

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ШЛАМОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

И.А. Левицкий, Е.М. Дятлова, Л.Ф. Папко, В.В. Тижовка

БГТУ

Ключевые слова: гальванический шлам, фритта, глазурь, керамическая масса, термостойкость, термический коэффициент линейного расширения, водопоглощение.

The integrated investigations of electroplating production waste including their chemical and phase composition as well as toxicity and heating behavior have been carried out. The possibility of their utilization for the silicate material production has been established.

Изучена серия отходов гальванического производства различных предприятий - шламов, образующихся на очистных сооружениях в процессе обезвреживания промывных вод и отработанных растворов от химических и электрохимических процессов, путем выделения в осадок гидроксидов металлов нейтрализацией известью. Микрорентгеноструктурный и химический анализы указывают на многокомпонентность осадков с преобладанием катионов Ca^{2+} и Fe^{3+} , а также с присутствием катионов Cr^{3+} , Zn^{2+} , Ti^{2+} . Удельная поверхность порошка отходов $5.2 \text{ м}^2/\text{г}$. Фазовый состав шламов представлен кристаллическими образованиями небольших размеров, включающими кальцит, оксид хрома (III), железа (III), соединения никеля.

Токсикологические и радиологические исследования шламов, проведенные в Белорусском НИИ санитарии и гигиены, позволяют отнести их к IV классу опасности; отходы не являются источником

радиоактивного загрязнения. При нагревании отходов в температурном интервале до 1300°C обнаруживаются следы сернистого ангидрида и аммиака, концентрация которых на порядок меньше предельно допустимых. Проведенная комплексная оценка шламов обеспечила высокотемпературный синтез ряда силикатных материалов.

Разработаны составы масс двух серий, включающие глину новорайскую и никифоровскую, перлит, бой стекла, гальванический шлам (серия М) и глину веселовскую, николаевскую, стеклобой, нефелин-сиенитовый концентрат и шлам гальванический (серия П). Оптимальное содержание шламов в серии М и П составляет соответственно 20-25 и 15-20 мас.%. Увеличение количества шламов приводит к повышению водопоглощения, что, очевидно, связано с количеством образующегося при обжиге расплава, заполняющего поры между частицами. Это значит, что на первом этапе доля жидкофазного спекания возрастает за счет присутствия легкоплавких эвтектик, что способствует интенсификации жидкофазного спекания. Это достигается тем, что вводимые в состав массы плашки (нефелин-сиенитовый концентрат, перлит, бой стекла) вносят значительную долю щелочных оксидов, которые, обладая малой энергией взаимодействия с кислородными катионами, дробят образующиеся кремнекислородные комплексы; последние становятся меньше и подвижнее, что на первых порах улучшает спекание материала. С увеличением количества шламов уменьшается доля щелочных оксидов и возрастает количество кальцийсодержащего компонента. При введении RO в алюмосиликатную систему уменьшается доля расплава, заполняющего поры между частицами. За счет диссоциации кальций- и магнийсодержащих материалов с выделением CO увеличивается доля газовой фазы, что приводит к разрыхлению структуры. Вероятно, образование новых кристаллических фаз идет с меньшим изменением объема, чем объясняется повышение водопоглощения образцов. Крупные, менее подвижные ионы Ca^{2+} , принимают участие в формировании таких составляющих массы, как волластонит, анортит, геденбергит, наряду с железистыми составляющими гематитом и магнетитом. Установлено, что на формирование структуры и свойств оказывает значительное влияние соотношение $\text{R}_2\text{O}:\text{RO}$ и у

оптимальных составов оно находится в пределах 0.2-0.9. В этом случае плитки имеют оптимальные показатели свойств, обусловленные рациональным сочетанием структурных составляющих систем.

Керамические фасадные плитки, изготовленные из синтезированных масс, имеют темно-коричневый, шоколадный и оливково-коричневый цвет черепка и могут использоваться без глазурных покрытий. Температура обжига их составляет 1050-1070°C. ТКЛР находится в пределах $(62.1-63.5) \cdot 10^{-7}$ град⁻¹.

Для фасадной керамики разработаны также составы глазурей в системе датолитовый концентрат - перлит-гальванический шлам - кварцевый песок - каолин. Установлено, что внешний вид, качество, цвет и свойства глазурных покрытий определяются соотношением $\text{CaO}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$. При соотношении 9.5-12.0% получают матовые покрытия бархатистой фактуры, блеск которых составляет 10-25%. При увеличении этого значения свыше 12% формируется сборчатое покрытие, характеризующееся скатыванием глазури в плотные, графически четкие валики с обнажением керамического черепка. При соотношении $\text{CaO}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ меньше 9.5% обеспечивается покрытие с полуматовой фактурой, блеск возрастает до 26-50%. Блестящее (блеск свыше 50%) покрытие наблюдается при указанном соотношении менее 5.0%.

Цвет глазури определяется количеством вводимых гальванических шламов и изменяется от оливково-серого до палево-зеленого и зелено-коричневого. Оптимальное содержание шламов в шихте составляет 20-30 мас.%. Температура наплавления глазурей данного типа 1050-1070°C, ТКЛР лежит в пределах $(68.2-74.0) \cdot 10^{-7}$ град⁻¹. Основными кристаллическими фазами являются волластонит $\beta\text{-CaSiO}_3$ и гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Гальванические шламы могут быть использованы и для получения сырых глазурей, обеспечивающих температуру наплавления 940-960°C, характеризующихся высоким блеском (68-84%). Содержание гальванических шламов в глазури составляет 20-35 мас.% в сочетании с боратом кальция, нефелин-сиенитовым концентратом, глиной огнеупорной. Глазури характеризуются полупрозрачным покрытием, присутствуют кристаллические образования, представленные гематитом

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 и $\alpha\text{-SiO}_2$, они незначительны по размерам и количеству. Наблюдаются также процессы ликвации капельной формы. Изучение структурных особенностей формируемого при термообработке глазурного слоя проводили с помощью спектрометра UR-20 с использованием призм KBr и NaCl. Установлено, что в структуре глазурного покрытия имеются группировки с различной степенью полимеризации: от каркасных до островных. В присутствии значительного количества модифицирующих оксидов образование анионных группировок каркасного типа может быть связано с повышением степени полимеризации тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ за счет встраивания $[\text{AlO}_4]$ и $[\text{BO}_4]$. Наряду с борокислородными тетраэдрическими группировками $[\text{BO}_4]$ в структуре глазури имеются тригональные группы $[\text{BO}_3]$. Глазури могут быть использованы для декорирования художественной керамики, изразцов, фасадной керамики, черепицы. Цвет покрытия - черно-зеленый.

Наиболее значительные исследования проведены по синтезу фриттованных цветных глазури для облицовочных плиток и изразцов печных в системах $\text{Na}_2\text{O-CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O-CaO-BaO-MgO-B}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Гальванические шламы в составах глазури содержатся от 20 до 45%. Покрытия характеризуются широкой цветовой гамой от бежевого до черного цветов, включая все оттенки коричневого, а также вишнево-красного и красно-коричневого. Блеск покрытий составляет 75-83%, ТКЛР- $(54.7\text{-}63.8) \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$, термостойкость 220-260°C, температура варки фритта - 1250-1300°C. Установлено, что определяющую роль в формировании фазового состава глазури играет содержание в них оксидов - доноров кислорода: K_2O , Na_2O и CaO . В связи с небольшим колебанием содержания K_2O и Na_2O роль CaO являлась преобладающей. Составы глазури, содержащие 10-15% CaO , характеризуются фазовым составом продуктов кристаллизации в виде магнетита Fe_3O_4 и маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, обеспечивают высокую интенсивность окраски черного цвета. По мере увеличения количества CaO до 20% наряду с магнетитом Fe_3O_4 , обнаружено образование гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, покрытие становится коричневого цвета. С увеличением CaO , видимо, происходит построение тетраэдрических полиэдров алюминия и бора, а оставшийся

кислород принимает участие в образовании железокислородных тетраэдров. Возрастает количество шестикоординированного железа, появляются железокислородные области, что способствует интенсификации процесса кристаллизации гематита. С увеличением количества отходов до 45-50% кристаллизуется волластонит CaSiO_2 и анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

В связи с широким использованием фриттованных глазурей были проведены их токсикологические исследования в НИИ санитарии и гигиены, покрытия рекомендованы для изделий, применяемых в строительстве жилых и общественных зданий.

Предложены также составы стекол для производства цветных стеклоблоков и стеклотары при содержании гальванических шламов в них 10-20%. При этом обеспечивается сниженная на 100-120°C температура варки.

Синтез цветных глазурей, стекол, керамических масс обеспечивает полное исключение из состава глазурей дефицитных красящих оксидов, а также оксидов цинка и цирконового концентрата, решает вопросы утилизации отходов производства.

Промышленные испытания всех составов показали реальную возможность использования гальванических шламов для синтеза силикатных материалов.