

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

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАССЫ ДЛЯ ПЕЧНЫХ ИЗРАЗЦОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ШЛАМОВ

Печные изразцы относятся к керамике хозяйственно-бытового назначения и представляют собой декоративные изделия, применяемые для облицовки и кладки лицевых поверхностей отопительных и бытовых печей. Эти отделочные элементы аккумулируют тепло, придают печной кладке дополнительную прочность, закрывают дефекты и трещины, тем самым оберегая помещение от проникновения угарных газов и потерь тепла.

В настоящее время в ряде зарубежных стран наблюдается повышенный интерес к применению печных изразцов, обусловленный как возможностью использования альтернативных и дешевых энергоносителей при отоплении домов, так и декоративным решением в дизайне интерьера.

Многими исследователями [1–2] отмечено, что составы масс для изготовления печных изразцов, как правило, подобраны эмпирическим путем, при этом многие физические и теплофизические характеристики изделий подробно не изучались.

Настоящее исследование посвящено оптимизации состава керамической массы для изготовления печных изразцов с целью улучшения их теплофизических характеристик при сохранении комплекса требуемых физико-химических свойств и невысокой стоимости изделий за счет использования в сырьевых композициях осадков сточных вод, образующихся в гальванических отделениях промышленных предприятий Республики Беларусь.

В настоящее время в Республике Беларусь производство печных изразцов организовано в ОАО «Красносельскстройматериалы» (Волковысский район, Гродненская обл.) и базируется на использовании легкоплавкой глины месторождения «Лукомль» (Витебская обл.) и брака изразцов – отхода собственного производства. В качестве дополнительных компонентов, вводимых в сырьевые композиции масс, применялись гальванические шламы, образующиеся на РУП «Минский тракторный завод» (МТЗ), ОАО «Атлант» (АТЛАНТ) и ОАО «Белорусский металлургический завод» (БМЗ). Следует отметить, что основным ограничивающим фактором широкого использования этих отходов в промышленном производстве является непосто-

мство их химического состава, вариация которого достигает до 20 %¹, и высокая исходная влажность гальванических шламов (60–80 %), что требует их предварительной сушки и гомогенизации. При проведении исследований использовались усредненные пробы отходов, химический состав которых приведен в таблице.

Таблица – Усредненный химический состав гальванических шламов

Гальваниче- ские шламы	Содержание оксидов, %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	CaO	MgO	K ₂ O+ Na ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂	SO ₂	ZnO	ппп
АТЛАНТ	1,5	0,1	21,7	28,2	1,4	1,3	19,8	8,1	2,6	—	15,3
БМЗ	—	—	20,9	29,8	0,8	0,9	14,5	10,2	1,3	2,7	18,9
МТЗ	0,5	0,2	58,6	5,9	2,2	2,7	3,2	1,2	2,5	9,6	13,4

Предварительные исследования рентгенофазового состава, определенного на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы «Bruker» (Германия), и дифференциально-сканирующей калориметрии, выполненной на приборе DSC 404 F1 Pegasus фирмы Netzsch (Германия), гальванических шламов позволили определить, что наиболее перспективными добавками являются отходы АТЛАНТ и БМЗ, введение которых в сырьевые композиции, предположительно, будет способствовать повышению теплофизических характеристик изразцов, в частности снижению показателей теплопроводности.

Так, в составе шлама БМЗ диагностируются дифракционные максимумы, которые принадлежат гипсу (CaSO₄·2H₂O), при этом также отмечается наличие неявных максимумов карбоната кальция. В гальваническом шламе АТЛАНТ оксид кальция полностью связан в форме карбоната, шлам МТЗ – рентгеноаморфен.

Нагревание шлама АТЛАНТ сопровождается многочисленными термическими эффектами в силу их сложного и неоднородного химического состава, однако наиболее глубокий эндоэффект наблюдается в температурном интервале 700–850 °С и отвечает разложению кальция с выделением летучего анионного остатка CO₃²⁻. Неглубокий эффект с минимумом при 663 °С, вероятно связанный с разложением небольшого количества карбонатов, и эндоэффект в температурной области 1150–1200 °С, отвечающий разложению сульфата кальция, фиксируются при нагревании шламов БМЗ. Различное поведение и фазовый состав шламов обусловлены особенностями технологического

¹ – здесь и далее по тексту приведено массовое содержание

процесса очистки сточных вод (электрокоагуляция, нейтрализация, реагентная очистка).

В связи с тем, что степень теплопроводности материала зависит от ряда факторов — таких, как его природа, структура, и, самое главное, пористость, диссоциация карбонатов, присутствующих в гальванических шламах АТЛАНТ и БМЗ, будет способствовать разрыхлению структуры образцов с сохранением высокой величины открытой пористости и, соответственно, снижению коэффициента теплопроводности.

Для проверки выдвинутой гипотезы разработаны составы масс для получения образцов изделий с введением гальванических шламов в количестве от 3 до 18 % взамен легкоплавкой глины.

Установлено, что введение гальванических шламов МТЗ способствует получению наиболее плотных и механически прочных образцов, что объясняется химическим составом шламов и особенностями спекания керамических масс с высоким содержанием оксидов железа.

Выявлено, что зависимость открытой пористости образцов от содержания шламов АТЛАНТ и БМЗ является нелинейной: введение гальванических шламов до 9 % вызывает повышение открытой пористости образцов до 33,5 и 28,9 % соответственно, при дальнейшем росте содержания отходов показатели пористости образцов снижаются. Для объяснения данной зависимости необходимо рассмотреть два параллельных процесса, имеющих место при обжиге изделий (950 °С): диссоциация карбонатов и образование расплава при спекании материала. При невысоком содержании шламов АТЛАНТ и БМЗ (3–9 %) процесс диссоциации карбонатов является лимитирующим по сравнению с образованием расплава. При этом количество оксидов железа, введенных со шламами, недостаточно для образования большого количества эвтектического расплава с оксидами щелочных и щелочно-земельных металлов, присутствующих в компонентах массы, что обеспечивает сохранение высокой пористости образцов до температуры обжига 950 °С.

По мере роста содержания шлама (свыше 9 %) в составе сырьевых композиций содержание карбоната кальция и оксидов железа в массе увеличивается. При этом количество образующего при обжиге расплава постепенно нарастает, что приводит к более активному спеканию материала, заполнению свободного порового пространства, снижению величины открытой пористости образцов и повышению коэффициента теплопроводности.

Зависимость коэффициента теплопроводности материала от со-

держания шламов обратно пропорциональна зависимости пористости. Следует отметить, что минимальные значения данного показателя (0,42 Вт/(м·К)) наблюдаются для образцов, содержащих 9 % шлама АТЛАНТ. Уменьшение значений теплопроводности при росте открытой пористости образцов связано с низкой проводимостью воздуха, который заполняет воздушные прослойки пор, создавая эффективный барьер на пути теплового потока.

Таким образом, выбран оптимальный состав сырьевой композиции, содержащий 9 % шлама АТЛАНТ, обеспечивающий наряду с низкими значениями коэффициента теплопроводности, требуемые показатели усадки (4,5–5,0 %), механической прочности при сжатии (36–41 МПа) и температурного коэффициента линейного расширения $((7,08–7,27) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1})$.

Отмечено, что отходы гальванических производств МТЗ в сырьевых композициях для изготовления изразцов играют роль интенсификатора спекания и их введение приводит к линейному снижению показателей открытой пористости и, соответственно, увеличению значений коэффициента теплопроводности. Это вызвано образованием при плавлении отхода достаточного количества алюмосиликатного расплава с невысокой вязкостью, а также флюсующим действием оксида железа, содержащимся в значительных количествах в указанном шламе, обуславливающим смещение процессов спекания в область более низких температур. Следует также отметить, что с ростом температуры обжига повышается реакционная способность тонкодисперсных частиц шламов, что приводит к увеличению эффективности их взаимодействия с другими компонентами массы, в результате чего процесс спекания протекает более интенсивно.

Проведенные исследования позволили сделать вывод о возможности использования гальванических шламов АТЛАНТ в количестве 9 % в производстве печных изразцов с улучшенными теплофизическими характеристиками. Вместе с этим решается проблема утилизации промышленных отходов, которые ежегодно накапливаются в значительных количествах на очистных сооружениях предприятия, нарушая экологическую обстановку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Buchner, Klaus. Optimisation of ceramic heat storage of stoves / Klaus Buchner, Hermann Hofbauer // *Energy and Buildings*. – 2003. – Vol. 35. – P. 1121–1128.
2. Varga, Gabriel. Dilatometry of stove tile ceramic material Letovice / Gabriel Varga, Igor Štubna // *Anyagtechnologia*. – 2008. – Vol. 3. – P. 65–67.