

но-техн. семинара, Минск, 6–7 декабря 2011 / Белорус. гос. технолог. ун-т; – Минск, 2011 г. – С.115–119.

2 Макаров, В. М. Практическое использование осадков, содержащих оксиды тяжелых металлов / В. М. Макаров и др. // Химия и технология воды. – 1984. – Т. 6. – № 1. – С. 35–37.

3 Семенов, В. В. Обезвреживание шламов гальванических производств методом ферритизации / В. В. Семенов, С. И. Варламов, Е. С. Климов // Экология и промышленность России. – 2005. – Вып. 1. – С. 34–36.

4 Распопов, Ю. Г. Основные стадии синтеза железоксидных пигментов из растворов Fe(II) / Ю. Г. Распопов и др. // Журнал прикладной химии. – 1987. – Т.60. – № 5. – С. 1101–1105.

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., канд. техн. наук;

О. В. Кичкайло, мл. научн. сотр.; А. Н. Шиманская, асп.  
(БГТУ, г. Минск)

### **ОСАДКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА – МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КОМПОНЕНТ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

В настоящее время значительная доля в общем объеме промышленных отходов металлургической и машиностроительной промышленности Республики Беларусь принадлежит осадкам сточных вод гальванических производств. Одним из наиболее рациональных направлений утилизации рассматриваемых отходов является их использование в качестве техногенного сырья при получении керамических материалов строительного назначения, так как данное производство является крупнотоннажным и позволяет реализовывать значительные объемы отходов.

В связи с этим, целью настоящего исследования явилось комплексное изучение осадков сточных вод, а также установление возможности их использования для получения объемно окрашенного керамического кирпича и архитектурно-строительной керамики, пористых заполнителей, керамической плитки для облицовки стен, а также цветных глазурных покрытий.

На основании анализа объемов образующихся осадков сточных вод, изучения их химического состава выбраны осадки следующих предприятий Беларуси: РУП «Гомельский станкостроительный завод им. Кирова» (ГСЗ), ОАО «Ратон» (Ратон), РУП «Минский тракторный

завод» (МТЗ), РУП «Гомельский завод литья и нормалей» (ГЗЛиН), РУП «Белорусский металлургический завод» (БМЗ) и ЗАО «Атлант» (Атлант).

Анализ химического состава осадков сточных вод гальванических производств позволил классифицировать их по содержанию основного компонента на следующие группы:

- с высоким содержанием оксидов железа (46–68 %<sup>\*</sup>): осадки МТЗ, ГСЗ, Ратон;
- кальцийжелезосодержащий (22–37 % CaO; 22–25 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): осадки ГЗЛиН;
- кальцийжелезофосфорсодержащие (22–39 % CaO; 13–30 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 11–28 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>): осадки Атлант и БМЗ.

Для получения керамического кирпича, а также архитектурно-строительной керамики использовалось комбинирование глинистого сырья месторождений «Заполье», «Городное» (Республика Беларусь), «Новорайское» (Украина), отличающегося как по химическому и минеральному составу, так и по технологическим свойствам. Общее содержание глинистой составляющей масс находилось в пределах 70–95 %. Для получения объемно окрашенных изделий с улучшенными физико-техническими характеристиками применялся индивидуально один из рассмотренных выше осадков, содержание которого варьировалось от 5 до 50 %. Опытные образцы керамического кирпича изготавливались методом полусухого прессования, а архитектурно-строительной керамики – методом пластического формования и последующим обжигом в электрической печи в температурном интервале (950–1100)±20 °С.

Анализ результатов проведенных исследований позволяет сделать вывод о возможности использования осадков сточных вод гальванических производств в керамической промышленности при производстве экологически безопасных строительных материалов. Так, использование в качестве компонента керамической массы 15–25 % осадков сточных вод гальванических производств с высоким содержанием оксидов железа (осадки МТЗ, ГСЗ и Ратон) наряду с глинистой составляющей позволяют получать объемно окрашенную архитектурно-строительную керамику и кирпич насыщенных красно-коричневых и шоколадных тонов с высоким уровнем физико-технических свойств (водопоглощение 13,8–14,9 %, механическая прочность при сжатии 28,1–33,9 МПа, морозостойкость более 50 циклов попеременного замораживания и оттаивания). Керамиче-

<sup>\*</sup> – здесь и далее по тексту приведено массовое содержание

ские массы, содержащие до 25 % осадков Атлант, ГЗЛиН и до 15 % осадков МТЗ, ГСЗ и Ратон, могут рекомендоваться для производства керамического кирпича и камней. При этом изделия характеризуются следующими показателями свойств: водопоглощение 17,8–20,9 %, механическая прочность при сжатии 25,1–25,5 МПа, морозостойкость 50 циклов.

Гальванические осадки с высоким содержанием оксидов железа соответствуют требованиям, предъявляемым к керамзитовому сырью, и использовались в качестве корректирующих добавок для регулирования вспучиваемости глин при производстве керамзита.

При получении керамзитового гравия использовалось легкоплавкое глинистое сырье белорусских месторождений: «Кустиха», являющееся основной сырьевой базой Петриковского керамзитового завода ОАО «Гомельский ДСК» и «Лукомль» – ОАО «Новолукомльский завод керамзитового гравия». В качестве корректирующей добавки применялись отходы гальванических производств БМЗ и МТЗ в количестве 5–15 % с шагом 1 %.

Введение гальванических осадков сточных вод в состав сырьевой смеси в исследованных пределах содержания при получении керамзитового гравия приводит к росту пористости образцов и снижению плотности, что является весьма актуальным в производстве искусственных пористых заполнителей. Однако при этом осадки сточных вод, при их содержании более 10 %, уменьшают интервал вспучивания сырьевой смеси, что может отрицательно сказаться на проведении процесса обжига в заводских условиях.

В результате оценки комплекса физико-химических и технологических свойств образцов определено оптимальное количество вводимых отходов: 8–10 % осадков БМЗ, 7–8 % осадков МТЗ для составов на основе глины «Кустиха» и 7–8 %, 6–7 % осадков соответственно для составов на основе глины «Лукомль». Керамзитовый гравий оптимальных составов характеризуется потерей массы после 20 циклов попеременного замораживания и оттаивания – 0,83 %, сопротивлением раздавливанию – 3,9 Н/мм<sup>2</sup>, насыпной плотностью 515–560 кг/м<sup>3</sup>, содержанием водорастворимых сернистых и сернокислых соединений – не более 0,2 %, интервалом вспучивания сырьевой смеси – (1130–1160) ± 10 °С.

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 керами-

ческого 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.

В качестве основного сырья при исследовании и разработке составов керамических масс для изготовления плитки для внутренней облицовки стен выбраны материалы, применяемые на ОАО «Керамин»: глина месторождения «Гайдуковка», глина марки Курдом-3, каолин Жежелевского месторождения марки КЗ-1, песок кварцевый марки ВС-050-1, гранитоидные отсевы Микашевичского месторождения, доломит. В качестве корректирующих добавок использовались осадки сточных вод гальванических производств Атлант и МТЗ в количестве 1,5–6,0 % с шагом 1,5 %.

Достижимый уровень свойств керамической плитки для внутренней облицовки стен при введении в состав масс указанных осадков сточных вод в количестве 1,5–6,0 % и температуре обжига  $1100 \pm 10$  °С характеризуется усадкой – 0,7–0,9 %, водопоглощением – 14,4–16,9 %, кажущейся плотностью –  $1880\text{--}2020$  кг/м<sup>3</sup>, открытой пористостью – 29,1–31,7 %, механической прочностью при изгибе – 15,7–20,1 МПа, термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) –  $(7,41\text{--}7,63) \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>.

Наличие в гальванических отходах значительного количества оксидов железа в совокупности с другими красящими оксидами – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, CuO, ZnO – может оказывать положительное влияние на процессы стеклообразования и создает предпосылки для получения глазурей широкой цветовой гаммы, преимущественно коричневых тонов. Синтез глазурных покрытий производился в системе сырьевых компонентов: осадок МТЗ, доломит, алюмоборосиликатная фритта, кварцевый песок, технический глинозем, колеманит, цинковые белила и глина огнеупорная. Количество вводимого отхода определялось из содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и составляло 15–27 %. Глазурный шликер готовился мокрым помолом, обжиг декорированных плиток осуществлялся в газопламенной печи при температуре  $1153 \pm 10$  °С в течение  $58 \pm 5$  мин в производственных условиях ОАО «Керамин».

В результате исследований показана эффективность использования отхода МТЗ в количестве 15–19 % в сырьевых композициях для производства цветных покрытий для декорирования плиток для полов, что позволяет исключить из состава дорогостоящие жаростойкие пигменты. При этом микротвердость глазурей составляет 7500–7700 МПа, ТКЛР –  $(65,0\text{--}68,0) \cdot 10^{-7}$  К<sup>-1</sup>, блеск – 54–65 %, термическая

стойкость – 125 °С, степень износостойкости – 2–3, цвет покрытий – рыже-коричневый. Все глазурные покрытия являются химически стойкими к раствору № 3 по ГОСТ 27180.

Анализ результатов комплексных исследований позволяет сделать вывод о возможности использования гальванических осадков сточных вод в многотоннажном керамическом производстве объемно окрашенного керамического кирпича и архитектурно-строительной керамики, пористых заполнителей, керамической облицовочной плитки, а также цветных глазурных покрытий. Организация рециклинга позволит не только использовать образуемые отходы, но и решить вопросы ресурсосбережения и экологической безопасности.

УДК 667.613.3

И.В. Пищ, д-р техн. наук, проф.;

А.Е. Соколовский, доц., канд. хим. наук;

Н.А. Гвоздева, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

### СИНТЕЗ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ФОСФАТНЫХ ПИГМЕНТОВ

В последние годы все более востребованы в лакокрасочной промышленности, в частности, для приготовления грунтовок и грун-тэмалей, антикоррозионные фосфатные пигменты.

К фосфатным пигментам относятся фосфаты хрома, алюминия, магния, цинка. Также проводятся исследования по получению различных модифицированных фосфатных пигментов, представляющих композиции из фосфатных соединений и переходных металлов.

В работе использованы термический и химический методы синтеза. На основе фосфорсодержащих алюмосиликатных систем  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-(P_2O_5)$  исследовано влияние частичного и полного замещения ионов  $Mg^{+2}$   $Al^{3+}$  на хромофоры  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ , а также  $SiO_2$  на  $P_2O_5$  на физико-химические свойства пигментов. Установлено, что при термообработке происходит изменение структуры и цветовых характеристик пигментов в зависимости от температурно-временных параметров. При введении  $P_2O_5$  снижается температура синтеза и интенсивность окраски. Кристаллическая фаза пигментов представлена ортофосфатом магния, периклазом, шпинелью, ортофосфатом алюминия, а также орто- и пирофосфатами переходных металлов. Синтезированные пигменты обладают высокой химической стойкостью к концентрированной серной кислоте и к 20%-ному раствору NaOH, обладают невысокой водорастворимостью. Синтезированные пигменты могут быть рекомендованы для использования в составе грунт-эмалей.