

мер, в числе которых: создание мест временного хранения отходов, образующихся после проведения демеркуризационных работ; определение порядка финансирования работ по доставке данных отходов на специализированные объекты хранения (объекты захоронения).

ЛИТЕРАТУРА

1 Зубрицкий, В.С. Обращение со ртутьсодержащими отходами. Ситуация в Республике Беларусь. Зарубежный опыт. Требования экологической безопасности / В.С. Зубрицкий, Н.А. Кульбеда; под ред. В.В. Ходина // Минск: Бел НИЦ «Экология», 2010. – 56 с.

УДК [628.169:66.087.7]+666.3

И.А. Левицкий, проф., д-р техн. наук;

Ю.Г. Павлюкевич, доц., канд. техн. наук;

Е. О. Богдан, ассист., О. В. Кичкайло, мл. науч. сотр. (БГТУ, г. Минск)

УТИЛИЗАЦИЯ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ В КЕРАМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Проведены комплексные исследования осадков сточных вод гальванических цехов ОАО «Белорусский металлургический завод», ПО «Минский тракторный завод» (МТЗ), РУП «Гомельский станкостроительный завод им. Кирова» (ГСЗ), ОАО «Ратон» (Ратон), РУП «Гомельский завод литья и нормалей» (ГЗЛиН), ЗАО «Атлант» (Атлант), которые образуются в объемах от 30 до 380 т/год и требуют утилизации.

Анализ химического состава данных осадков гальванических производств позволил классифицировать их по содержанию основного компонента на две группы: с высоким содержанием оксида железа (50-75¹%): осадки МТЗ, ГСЗ, Ратон; кальцийжелезосодержащие (29,8 % CaO; 23,7 % Fe₂O₃ + FeO): осадки ГЗЛиН, Атлант.

Осадки первой группы являются аморфными сложными гетерополисоединениями или гидратированными полимерами, содержащими молекулярные звенья, включающие Fe(Me)(OH)–O–, а также ортофосфатные группы. В осадках второй группы оксид кальция присутствует в виде CaSO₄·2H₂O, CaSO₄·0,5H₂O и CaCO₃, другие составляющие присутствуют в виде аморфных соединений. Железо, никель, марганец, хром и кадмий осаждаются в виде гидроксидов, медь, цинк – в виде фосфатов.

Все исследуемые отходы являются полидисперсными материалами с различным содержанием частиц и их агломератов размером от

¹ – здесь и далее по тексту приведено массовое содержание

0,2 до 60 мкм в зависимости от метода очистки сточных вод и получения осадков.

При термической обработке осадков сточных вод гальванических производств первой группы в качестве основных кристаллических фаз образуются гематит, маггемит, магнетит, второй группы – гематит и гидроксипатит.

В соответствии с токсикологическими исследованиями все перечисленные гальванические отходы отнесены к 3 классу опасности.

Особенности поведения при нагревании осадков сточных вод гальванических производств и преобладание в составе гидроксида железа во многом определяют их физико-технические свойства и возможность использования в керамическом производстве в качестве компонента масс, обеспечивающего получение объемно окрашенных изделий [1, 2].

При синтезе образцов объемно окрашенных керамических материалов использовались глины месторождений «Заполье», «Городное», ДНПК и один из рассмотренных выше отходов гальванических производств в количестве до 30 %.

Установлено, что основными факторами, влияющими на цвет синтезированных материалов, являются химический состав отхода и его содержание в массе, а также температура обжига получаемых материалов. Использование в качестве компонента массы железо- и кильдийжелезосодержащих отходов способствует углублению в различной степени естественного цвета красножгущихся глин и получению образцов объемно окрашенной керамики от рыже- и красно-коричневых до коричневых и шоколадно-коричневых тонов. При увеличении температуры обжига от 1000 до 1050°C и повышении содержания в составах масс всех исследуемых отходов наблюдается смещение доминирующей длины волны в более длинноволновую область спектра, увеличение насыщенности тона на 2-10,5 % и закономерное снижение яркости образцов на 0,5-3,0 %.

В исследуемых керамических массах для получения лицевого кирпича объемное окрашивание обеспечивается за счет ионов переходных d-элементов, вводимых с гальваническими отходами, преимущественно (Fe^{2+} , Fe^{3+}). Другие d-элементы (Mn, Zn, Cr, Ni, Cu), суммарное содержание которых в составах керамических масс составляет от 1,0 до 14,7 % в пересчете на оксиды, не только принимают участие в окрашивании, но и оказывают влияние на процессы фазообразования путем стабилизации железосодержащих фаз (маггемит, магнетит и гематит), характеризующихся различной окраской.

Определено, что для получения образцов коричневой и красно-коричневой окраски различной яркости и насыщенности сумма окси-

дов ($RO + R_2O_3 + R_2O$)** в керамических массах должна находиться в пределах 31-38 % при соотношении $(FeO + Fe_2O_3)/R_2O - (3,1-5,0)$ и содержании оксидов железа не менее 14 %. Окраска материалов в рыже-коричневые тона обеспечивается суммой оксидов ($RO + R_2O_3 + R_2O$), находящейся в пределах 27-32 %, при предельном соотношении $(FeO + Fe_2O_3)/R_2O - (2,0-2,8)$ и содержании оксидов железа не менее 8 %, оксидов кальция – не менее 11 %.

Установлено положительное влияние на физико-химические характеристики обожженных образцов при введении в состав керамических масс осадков сточных вод в количестве 20-25 %. Достигаемый уровень свойств при температуре обжига 1050°C характеризуется водопоглощением 13,0-20,9 %, кажущейся плотностью 1840-1970 кг/м³, открытой пористостью – 25,6-38,3%, механической прочностью при изгибе и сжатии – 5,0-8,5 МПа и 21,2-33,9 МПа соответственно, морозостокостью – более 50 циклов попеременного замораживания и оттаивания.

Осадки сточных вод гальванических производств, характеризующиеся высоким содержанием оксидов железа, соответствуют требованиям, предъявляемым к керамзитовому сырью, и могут быть использованы в качестве корректирующих добавок для регулирования вспучиваемости глин при производстве керамзитового гравия.

При получении керамзитового гравия использовалась глина месторождения «Кустиха», применяемая на Петриковском заводе, а в качестве корректирующей добавки – осадки сточных вод гальванических производств БМЗ в количестве 5-12,5 %.

Введение осадков сточных вод БМЗ в состав сырьевой смеси в исследованных пределах содержания при получении керамзитового гравия приводит к росту пористости образцов, снижению плотности, что является весьма актуальным в производстве искусственных пористых заполнителей. Однако при содержании отходов в количестве более 10 % уменьшается интервал вспучивания сырьевой смеси, что может отрицательно сказаться на качестве получаемой в процессе обжига продукции.

При ускоренном обжиге керамзитового гравия оксид железа Fe_2O_3 , вводимый с гальваническими отходами, оказывает определяющее влияние на процессы формирования пористого материала. Согласно дифференциально-термическим исследованиям в температурном интервале 270-335°C происходит разложение оксигидратов железа с образованием $\gamma-Fe_2O_3$, который затем кристаллизуется в гематит и сохраняется при окислительной атмосфере печи вплоть до 1000-1100°C, что согласуется с литературными данными [3]. Процесс вспу-

** – сумма $CaO, MgO, CuO, MnO, ZnO, NiO, FeO$; R_2O – сумма Na_2O и K_2O ; R_2O_3 – сумма Fe_2O_3 и Cr_2O_3 .

чивания материала вследствие восстановления оксидов железа происходит после завершения процессов выделения гидроксидов из глинистых минералов, за счет CO и H_2 , образующихся из органических веществ и при разложении карбонатов CaCO_3 . Последние диссоциируют при температуре выше 800°C [4].

Керамзит, полученный с использованием осадков сточных вод гальванических производств, характеризуется потерей массы после 20 циклов попеременного замораживания и оттаивания – 0,83 %, сопротивлением раздавливанию – $3,9 \text{ Н/мм}^2$, насыпной плотностью $515\text{--}560 \text{ кг/м}^3$, содержанием водорастворимых сернистых и сернокислых соединений – не более 0,2%, интервалом вспучивания сырьевой смеси – $1130\text{--}1160^\circ\text{C}$.

Исследование возможного неблагоприятного влияния ионов тяжелых металлов, содержащихся в осадках сточных вод гальванических производств, на окружающую среду и экологическую безопасность продукции показало, что в водных вытяжках образцов керамического кирпича и керамзита их количество полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым Министерством здравоохранения Республики Беларусь по содержанию химических элементов в почве и воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

Выводы. Анализ результатов комплексных исследований позволяет сделать вывод о возможности использования осадков сточных вод гальванических производств в керамической промышленности при производстве кирпича и камней керамических, пористых заполнителей. Организация рециклинга позволит не только использовать образуемые отходы, но и решить вопросы ресурсосбережения и экологической безопасности.

ЛИТЕРАТУРА

1 Кучерова, Э. А. Использование шламов гальванических цехов в производстве керамического камня / Э. А. Кучерова // Промышленность строительных материалов. Сер. 2. Керамическая промышленность – М.: ВНИИЭСМ, 1987. – Вып. 12. – С. 4-5.

2 Альперович, И. А. Новое в технологии лицевого керамического кирпича объемного окрашивания / И. А. Альперович // Строительные материалы. – 1993. – № 7. – С. 54-58.

3 Горшков, В. С. Термография строительных материалов / В. С. Горшков. – М.: Стройиздат, 1968. – 238 с.

4 Колесников, Е. А. Вспучивание легкоплавких глин / Е. А. Колесников // Стекло и керамика. – 1974. – № 5. – С. 28-30.