

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

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МАЙОЛИКОВЫХ ИЗДЕЛИЙ И ПЕЧНЫХ ИЗРАЗЦОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Важнейшей задачей для повышения стабильности и экономической эффективности производства керамических материалов, в частности майоликовых изделий и печных изразцов является использование местного минерального сырья и техногенных отходов при изготовлении продукции. В качестве последних в настоящей работе исследованы осадки сточных вод, образующиеся в гальванических отделениях предприятий РУП «МТЗ», ЗАО «Атлант» и ОАО «БМЗ». Комплексная оценка вышеуказанных отходов (химический, минералогический и гранулометрический состав), включая токсикологическую оценку, показала, что они могут найти широкое применение в производстве различных силикатных материалов, что связано с близостью основных характеристик осадков сточных вод к природному сырью.

В связи с этим разработаны составы сырьевых композиций для изготовления печных изразцов, в которых исследуемые осадки сточных вод вводились взамен легкоплавкой глины месторождения «Лукомль» (Витебская обл., Республика Беларусь) в количестве от 3 до 18 %¹.

Эффективность использования гальванических шламов оценивалась преимущественно по показателям теплопроводности экспериментальных образцов, поскольку печные изразцы применяют для облицовки каминов и печей отопления с целью аккумуляции теплоты и более равномерной ее передачи в помещение.

На рисунке 1 приведена зависимость коэффициента теплопроводности образцов изделий, полученных при температуре обжига (950±5) °С, от вида и количественного содержания гальванических шламов.

Анализ данных, приведенных на рисунке 1, свидетельствует о нелинейной зависимости коэффициента теплопроводности экспериментальных образцов от вида и количественного

¹ Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание

содержания шламов.

Установлено, что введение шламов АТЛАНТ и БМЗ до 9 % вызывает снижение теплопроводности материала, при дальнейшем росте содержания отходов показатели теплопроводности повышаются. Следует отметить, что введение шлама МТЗ вызывает монотонное повышение значений коэффициента теплопроводности образцов вследствие активного спекания компонентов массы.

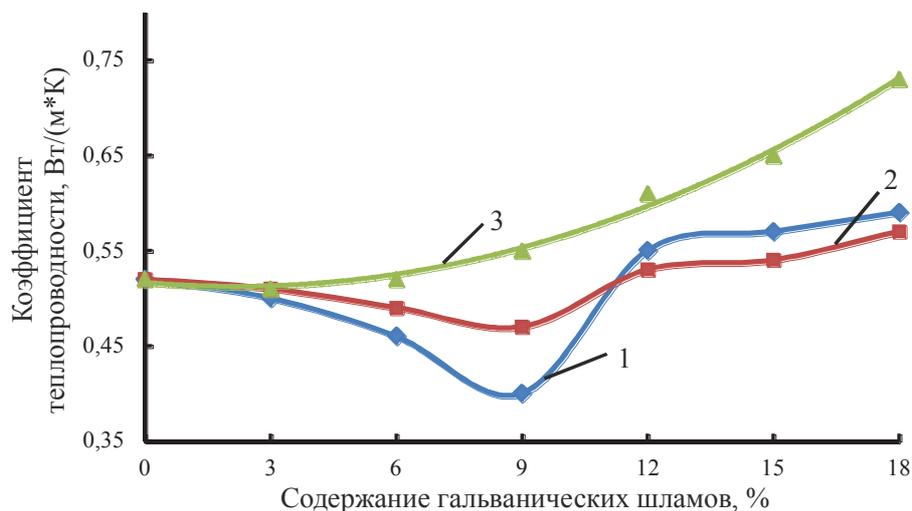


Рисунок 1 – Зависимость коэффициента теплопроводности образцов от содержания шлама АТЛАНТ (1), БМЗ (2) и МТЗ (3)

Результаты проведенного рентгенофазового анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии показали, что в составе шлама БМЗ диагностируются дифракционные максимумы гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), при этом также отмечается наличие неявных максимумов карбоната кальция. В гальваническом шламе АТЛАНТ оксид кальция полностью связан в форме карбоната. Вышеприведенные отличия обусловлены особенностями технологического процесса очистки сточных вод. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что именно диссоциация карбоната кальция, присутствующего в составе шламов, является причиной высокой величины пористости образцов (27–35 %) и, соответственно, низких значений теплопроводности. Это обуславливается невысокой проводимостью воздуха, который заполняет воздушные прослойки пор, создавая эффективный барьер на пути теплового потока.

Поскольку печные изразцы эксплуатируются в режиме «нагрев–охлаждение», проведено изучение температурного коэффициента линейного расширения, результаты которого показали, что введение в сырьевые композиции гальванических шламов в исследуемом

количественном диапазоне приводит к некоторому повышению их значений, которые составляют $(5,98-7,13) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Однако эти значения обеспечивают требуемую согласованность черепка с глазурными покрытиями, что обуславливает высокую термостойкость готового изделия и, соответственно, повышают срок их эксплуатации.

Установлено, что введение в сырьевые композиции отходов гальванических производств ОАО «Атлант» в количестве 9 % способствует формированию пористой структуры материала, что обуславливает пониженные значения теплопроводности печных изразцов, улучшает их эксплуатационные характеристики и обеспечивает утилизацию осадков сточных вод гальванических производств.

Для получения образцов майоликовых изделий использовалась глина месторождения «Гайдуковка» (Минская обл., Республика Беларусь) и один из рассмотренных выше осадков, содержание которого варьировали от 3 до 18 % с шагом 3 %. Опытные образцы изготавливались по технологии пластического формования со шликерной подготовкой массы и последующим обжигом в электрической печи в температурном интервале $(900-1000) \pm 10 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Синтезированные образцы характеризовались отсутствием деформации и черной сердцевины. Окраска черепка однотонная и имеет однородную структуру на изломе. Введение в состав массы гальванических отходов способствовало усилению окраски черепка и получению художественной керамики широкой цветовой гаммы: от бежево-розовых и кремово-оранжевых (осадки Атлант и БМЗ) до красно- и рыже-коричневых (осадок МТЗ) с различными оттенками, яркостью и насыщенностью тона.

При изучении физико-химических характеристик синтезированных материалов для получения майоликовых изделий установлено, что введение в составы масс отходов Атлант, БМЗ и МТЗ оказывает разрыхляющее действие на их структуру. Это отражается в ухудшении показателей спекания: наблюдается рост водопоглощения с 16,0 до 31,1 % и пористости с 33,4 до 44,5 %, соответственно понижение значений плотности от 1740 до 1515 кг/м^3 и усадки – от 6 до 4 %. Зависимости прочности образцов при изгибе показывают, что при увеличении концентрации вводимых добавок (до 18 %) ее значения монотонно снижаются от 7,1 до 3,3 МПа.

При температурах обжига 900–1000 $^\circ\text{C}$ все опробованные добавки не оказывают интенсифицирующего действия на спекание материалов. В этом случае повышение пористости образцов обусловлено, очевидно, увеличением в составах масс количества компонентов с небольшой насыпной массой (порошки осадков),

являющихся практически инертным наполнителем и не участвующих в спекании. Значения термического коэффициента линейного расширения опытных образцов находятся в интервале $(6,2-7,4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и хорошо согласуются с ТКЛР глазури, используемой для майоликовых изделий, что обеспечивает требуемую термическую стойкость готового керамического изделия и прочность сцепления основы с глазурным покрытием.

Рентгенофазовым анализом установлено, что качественный состав исследованных материалов практически идентичен и представлен анортитом ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), кварцем ($\alpha\text{-SiO}_2$), магнетитом (Fe_3O_4) и гематитом ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Причем, у материалов с добавками отходов содержание анортита максимально. Это, по-видимому, ухудшает спекание масс из-за интенсивного связывания значительной части ионов алюминия и кварца, необходимых для образования расплава. Электронно-микроскопическими исследованиями обнаружена близость строения образцов. Структура материалов с использованием отходов представлена агрегатами аморфизированных глинистых компонентов сложного состава, стекловидной фазой и порами. Наблюдаются единичные кристаллы правильного габитуса, преимущественно призматические, различных размеров – от 0,8 до 6 мкм. Поры в массах преимущественно округлые, реже вытянутые, сообщающиеся друг с другом через узкие соединительные каналы. Размер пор составляет 0,5–15 мкм.

В результате промышленной апробации разработанных майоликовых масс в производственных условиях ОАО «Белхудожкерамика» установлено, что при введении в составы масс промышленных отходов Атлант, БМЗ и МТЗ обеспечивается формирование бездефектного глазурного и акрилового покрытий. Глазурованные образцы составов с содержанием отходов до 6 % характеризуются водопоглощением 15,8–17,2 %, что соответствует требованиям СТБ 841–2003 для майоликовых декоративных изделий. Водопоглощение глазурованных образцов с максимальным количеством осадков (18 %) находится в интервале 21,5–24,7 %. При декорировании образцов акриловыми красками их водопоглощение составляет 21,6–29,1 %. Это позволяет рекомендовать указанные составы для изготовления скульптур и лепных изделий декоративного назначения.

Таким образом, проведенные исследования показали реальную возможность использования гальванических осадков сточных вод, образующихся на ЗАО «Атлант», РУП «БМЗ» и РУП «Минский тракторный завод», в составах сырьевых композиций для получения печных изразцов и майоликовых декоративных изделий.