличием на ИК-спектрах, полученных на спектрофотометре Specord-IR-75, полосы поглощения в низкочастотной области (менее 450см^{-1}) подтверждает, по нашему мнению, наличие группиро-

шок 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 образования стекловидной фазы в керамическом черепке.

Таким образом, проведенными исследованиями структуры полученных образцов установлено, что цвет материала обуславливается соотношением кристаллических фаз гематита, маггемита, магнетита, кварца и анортита. Кроме того, интенсивная объемная окраска керамического материала создается, по-видимому, равномерным распределением соединений железа (II, III) вследствие их фиксации в кристаллической и стекловидной фазе, а также в агрегатах аморфизированной глинистой составляющей.

Таким образом, проведенные лабораторные и промышленные испытания подтвердили реальную возможность использования гальванических шламов с высоким содержанием оксидов железа для получения объемно окрашенных керамических масс, а также производства на их основе экологически безопасного керамического лицевого кирпича с высокими декоративными и технико-эксплуатационными свойствами.

Кроме того, применение в качестве компонента массы указанных отходов позволяет решать проблемы ресурсосбережения, утилизации промышленных отходов и охраны окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

1 Лысухо, Н.А. Образование отходов и их переработка в Республике Беларусь / И.А. Лысухо. – Минск: ОАО «Лоранж-2», 2001. – 46с. (Обзорная информация / БНИЦЭкология, Нац. выделенный центр ИНФОТЕРРА в РБ).

2 Павлов, В.П. Способ вовлечения в производство строительных материалов промышленных отходов / В.П. Павлов // Строительные материалы. – 2003. – № 8. – С.28–30.

3 Павлов, В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В.Ф. Павлов. – М.: Стройиздат, 1977. – 240 с.