

УДК 667.628.117

Л. С. Ещенко, доктор технических наук, профессор (БГТУ);
Г. М. Жук, младший научный сотрудник (БГТУ);
А. А. Цюхай, студент (БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ ТЕРМООБРАБОТКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ

Представлены результаты исследований химического, фазового состава, дисперсности осадков, образующихся при очистке сточных вод гальванических производств ряда предприятий Республики Беларусь, условий их модифицирования жидким стеклом, влияния температуры на фазовый состав и цветовую гамму продуктов термообработки. Показана зависимость малярно-технических характеристик продуктов термообработки от массового соотношения шлам : жидкое стекло при их модифицировании и температуры нагревания. Установлено повышение кроющей способности и чистоты цвета продуктов термообработки шламов, снижение их маслостойкости, что связано с изменением дисперсности шламов в процессе их модифицирования жидким стеклом.

The results of investigations of chemical and phase composition and dispersity of precipitates formed in wastewater treatment of galvanic enterprises of the Republic of Belarus are presented. Conditions of modifying precipitates by liquid glass and effect of temperature on phase composition and colors of heat treatment products are investigated. Paint-technical properties of heat treatment products dependence of sludge/liquid glass mass ratio and heating temperature is showed. Increased opacity and color purity and reduced oil absorption are established. This is due to the change in dispersity of the sludge in process of liquid glass modifying.

Введение. Одним из направлений утилизации гальваношламов является их термическая переработка на пигментные материалы, в первую очередь для строительной промышленности. Из ряда работ [1–4] следует, что на основе гальваношламов могут быть получены пигменты, пигменты-наполнители с различными оттенками коричневого, красного цвета и технические характеристики которых находятся на уровне показателей природного пигмента – железного сурика, синтетического красного – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а также антикоррозионные пигментные материалы в виде фосфатных и ферритных соединений. Обобщение и анализ результатов многочисленных исследований в области переработки гальваношламов на пигментные материалы показывает, что сырьевой материал на основе шламов, поступающий на термическую переработку, должен соответствовать ряду требований, в частности: заданному содержанию соединений железа в пересчете на Fe_2O_3 , молярному соотношению хромофорсодержащих соединений металлов, а также высокой дисперсности. Как известно, малярно-технические показатели (укрывистость, маслостойкость) пигментов зависят от характера их пористой структуры, размера и формы частиц, удельной поверхности. Широко применяемые пигменты и пигменты-наполнители являются, как правило, полидисперсными материалами, при этом у большинства из них средний размер частиц лежит в пределах 0,2–10,0 мкм, величина удельной поверхности составляет 60–200 м²/г. Частицы

пигментных материалов могут иметь сферическую, игольчатую, пластинчатую и другие формы. Показано, что для продуктов термообработки, получаемых на основе гальваношламов, образующихся при очистке сточных вод электрокоагуляционным методом или с помощью ферриферрогидрозоля, средний размер частиц не превышает 20 мкм, при этом содержание фракции 0–10 мкм может составлять до 90%. Частицы имеют, как правило, шарообразную форму, при этом фактор формы находится в пределах 0,7–0,9. В ряде работ [5, 6] отмечено, что с уменьшением среднего размера частиц увеличивается насыщенность и яркость цвета пигментных материалов и их кроющая способность. Поэтому для повышения пигментных характеристик используют адсорбционное и химическое модифицирование поверхности пигментов. Для химического модифицирования широко применяют неорганические или органические силикаты щелочных металлов, которые вводят на стадиях получения пигмента, таких как химическое осаждение хромофорсодержащих соединений, промывка, сушка.

В данной работе проведены исследования фазового состава и малярно-технических характеристик продуктов термообработки гальваношламов, модифицированных жидким стеклом. С этой целью использовали осадки, образующиеся при очистке сточных вод гальванических производств на ряде предприятий Республики Беларусь, характеристика которых представлена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика гальваношламов

Номер образца шлама	Место отбора проб	Метод очистки	Содержание основных компонентов в шламе, мас. %				Содержание водорастворимых веществ, мас. %	Потери массы при прокаливании 850°C, мас. %
			Fe ₂ O ₃	ZnO	Cr ₂ O ₃	CuO		
1	РУП ДП «Зенит» г. Могилев	Реагентный (каустическая сода)	45,8	8,9	2,2	26,4	1,76	86,9
2	РУП «МАЗ», г. Минск	Реагентный (каустическая сода)	50,1	14,1	3,4	2,4	2,57	87,5
3	ОАО «Белэлектромонтаж», г. Минск	Реагентный (феррофер-ригидрозоль)	41,5	34,6	4,8	–	1,38	85,8
4	ОАО «БЗАЛ», г. Барановичи	Реагентный (каустическая сода)	55,7	1,3	9,4	1,0	1,36	84,9

Примечание. Сушка при 100°C до постоянной массы.

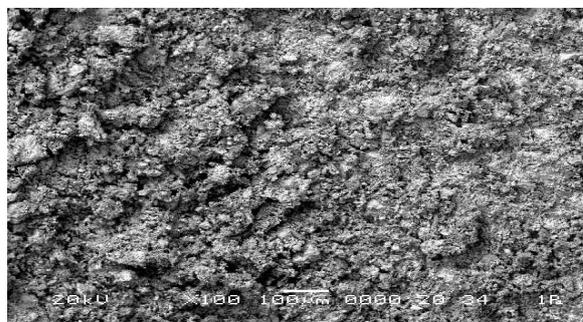
Согласно табл. 1, исследуемые шламы отличались содержанием хромофорных соединений, в частности, железа, хрома, меди.

Основная часть. Модифицирование шламов проводили из расчета массовых соотношений жидкое стекло : шлам (в пересчете на сухой) = 1,25 : 100 (рН = 9); 2,5 : 100 (рН = 10); 5,0 : 100 (рН = 11,5). Суспензию при массовом соотношении вода – шлам, равным 1,5, смешивали с жидким стеклом, тщательно перемешивали и выдерживали при температуре 60–80°C в течение 3–4 ч при постоянном объеме. После фильтрации осадок сушили при 100°C до постоянной массы и подвергали анализу, затем, с целью получения пигментных материалов, термообработывали при заданных температурах. Определение размера и формы частиц осуществляли электронно-микроскопическим методом с использованием сканирующего электронного микроскопа «Jeol JSM – 5610LV» и лазерного микроанализатора распределения частиц по размерам «Analysette 22», фазового состава – с помощью дифрактометра 08 Advance фирмы «Bruker» AXS (Германия). Малярно-технические свойства, в частности укрывистость и маслосъемкость, определяли по стандартным методикам.

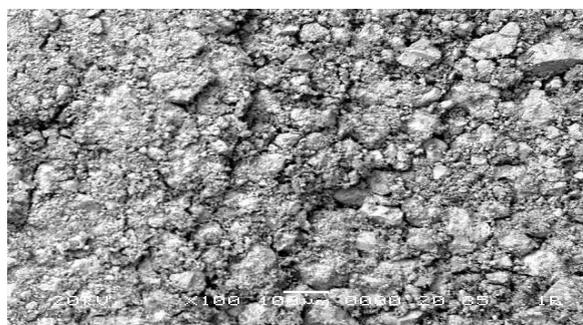
Как показали электронно-микроскопические исследования, модифицирование шламов жидким стеклом приводит к существенному изменению их дисперсности, что подтверждается данными электронной микроскопии модифицированных и немодифицированных шламов (рис. 1).

Модифицированные образцы состоят из частиц неправильной формы, размер которых колеблется от 1 до 30 мкм. Мелкие частицы от-

личаются формой, близкой к шарообразной, в то же время имеются мелкие неизометричные частицы. Анализ гистограмм показывает, что модифицированные шламы имеют довольно узкое распределение частиц по размерам. Частицы размером от 0 до 10 мкм составляют около 95,0 мас. % фракции, в то время как немодифицированный исходный шлам имеет не более 65,0 мас. % (рис. 2).



№ 4



№ 1

Рис. 1. Электронная микрофотография образцов шлама № 4 и 1, модифицированных жидким стеклом

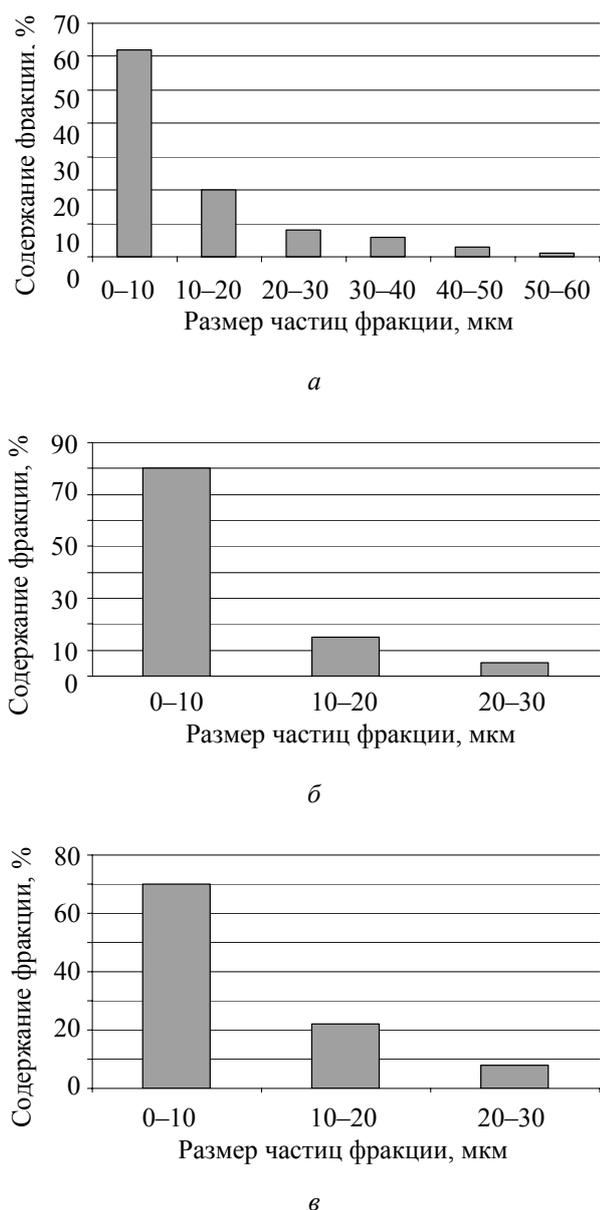


Рис. 2. Распределение частиц по размерам для образцов шламов:
 а – немодифицированный шлам № 4;
 б – модифицированный шлам № 4;
 в – модифицированный шлам № 1

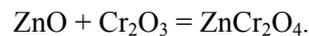
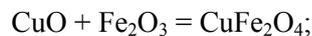
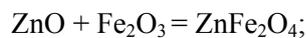
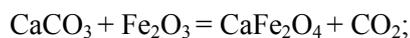
Представленные данные свидетельствуют о повышении дисперсности исследуемых образцов, что скорее всего связано с пептизирующим действием раствора жидкого стекла на осадок в процессе его модифицирования.

Согласно рентгенофазовому анализу, в высушенных шламах соединения железа и других хромофоропределяющих металлов находятся в рентгеноаморфном состоянии. Образец шлама № 1 (табл. 1) имеет светло-коричневый цвет. При термообработке 300°C цвет изменяется до черно-коричневого. Такая окраска обусловлена тем, что в шламе содержится большое

количество гидроксида меди, в результате повышения температуры происходит его дегидратация, которая сопровождается образованием оксида меди, имеющего черный цвет. Дальнейшее повышение температуры до 600°C цвет не изменяет, но при 800°C образец имеет темно-коричневый цвет. Такой же цвет характерен и для продуктов термообработки шлама № 4 при 800°C. Согласно рентгенофазовому анализу, продукты термообработки указанных шламов содержат две кристаллические фазы, которыми являются гематит и маггемит, основной из которых – маггемит. Присутствие маггемита, имеющего структурную формулу $\text{Fe}^{3+}[\square_{1/3}\text{Fe}_{5/3}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$, где \square – катионная вакансия, может быть следствием того, что атомы меди, хрома, никеля могут заполнять катионную вакансию и стабилизировать его структуру, при этом возможно образование шпинели со структурой феррита. В соответствии с этим переход маггемита в гематит затруднен и осуществляется при более высоких температурах.

Железо-цинк содержащий шлам (образцы № 2, 3) характеризуется значительно большим содержанием ZnO и CaO. При температуре 100°C шламы имеют грязно-красноватый оттенок. При повышении температуры до 300°C цвет изменяется до светло-оранжевого (образец шлама № 3), а образец шлама № 2 – до грязно-красного. Цвет образцов сохраняется до температуры 600°C. Шлам № 2, термообработанный при 800°C, имеет красный цвет, что связано с кристаллизацией гематита, а шлам № 3 – светло-красный из-за образования кроме гематита и цинкита, который имеет белый цвет.

Несмотря на то что основной кристаллической фазой является гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в продуктах термообработки, исходя из химического состава шламов, содержатся ферриты, которые образуются по реакциям:



Малярно-технические характеристики исследуемых образцов шламов, термообработанных при различных температурах, представлены в табл. 2. Согласно полученным результатам показатель укрывистости продуктов термообработки исследуемых шламов изменяется в широких пределах в зависимости от температуры термообработки шламов и условий их модифицирования жидким стеклом. Из данных табл. 2 следует, что повышение температуры обработки образцов приводит к значительному повышению кроющей способности образующихся пигментных материалов и уменьшению их маслоемкости.

Таблица 2

Малярно-технические характеристики термообработанных образцов

Номер образца шлама	Температура термообработки, °С	Укрывистость, г/м ²				Маслоемкость, г/100 г				Содержание водорастворимых веществ, мас. %
		Соотношение жидкое стекло : шлам, мас. %								
		0	1,25 : 1	2,5 : 1	5,0 : 1	0	1,25 : 1	2,5 : 1	5,0 : 1	
1	600	35,9	24,7	25,5	36,8	87,3	75,5	73,7	81,2	1,12
2	600	27,5	24,9	25,9	48,9	62,7	52,1	54,3	59,8	1,10
	800	22,2	20,0	25,9	35,8	49,2	48,3	51,6	57,6	1,10
3	600	22,7	21,3	25,1	32,7	66,1	60,1	62,6	69,2	1,67
	800	18,4	12,6	18,5	23,5	54,8	69,3	65,3	62,2	1,67
4	600	22,7	20,7	24,6	32,3	68,2	64,1	67,3	62,3	1,8
	800	11,4	10,0	22,3	26,5	53,8	52,7	60,3	64,6	1,8

Примечание. За единицу шлама приняли 100 г сухого шлама.

Так, при повышении температуры от 600 до 800°С маслоемкость практически во всех образцах уменьшается примерно от 80 до 49 г/100 г. Одновременно с этим наблюдается понижение значений укрывистости с 50–26 до 25–10 г/м². Из полученных результатов исследований следует, что модифицирование шламов жидким стеклом и дальнейшая их термообработка приводит к уменьшению укрывистости, т. е. повышению кроющей способности пигментных материалов. Следует отметить, что минимальным значением укрывистости обладают продукты термообработки шламов № 3 и 4 при термообработке 800°С. Наиболее оптимальным с точки зрения малярно-технических свойств пигментных материалов является массовое соотношение жидкое стекло : шлам (сухой) = 1,25–2,5 : 100 (рН = 9–10). При таком соотношении продукты термообработки характеризуются более насыщенным цветом и лучшими малярно-техническими характеристиками. Для всех образцов при соотношении жидкое стекло : шлам = 1,25 : 100 (рН = 9) содержание водорастворимых веществ в образцах находится на уровне их содержания в пигментах.

Увеличение соотношения жидкое стекло : шлам (в пересчете на сухой) выше 2,5 : 100 (рН = 10) приводит к снижению малярно-технических показателей, а также чистоты и яркости цвета.

Заключение. Модифицирование поверхности жидким стеклом путем нагревания суспензии шлама, содержащей жидкое стекло, приводит к уменьшению дисперсности шламов и образованию продуктов с цветовыми и малярно-техническими характеристиками, соответ-

ствующими синтетическим железосодержащим пигментам. Это позволяет рассматривать гальваношламы как перспективное сырье для получения пигментных материалов с комплексом требуемых свойств.

Литература

1. Будиловский Д., Ещенко Л. С., Салоников В. А. Пигментные материалы на основе термообработанных железосодержащих шламов // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 4, вып. 3. С. 391–395.
2. Кординов В. Д. Разработка технологии пигментов и пигментов-наполнителей на основе железосодержащих отходов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / Белорус. гос. техн. ун-т. Минск, 2001. 238 с.
3. Макаров В. М. Комплексная утилизация осадков сточных вод гальванических производств (гальваношламов): автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Ярославский гос. техн. ун-т. Иваново, 2001. 35 с.
4. Ещенко Л. С. Исследование условий переработки железосодержащих шламов на коричневые пигменты // ЖПХ. 2000. Т. 73, вып. 4. С. 555–559.
5. Калинская Т. В., Панкратова Н. М. Коричневый железо-окисный пигмент // Лакокрасочные материалы и их применение. 1975. № 2. С. 27.
6. Исследование гранулометрического состава пигментов и наполнителей автоматическим фотоседиментометром / Н. И. Редькина [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. 2003. № 1. С. 28–35.

Поступила 14.03.2014