

УДК 658.576.1:622

И. А. Левицкий, проф., д-р техн. наук;
А. И. Позняк, научн. сотр., канд. техн. наук;
О. В. Кичкайло, научн. сотр.
(БГТУ, г. Минск)

УТИЛИЗАЦИЯ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СТЕКЛОВИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В Беларуси железосодержащие осадки, образующиеся после очистки сточных вод гальванических производств, являются наиболее доступными и перспективными материалами для получения фриттованных цветных беспигментных покрытий для декорирования плиток внутренней облицовки стен, а также синтеза архитектурно-строительных стекол. Цветовые характеристики стекловидных материалов, полученных на основе гальванических осадков, определяются в основном содержанием оксидов железа. Кроме того, наличие в отходах соединений хрома оказывает положительное воздействие на процессы стеклообразования и влияет на цветовой тон синтезированных материалов.

Целью данной работы является изучение возможности использования осадков сточных вод очистных сооружений гальванических производств для получения фриттованных цветных беспигментных покрытий для декорирования плиток внутренней облицовки стен, а также декоративных стекол архитектурно-строительного назначения.

Для синтеза фритт выбрана система $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, ограниченная содержанием основных оксидов в следующих пределах, %¹: SiO_2 47,98–58,75; Al_2O_3 5,45–6,63; CaO 13,53–15,64; MgO 1,84–1,96; K_2O 2,07–2,54; Na_2O 0,46–0,88; ZnO 8,95–9,25; B_2O_3 1,53–1,25. В качестве окрашивающего компонента в состав сырьевых композиций вводился продукт технический «Ферригидроксид» (продукт ФГО) [1], образующийся при очистке сточных вод на РУП «Минский тракторный завод» (г. Минск), содержание которого варьировалось от 5 до 30 % с шагом 5 %, при этом массовое содержание оксида железа во фритте изменялось от 3,0 до 15,0 %. Наряду с оксидами железа в состав фритты вводился Cr_2O_3 в количестве 0,27–1,30 % и P_2O_5 – 0,18–0,86 %.

На основе полученных стекол были приготовлены глазурные суспензии, которые наносились на керамический черепок плиток для внутренней облицовки стен после утильного обжига, и затем подвергались политому обжигу при максимальной температуре (1100 ± 10) °C. Физико-химические свойства покрытий следующие:

¹ Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание

блеск 65–73 %, микротвердость находится в пределах от 4020 до 4350 МПа, ТКЛР – $(6,12\text{--}6,57) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Исследования спектральных характеристик синтезированных образцов позволили определить, что доминирующая длина волны покрытий находится в диапазоне от 576 до 585 нм, значения яркости – в пределах 35,6–38,4%, показатели чистоты тона – 41,0–50,5%. Установлено, что увеличение содержания в составах образцов красящих оксидов, вводимых продуктом ФГО, приводит к повышению значений доминирующей длины волны на 1–9 нм и смещению ее в более длинноволновую область спектра.

Изучение показателей физико-химических и оптических характеристик покрытий позволило установить возможность получения цветных беспигментных глазурей с использованием продукта ФГО.

С целью изучения влияния соединений железа на процессы, протекающие в исследуемой системе при нагревании, проведены дифференциальнопокрытий сканирующая калориметрия стеклофритт и рентгенофазовый анализ покрытий.

Выявлено, что рост содержания продукта ФГО в шихтовом составе глазурных покрытий приводит к смещению температуры начала эндотермического эффекта, отвечающего переходу фритт из высоковязкого состояния в жидкое, с 686 до 653 °С. Это свидетельствует о повышении легкоплавкости железосодержащих глазурей, что обусловлено меньшей силой связи Fe – O по сравнению с Si – O и вхождением оксидов Fe_2O_3 в структурную сетку стекла. Определено, что при содержании оксидов железа от 3 до 8,5 % на кривых ДСК фиксируется один экзотермический эффект с максимумом при 890–950 °С, отвечающий образованию кристаллической фазы. С ростом содержания вышеупомянутых оксидов от 10,5 до 15,0 % отмечается наличие двух термических эффектов: 1 – в области температур – 755–805 °С, 2 – 880–910 °С, также соответствующих процессам кристаллизации. Полученные данные согласуются с результатами рентгенофазового анализа, совокупность которых позволила установить особенности формирования железосодержащих глазурных покрытий. Так, невысокое содержание оксидов железа (до 8,5 %) обуславливает кристаллизацию гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), при повышении его количества (от 10,5 до 15 %) наряду с гематитом фиксируется присутствие дифракционных максимумов магнетита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Таким образом, установлена положительная роль оксидов железа при их введении продуктом ФГО в состав фритт на процессы глазурообразования, которая заключается в снижении температуры размягчения и

повышении интенсивности образования соответствующих кристаллических фаз в декоративном покрытии.

За основу при разработке декоративных архитектурно-строительных стекол с использованием технического продукта ФГО взяты промышленные составы для производства марблита (серия М) и армированных стекол (серия А). Содержание продукта ФГО составляло от 6,5 до 16,5 % с шагом 2 %, что обеспечило введение в шихту оксидов железа в количестве 4,7–11,8 %, оксида хрома – 0,4–1,1 %.

При синтезе архитектурно-строительных стекол использовались традиционные сырьевые материалы: кварцевый песок, мел, сода кальцинированная, глинозем. В качестве красителя дополнительно вводился MnO_2 в количестве 2 %. Продукт ФГО перед введением в шихту высушивался при температуре 100–120 °С и измельчался до величины зерен не более 1 мм. Варка стекол производилась в фарфоровых тиглях в газопламенной печи прямого нагрева. Температура варки стекол составляла 1400–1450 °С, выдержка при максимальной температуре – 1 ч. Готовность стекол контролировалась по качеству вытянутой стеклянной нити. Выработка стекла осуществлялась на металлическую плиту и специальные формы с последующим отжигом образцов в электрической лабораторной печи при температуре 580–600 °С. Стекла отличались хорошей технологичностью, не содержали инородных включений, непровара и пузырей. При синтезе стекол установлено, что процессы силикатообразования в шихте с увеличением количества вводимого отхода ФГО происходят быстрее, температура варки снижается на 20–30 °С.

Полученные стекла при толщине образцов 5–6 мм характеризовались черным цветом с блестящей поверхностью. Окраска стекол однородная. При максимальном содержании продукта ФГО (16,5 %) отмечается наличие тонкой опалесцирующей пленки на поверхности стекол. Стекла, содержащие 6,5–8,5 % продукта ФГО, в тонком сколе характеризуются дымчато-зеленым цветом. При увеличении количества вводимого отхода интенсивность окраски стекол увеличивается.

При проведении градиентной термообработки синтезированных стекол установлено действие оксида железа как катализатора кристаллизации. Наиболее выраженной кристаллизационной способностью обладают стекла серии А. В стеклах серии М наличие кристаллической корки отмечено при содержании отхода ФГО в количестве 12,5 %, что соответствует содержанию оксидов железа около 9 %. С увеличением количества введенного продукта ФГО склонность к кристаллизации стекол возрастает, что связано с образованием кристаллических фаз диопсида, аортита, авгита, гематита и магнетита.

По результатам изучения цветовых характеристик стекол установлено, что с увеличением содержания в шихте продукта ФГО наблюдается сдвиг доминирующей длины волн в длинноволновую область спектра от 486 до 495 нм, что проявляется в изменении цветового тона. Чистота цвета уменьшается с 32 до 29 %, яркость – от 4,9 до 3,7 %. Спектральные кривые образцов стекол в видимой части спектра характеризуются коэффициентами пропускания близкими к нулю, что обусловлено значительным содержанием красящих оксидов 3d-элементов (железа, марганца, хрома, никеля). В связи с этим разработанные стекла могут быть реализованы в качестве декоративных стекол архитектурно-строительного назначения.

Введение продукта ФГО приводит к снижению показателей, которые определяются прочностью связей. Так, с увеличением содержания продукта ФГО происходит снижение температуры начала размягчения от 660 до 640 °С (серия А) и от 620 до 600 °С (серия М). Микротвердость стекол серии А находится в интервале 4780–5195 МПа, стекол серии М – 4560–5000 МПа. Значения температурного коэффициента линейного расширения составляют $(71,1\text{--}75,0)\cdot10^{-7}$ для серии А и $(84,2\text{--}88,7)\cdot10^{-7}\text{ K}^{-1}$ для серии М. Плотность опытных стекол находится в пределах 2530–2670 кг/м³. Повышение содержания отхода ФГО в составах шихт вызывает увеличение плотности стекол обеих серий за счет роста содержания ионов с большей атомной массой, в первую очередь, ионов железа.

Таким образом, по результатам проведенного исследования установлена возможность использования железосодержащего отхода ФГО в количестве от 6,5 до 10,5 % при получении архитектурно-строительных стекол с высоким комплексом декоративных и эксплуатационных характеристик: температура начала размягчения составляет 610–620 °С, ТКЛР – $(84,2\text{--}86,5)\cdot10^{-7}\text{ K}^{-1}$, микротвердость – 4780–5000 МПа. Термостойкость стекол составляет 130–140 °С, плотность 2535–2585 кг/м³, водоустойчивость – 98,4–99,1 %.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Лось, А. И. Опыт работы по эксплуатации гальванического оборудования и очистных сооружений на РУП «МТЗ» / А. И. Лось // Материалы 4-го Республиканского научно-технического семинара «Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий», Минск, 4–5 декабря 2014 г. – Минск: БГТУ, 2014. – С. 112–118.