

УДК 667.628.117

**Л. С. Ещенко**, доктор технических наук, профессор (БГТУ);  
**Л. Ю. Малицкая**, научный сотрудник (БГТУ);  
**Г. М. Жук**, младший научный сотрудник (БГТУ)

### ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ТЕРМООБРАБОТКИ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ

Изучены процесс и состав продуктов термообработки гальваношламов, отличающихся качественным и количественным составом хромофоропределяющих компонентов, в зависимости от условий термообработки. Установлено, что при термообработке гальваношламов в зависимости от содержания кислорода в газовой среде и хромофоропределяющих соединений возможно образование ряда фаз переменного состава в виде твердых растворов кислорода в различных модификациях оксида железа – магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , маггемит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Показано, что на стадии термообработки шламов кристаллические структуры твердых тел со строго определенным расположением атомов сохраняют стехиометрию лишь при определенном парциальном давлении кислорода, которое является функцией температуры. Образование ферритных продуктов определяет цвет пигмента-наполнителя и содержание водорастворимых веществ.

Process and composition of heat treatment products of galvanic slimes which have different qualitative and quantitative composition of chromophore determining components are studied depending on the heat treatment conditions. It is established that the heat treatment of the galvanic slimes under different oxygen concentrations in the gas phase and chromophore determining compounds leads to the formation of a number of phases of variable composition in form of oxygen solid solution in different modifications of iron oxide – magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , maghemite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and hematite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . It is shown that crystal structures of solids with well-defined arrangement of atoms retain stoichiometry only at a certain partial pressure of oxygen on the step of slime heat treatment. This pressure is a function of temperature. Formation of ferrite products determines the color of pigment-filler and content of water-soluble substances.

**Введение.** Одним из перспективных направлений переработки осадков гальванических производств является получение на их основе декоративных материалов для производства строительных материалов. Мировая потребность в минеральных пигментах и пигментах-наполнителях составляет 5,5–6,0 млн. т и с каждым годом стабильно увеличивается. Среди всех пигментов железоксидные по объемам потребления занимают 18–20% рынка. Поставка пигментов и пигментов-наполнителей в Республику Беларусь в настоящее время осуществляется в основном из России, Украины, Германии, Китая.

Ежегодно на машиностроительных, металлообрабатывающих и других предприятиях нашей страны образуются около 19 тыс. т шламов, которые характеризуются высоким содержанием железа, являющегося хромофором. Согласно [1, 2], цветовые характеристики железоксидных пигментных материалов, полученных на основе термообработанных шламов гальванических производств, определяются в основном содержанием оксидов железа в форме гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  или магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Кроме того, в шламах присутствуют соединения хрома, никеля, меди, содержание которых зависит от состава сточных вод гальванических производств и находится на уровне

2–25 мас. %, что влияет на цветовой тон железоксидных пигментных материалов. При термообработке границы образования соединений  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  –  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  чрезвычайно чувствительны к изменению температуры и парциального давления кислорода в газовой среде. Из данных [2] следует, что кристаллические структуры образующихся железосодержащих соединений со строго определенным расположением атомов сохраняют стехиометрию лишь при определенном парциальном давлении кислорода, которое является функцией температуры. Показано [3], что при химическом твердофазном взаимодействии оксидов железа с оксидами других металлов образуются фазы переменного состава или соединения, склонные к сильному разупорядочению, характеризующиеся высокой концентрацией неравновесных дефектов. В результате наличия атомных, электронных дефектов часть атомов или ионов покидают регулярные позиции в узлах решетки и переходят в новое положение, в результате чего возможно образование зародышей новой фазы. Отмечена [4] вероятность не только катионных замещений, но и изменение атомного состояния  $\Sigma\text{Me}/\text{O}$  в кристаллических структурах. В связи с этим, в зависимости от состава гальваношламов и условий их термообработки, возможно образование ряда фаз переменного состава в виде

твердых растворов кислорода в различных модификациях оксида железа и шпинелей, отличающихся как химическим составом и структурой, так и цветовым тоном. Однако несмотря на многочисленность опубликованных данных сведения о влиянии газовой среды на фазовый состав продуктов термообработки гальваношламов практически отсутствуют.

Целью данной работы явилось изучение процесса и продуктов термообработки гальваношламов, отличающихся качественным и количественным составом хромофоропределяющих компонентов, в зависимости от условий термообработки.

**Экспериментальная часть.** Объектами исследования служили гальванические шламы, образующиеся на машиностроительных предприятиях Республики Беларусь, отличающиеся содержанием соединений железа, хрома, никеля, цинка, меди и кальция, химический состав которых в пересчете на оксиды металлов представлен в табл. 1. Исследуемые шламы, высушенные при 100°C, термообработывали в муфельной печи при температуре 850°C в течение 2 ч в открытых и плотно закрытых тиглях при прочих одинаковых условиях, в частности масса образца, диаметр и высота тигля. Фазовый состав полученных продуктов определяли с помощью рентгенофазового анализа, содержание основных компонентов – по стандартным методикам.

Обобщенные данные по изучению влияния условий термообработки шламов на фазовый состав и цвет образующихся продуктов приведены в табл. 2. Продукты после сушки и термообработки шламов при 850°C имеют насыщенный темно-коричневый или черно-коричневый цвет. Согласно результатам рентгенофазового анализа (рисунок), продукты термообработки, полученные как в открытых тиглях, так и закрытых, содержат хромофоропределяющие кристаллические фазы в виде магнетита и гематита. Так, железо-медьсодержащий шлам № 1, термообработанный при 850°C в открытом тигле, содержит магнетит. Согласно [4], магнетит имеет структурную формулу  $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$  и стати-

ческое распределение двух- и трехзарядных катионов в октаэдрических узлах решетки. Подобно другим кислородсодержащим фазам переменного состава сохраняет стехиометрию при определенном парциальном давлении кислорода. Наряду с магнетитом  $Fe_3O_4$  характерно наличие кристаллической фазы, идентифицированной как  $CuO$ . Отсутствие в продуктах термообработки карбоната кальция, который, согласно рентгенофазовому анализу, присутствует в исходном шламе, свидетельствует о его разложении с выделением  $CO_2$  в газовую фазу, что влечет уменьшение парциального давления кислорода над твердой фазой. При этом образуется  $CaO$ , который способен вступать в реакцию ферритизации с  $Fe_2O_3$  с образованием ферритов типа  $4CaO \cdot FeO \cdot Fe_2O_3$ , которые совершенно не растворяют магнетит, однако магнетит способен растворять ферриты кальция. Как следует из экспериментальных данных, несмотря на высокое содержание соединений цинка в образце № 2, при его термообработке в открытом тигле идентифицируется только одна кристаллическая фаза – магнетит, а в закрытом тигле – три фазы: магнетит, карбонат кальция и оксид цинка. Наличие кристаллической фазы  $ZnO$  в образце может быть связано, во-первых, с малой растворимостью его в оксидах железа и способностью сохранять свой состав, во-вторых, возможностью образования в низкокислородной среде шпинельной фазы  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ , значения межплоскостных расстояний которой мало отличаются от значений фазы  $ZnO$ .

Рентгенограмма железо-, никель-, хромсодержащего образца № 3, термообработанного при 850°C в открытом тигле, по набору межплоскостных расстояний соответствует  $\alpha-Fe_2O_3$ . Образование только гематита в данном случае может быть обусловлено высоким содержанием соединений железа и низким – соединений карбоната кальция (табл. 2), при разложении которого образуется меньший объем  $CO_2$ . Известно [5], что ионы никеля, хрома оказывают стабилизирующее действие, отличаются способностью сохранять устойчиво кристаллическую решетку образующихся соединений шпинелевидного типа.

Таблица 1

Химический состав гальванических шламов

Номер шлама	Место образования шлама	Содержание основных компонентов в шламе, мас. %					
		$Fe_2O_3$	NiO	CuO	ZnO	$Cr_2O_3$	CaO
1	РУП ДП «Зенит» (Могилев)	50,79	0,52	26,44	8,93	2,19	6,27
2	ОАО «Белэлектромонтаж» (Минск)	41,53	–	–	34,69	4,81	14,34
3	ОАО «БЗАЛ» (Барановичи)	68,69	8,06	0,97	1,25	9,39	2,37

Примечание. Содержание компонентов в образцах, высушенных при 100°C.

Таблица 2

## Влияние воздушной среды при термообработке шламов на цвет образующихся продуктов

Номер образца	Шлам	Условия термообработки					
		в открытых тиглях			в закрытых тиглях		
		Фазовый состав	Содержание водорастворимых веществ, мас. %	Цвет	Фазовый состав	Содержание водорастворимых веществ, мас. %	Цвет
1	Железо-, медь-содержащий	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (магнетит), SiO <sub>2</sub> , CuO	1,19	Темно-коричневый	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (магнетит), CaCO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	0,94	Темно-коричневый
2	Железо-, цинк-, кальций-содержащий	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (магнетит)	2,36	Темно-коричневый	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (магнетит), CaCO <sub>3</sub> , ZnO	1,35	Темно-коричневый
3	Железо-, никель-, хром-содержащий	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (гематит), SiO <sub>2</sub>	5,34	Красно-коричневый	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (магнетит), CaCO <sub>3</sub>	0,83	Черно-коричневый

Согласно данным [3], можно предположить, что при температуре 850°C в случае, когда термообработка протекает в открытом тигле, парциальное давление кислорода в окружающей среде может превысить равновесное, состояние системы неустойчиво и сопровождается переходом кислорода из газовой фазы в решетку твердой фазы. При этом атомы кислорода, адсорбированные на поверхности кристаллов, оттягивают недостающие им электроны от катионов и превращаются в ионы кислорода, достраивая кубическую решетку оксидов железа. Отмечено [4], что при некоторой предельной концентрации дефектов имеющиеся кристаллические структуры становятся нестабильными и разрушаются, что приводит к ослаблению энергии связи кислорода с металлами и растворению Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

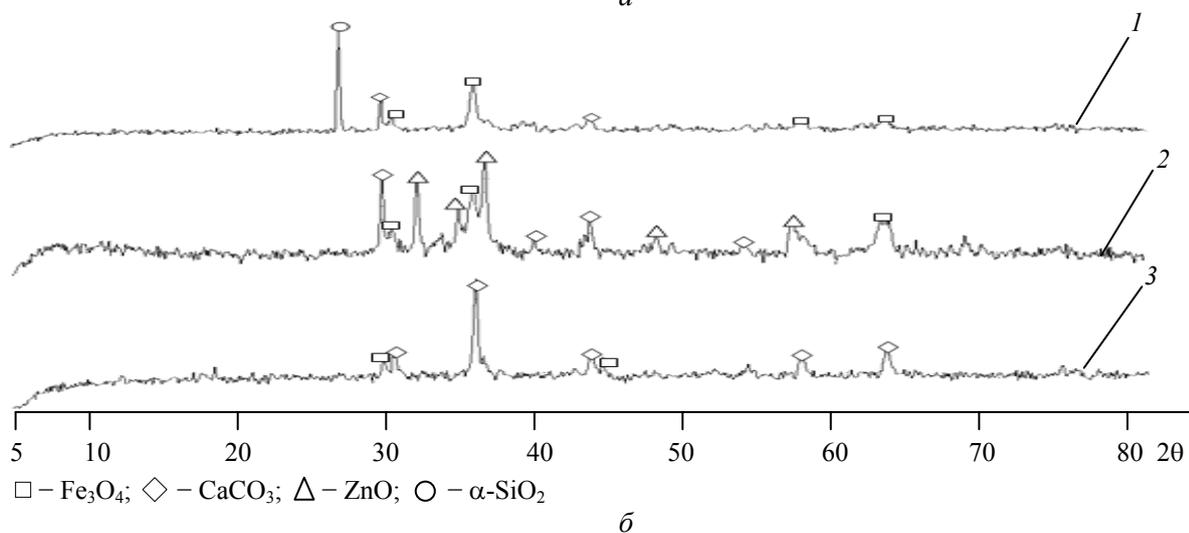
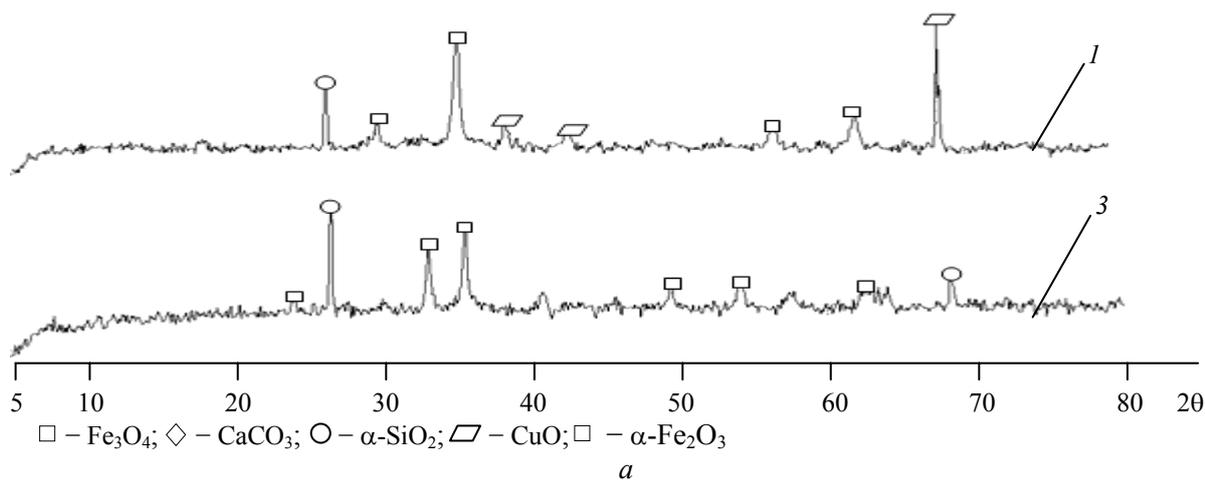
В продуктах термообработки, полученных в закрытых тиглях для всех исследуемых групп шламов, отмечается наличие пиков с межплоскостным расстоянием, характерным для магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (рисунок). Кроме того, характерно наличие карбоната кальция CaCO<sub>3</sub>, который не разлагается при заданных условиях термообработки. По-видимому, в замкнутом объеме при недостатке кислорода равновесное состояние системы также неустойчивое и сопровождается, как отмечают авторы [4], выравниванием химических потенциалов кислорода и удалением его из решетки оксида железа в газовую среду, с одновременным понижением степени окисления эквивалентного количества Fe<sup>3+</sup> до Fe<sup>2+</sup>.

Различное содержание кислорода в газовой среде при термообработке шламов влияет не

только на химический, фазовый состав образующихся продуктов, но и на содержание в них водорастворимых веществ. Так, продукты, полученные в открытых тиглях, отличаются высоким содержанием водорастворимых веществ. Особенно это заметно для образцов № 2 и 3, в которых содержание соединений хрома в пересчете на Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 4,8 и 9,4 мас. % соответственно. Это, по-видимому, связано с окислением хрома (III) и образованием хроматов в процессе термообработки, что было показано ранее [6]. В газовой среде при недостатке кислорода процесс образования хроматов затормаживается, что следует из экспериментальных данных, представленных в табл. 2.

Согласно экспериментальным данным (табл. 2), термообработка при одной и той же температуре, но различном составе газовой среды над твердой фазой влияет как на фазовый, химический состав образующихся продуктов, так и на их цветовой тон. Так, формирование фазы гематита при термообработке железо-, никель-, хромсодержащего шлама в открытом тигле обуславливает красно-коричневый цвет продуктов термообработки. Недостаток кислорода в реакционной зоне при термообработке того же шлама приводит к образованию черно-коричневых продуктов, что, скорее всего, связано с содержанием в их составе соединений трехвалентного хрома, степень окисления которого в данных условиях низкая.

**Заключение.** Установлено, что хромофоропределяющими кристаллическими фазами в продуктах термообработки шлама при 850°C являются в зависимости от состава шламов магнетит или гематит.



Рентгенограммы образцов, полученных в различной воздушной среде:

*a* – в открытых тиглях; *б* – в закрытых тиглях:

1 – образец № 1; 2 – образец № 2; 3 – образец № 3 (табл. 2)

Показано, что увеличение содержания кислорода в газовой фазе приводит к интенсификации процесса окисления Cr (III) в Cr (VI), увеличению водорастворимых веществ за счет образования хроматов и получению продуктов термообработки черно-коричневого цвета.

### Литература

1. Ещенко, Л. С. Исследование условий переработки железосодержащих шламов на коричневые пигменты / Л. С. Ещенко, В. Д. Кординов // ЖПХ. – 2000. – Т. 73, вып. 4. – С. 555–559.

2. Будиловскис, Д. Исследование процесса и продуктов термообработки шламов, полученных при очистке сточных вод с помощью ферроферригидрозоля / Д. Будиловскис, Л. С. Ещенко // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77, вып. 9. – С. 1520–1524.

3. Ещенко, Л. С. Исследование условий и продуктов термической переработки гальваношламов в лабораторных и промышленных условиях / Л. С. Ещенко, Л. Ю. Малицкая, Г. М. Жук

// Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий: материалы 2-го Респ. научн.-техн. семинара, Минск, 19 сент. 2012 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2012. – С. 92–96.

4. Левин, Б. Е. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов / Б. Е. Левин, Ю. Д. Третьяков, Л. М. Летюк. – М.: Металлургия, 1979. – 470 с.

5. Будиловскис, Д. Пигментные материалы на основе термообработанных железосодержащих шламов / Д. Будиловскис, Л. С. Ещенко, В. А. Салоников // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 4, вып. 3. – С. 391–395.

6. Кординов, В. Д. Разработка технологии пигментов и пигментов-наполнителей на основе железосодержащих отходов: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / В. Д. Кординов; Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2001. – 238 л.

Поступила 27.02. 2013