

УДК 666.616:67.08

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕЧНЫХ ИЗРАЗЦОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Д-р техн. наук **И. А. ЛЕВИЦКИЙ** (e-mail: keramika@belstu.by), канд. техн. наук **А. И. ПОЗНЯК**

Белорусский государственный технологический университет (Беларусь, г. Минск)

Приведены результаты исследований возможности использования гальванических шламов в качестве компонента сырьевой композиции для изготовления печных изразцов и показано влияние отходов на теплофизические характеристики изделий. Введение осадков сточных вод гальванических производств ОАО «Атлант» и ОАО «Белорусский металлургический завод» в количестве 9 % способствует формированию структуры керамики с рациональным соотношением кристаллической, жидкой и газовой фаз, что обеспечивает снижение теплопроводности материала при сохранении требуемых показателей механической прочности и термостойкости

Ключевые слова: печные изразцы, гальванические шламы, открытая пористость, теплопроводность, механическая прочность, структура

Важной задачей при создании и усовершенствовании существующих видов керамических материалов является разработка экологически ориентированных промышленных технологий, которые базируются на комплексном использовании природного сырья и крупнотоннажных техногенных отходов. При условии получения качественной керамической продукции уровень использования отходов в технологическом цикле должен быть максимальным, что позволит существенно снизить себестоимость продукции и улучшить экологическое состояние окружающей среды.

На сегодняшний день к числу отраслей, в которых образуется наибольшее количество крупнотоннажных отходов, следует отнести черную и цветную металлургию. В технологических циклах данных предприятий широко применяют гальванические покрытия. При очистке стоков гальванических производств различными методами (электрокоагуляция, нейтрализация, реагентная очистка) образуются аморфные осадки, ежегодно накапливающиеся в большом количестве, которые необходимо утилизировать [1].

Цель настоящего исследования – изучение осадков сточных вод, образующихся в гальванических отделениях промышленных предприятий Республики Беларусь РУП «Минский тракторный завод» (МТЗ), ОАО «Атлант» (АТЛАНТ), ОАО «Белорусский металлургический завод» (БМЗ), для установления возможности их использо-

вания в составах сырьевых смесей при производстве печных изразцов.

В настоящее время изготовление печных изразцов в ОАО «Красносельскстройматериалы» (Гродненская область, Республика Беларусь) базируется на использовании легкоплавкой глины месторождения «Лукомль» (Витебская область, Республика Беларусь) и брака изразцов – отхода собственного производства. На основе данных сырьевых материалов разработаны составы композиций для получения образцов изделий с введением гальванических шламов в количестве от 3 до 18 %* взамен легкоплавкой глины.

Химический состав представительных проб гальванических шламов и используемых сырьевых материалов приведен в табл. 1.

Гальванический шлам представляет собой пастообразную тонкодисперсную массу от черного до темно-коричневого цвета плотностью 1160 – 1240 кг/м³, pH изменяется от 3,4 до 7,9, влажность составляет 65 – 85 %.

При составлении шихтовых смесей используемые отходы подвергали сушке, после чего смешивали с остальными компонентами массы. Сырьевые композиции готовили в следующей последовательности: мокрый помол компонентов массы, частичное обезвоживание шликера на фильтр-прессе, пластическое формование, сушка образцов и их обжиг при температурах (950...1000) ± 5 °С.

* Здесь и далее приведено массовое содержание, %.

Таблица 1. Химический состав применяемых отходов и сырьевых материалов

Материал	Массовое содержание, %										
	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	п.п.п.
Гальванические шламы:											
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	48,6	6,3	2,2	2,7	10,7	1,2	2,5	9,7	15,4
Глина «Лукомль»	51,4	17,4	8,4	5,7	2,3	4,6	—	—	—	—	10,2
Бой изделий	57,3	19,4	9,4	6,4	2,6	4,4	—	—	—	—	0,5

В табл. 2 приведены основные физико-химические и декоративные характеристики образцов, полученных с использованием шламов в исследованном количественном диапазоне при различной температуре обжига.

Исследования показали, что введение гальванических шламов МТЗ способствует получению более плотных и механически прочных образцов, что, по-видимому, объясняется химическим составом шламов и особенностями спекания керамических масс.

Общая усадка синтезированных образцов нахо-

дится в пределах 5,3 – 10,5 %, и ее показатели зависят как от температуры обжига, так и от природы и количества введенных шламов. Более высокие значения усадки характерны для образцов, изготовленных с использованием шламов МТЗ, что связано с увеличенным количеством расплава, возникающем при спекании масс. Это является следствием образования легкоплавких эвтектик между оксидами железа и оксидами щелочных металлов, а также тонкодисперсности гальванических шламов и, следовательно, их повышенной активности, что в результате ведет к более высокой плотности и прочности синтезированных образцов.

Таблица 2. Физико-химические свойства и цвет образцов изразцов

Свойства	Показатели свойств образцов, полученных с использованием шламов		
	АТЛАНТ	БМЗ	МТЗ
Усадка образцов, %, обожженных при температуре:			
950 °С	6,5 ± 1,2	7,2 ± 1,2	8,9 ± 1,3
1000 °С	7,0 ± 1,3	7,4 ± 1,3	9,2 ± 1,3
Кажущаяся плотность образцов, кг/м ³ , обожженных при температуре:			
950 °С	1700 ± 85	1720 ± 70	1810 ± 95
1000 °С	1715 ± 90	1735 ± 85	1840 ± 80
Механическая прочность при сжатии образцов, МПа, обожженных при температуре:			
950 °С	36,0 ± 6,4	39,0 ± 5,2	48,0 ± 7,3
1000 °С	41,0 ± 5,0	44,0 ± 4,9	56,0 ± 7,5
Цвет керамических образцов (по 1000-цветному атласу ВНИИ им. Д. И. Менделеева), обожженных при температуре:			
950 °С	Кремowo-оранжевый 4.0–12/2	Кремowo-оранжевый 4.0–12/2	Красно-коричневый 0–6/10
1000 °С	Светло-красно-коричневый 3.3–2.6	Светло-красно-коричневый 3.3–2.6	Шоколадный 3.3–2/10
ТКЛР образцов, 10 ⁻⁶ К ⁻¹ , обожженных при температуре:			
950 °С	7,08 ± 0,45	7,15 ± 0,50	7,13 ± 0,18
1000 °С	7,27 ± 0,49	7,30 ± 0,50	7,21 ± 0,20

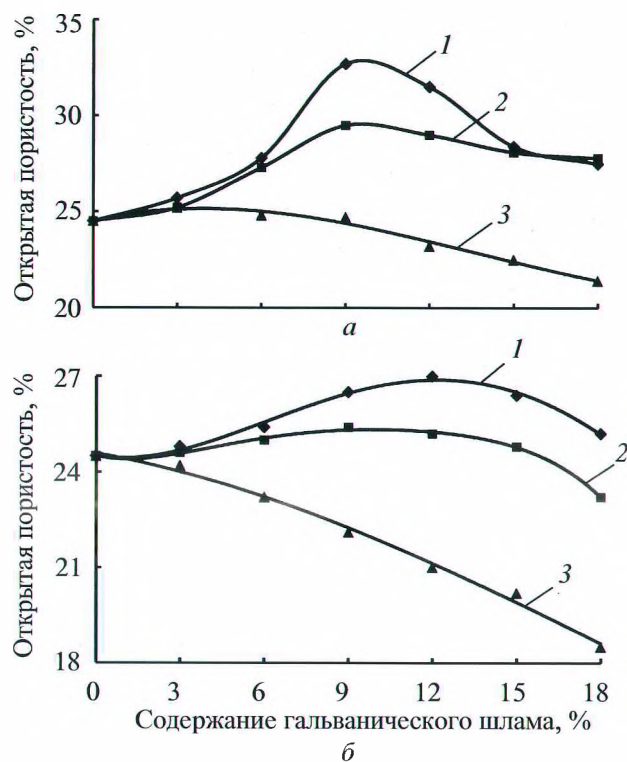


Рис. 1. Зависимость открытой пористости образцов, обожженных при температурах 950 °С (а) и 1000 °С (б), от содержания гальванических шламов АТЛАНТ (1), БМЗ (2) и МТЗ (3)

Присутствие в составе отходов АТЛАНТ и БМЗ значительного количества оксида кальция (см. табл. 1), способствующего уменьшению и стабилизации усадки керамики, вызывает снижение величины данной характеристики для полученных образцов на 1,8 – 3,0 % [2], при этом изделия являются менее плотными и прочными по сравнению с полученными при введении шламов МТЗ. Отмечено, что с ростом температуры обжига от 950 до 1000 °С тенденция изменения свойств образцов в зависимости от содержания шламов аналогична описанной.

Выявлено, что введение отходов МТЗ в исследованном количественном диапазоне обеспечивает необходимые декоративные характеристики: насыщенную красно-коричневую окраску образцов при температуре обжига 950 °С. Это позволяет изготавливать изразцы без использования цветных глазурей.

Известно [3], что керамические изразцы применяют в основном для облицовки каминов и печей отопления в целях аккумуляции теплоты и более равномерной ее передачи в помещение. Основной эксплуатационной характеристикой, определяющей указанную способность изделий, является теплопроводность, изучению которой уделено особое

внимание при выполнении данных исследований.

На рис. 1 и 2 соответственно представлены зависимости открытой пористости и теплопроводности образцов изделий, полученных при различной температуре обжига, от вида и количественного содержания гальванических шламов.

Анализ данных, приведенных на рис. 1 и 2, позволяет судить о нелинейной зависимости открытой пористости и теплопроводности образцов от вида и количественного содержания шламов. Установлено, что введение шламов АТЛАНТ и БМЗ до 9 % вызывает повышение открытой пористости образцов до 33,5 и 28,9 % соответственно. При дальнейшем росте содержания данных отходов показатели пористости изразцов снижаются. Следует отметить, что введение шлама МТЗ вызывает монотонное уменьшение величины открытой пористости образцов. При увеличении температуры обжига изделий характер хода кривых практически не изменяется.

Отмечено, что при температуре обжига 1000 °С зависимость открытой пористости и теплопроводности не имеет ярко выраженного экстремума при содержании шламов АТЛАНТ и БМЗ 9 %, а образцы характеризуются более низкими показателями пористости (на 4,0 – 5,0 %) вследствие активного спекания компонентов массы.

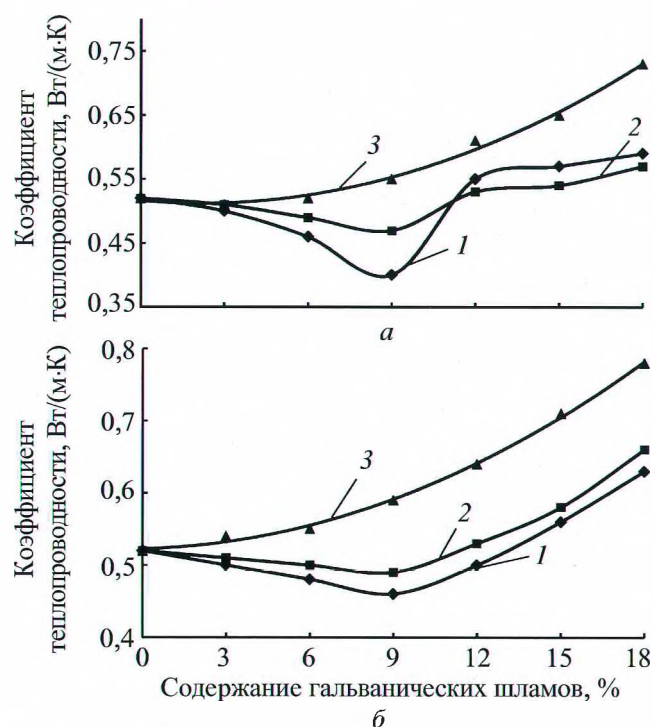


Рис. 2. Зависимость теплопроводности образцов, обожженных при температурах 950 °С (а) и 1000 °С (б), от содержания гальванических шламов АТЛАНТ (1), БМЗ (2) и МТЗ (3)

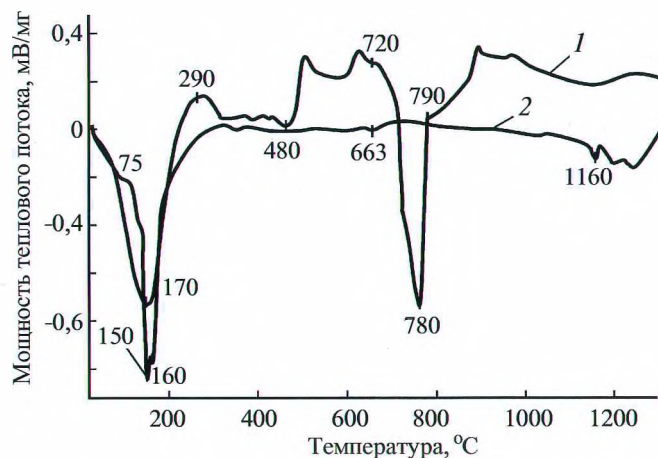


Рис. 3. Кривые ДСК отходов гальванических производств АТЛАНТ (1) и БМЗ (2)

Полученные зависимости теплопроводности материала от содержания шламов обратно пропорциональны зависимости пористости. Следует отметить, что минимальные значения данного показателя (0,42 Вт/(м·К)) наблюдаются для образцов, содержащих 9 % шлама АТЛАНТ. Введение гальванического шлама МТЗ приводит к увеличению показателей теплопроводности материала. 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. Однако керамические изразцы являются поликристаллическими материалами, и показатели теплопроводности определяются не только величиной пористости, но также соотношением и распределением всех фаз в образце.

Химический состав шламов АТЛАНТ и БМЗ (см. табл. 1) характеризуется достаточно высоким и практически одинаковым содержанием оксида кальция, который предположительно должен быть связан в форме карбоната, при диссоциации которого разрушается структура с сохранением высокой величины открытой пористости. Однако значения данного показателя для образцов, содержащих шлам АТЛАНТ, существенно выше по сравнению с образцами, изготовленными с использованием гальванического шлама БМЗ. Это позволяет сделать предварительный вывод о том, что в случае введения шламов АТЛАНТ и БМЗ формы связи оксида кальция различны.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) коррелируют между собой и подтверждают выдвинутое предположение. Так, по данным РФА, в составе шлама БМЗ диагностируются ярко выра-

женные дифракционные максимумы, которые принадлежат гипсу ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), при этом также отмечается наличие неявных максимумов карбоната кальция. В гальваническом шламе АТЛАНТ оксид кальция полностью связан в форме карбоната. Приведенные отличия обусловлены особенностями технологического процесса очистки сточных вод.

По результатам ДСК, представленным на рис. 3, нагревание шлама АТЛАНТ характеризуется наличием множества термических эффектов в силу сложного и неоднородного химического состава шлама. Наиболее глубокий эндоэффект наблюдается в температурном интервале 700 – 800 °C и отвечает разложению кальцита с выделением летучего анионного остатка CO_3^{2-} . Нагревание отхода БМЗ сопровождается двухступенчатым низкотемпературным эндоэффектом, соответствующим удалению остаточной влаги, неглубоким эффектом с минимумом при 663 °C, вероятно, связанным с разложением небольшого количества карбонатов, и эндоэффектом в температурной области 1150 – 1200 °C, отвечающим разложению сульфата кальция [4].

Приведенные данные позволяют сделать вывод, что именно диссоциация карбоната кальция, присутствующего в составе шламов, является причиной высокой пористости образцов и, соответственно, низких значений теплопроводности. Следует отметить, что рост показателей пористости наблюдается при содержании отходов АТЛАНТ и БМЗ до 9 %, при дальнейшем введении гальванических шламов пористость образцов падает.

Для объяснения данной зависимости необходимо рассмотреть два параллельных процесса, имеющих место при относительно высоких температурах обжига изделий: диссоциация карбонатов и образование расплава при спекании материала. При невысоком содержании шламов АТЛАНТ и БМЗ 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 °C.

По мере роста содержания шлама (свыше 9 %) в составе сырьевых композиций содержание карбоната кальция и оксидов железа в массе также увеличивается. При этом количество образующегося при обжиге расплава постепенно нарастает, что приводит к активному спеканию материала, запол-

нению свободного порового пространства, снижению величины открытой пористости образцов и повышению теплопроводности.

Следует отметить, 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, к увеличению значений 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.

Таким образом, представленные исследования позволяют сделать вывод, что улучшение эксплуатационных характеристик печных изразцов (оптимальное соотношение пористости (27 – 32 %) и теплопроводности (0,37 – 0,42 Вт(м·К)) достигается при введении в сырьевые композиции отходов гальванических производств ОАО «Атлант» в количестве 9 %.

В целях более детального изучения зависимости теплопроводности образцов от содержания шламов проведены их микроструктурные исследования на предмет анализа размера, распределения и соотношения пор в материале. На рис. 4 приведены электронно-микроскопические изображения сколов поверхности образцов, содержащих 9 % исследованных шламов.

Анализ данных, представленных на рис. 4, свидетельствует, что образцы с гальваническими шламами МТЗ характеризуются более плотной микроструктурой и относительно мелкой структурой кристаллических образований, близкой по габитусу к призматической с размерами по длине 5 – 25 мкм.

Это может быть следствием тонкодисперсности как самих шламов, так и шликера, полученного при тонком помоле массы, обеспечивающих в комплексе высокую степень спекания композиции.

Определено, что фазовый состав синтезированных образцов представлен кварцем, плагиоклазом (твердый раствор на основе анортита) различного состава и железосодержащими фазами (гематит и

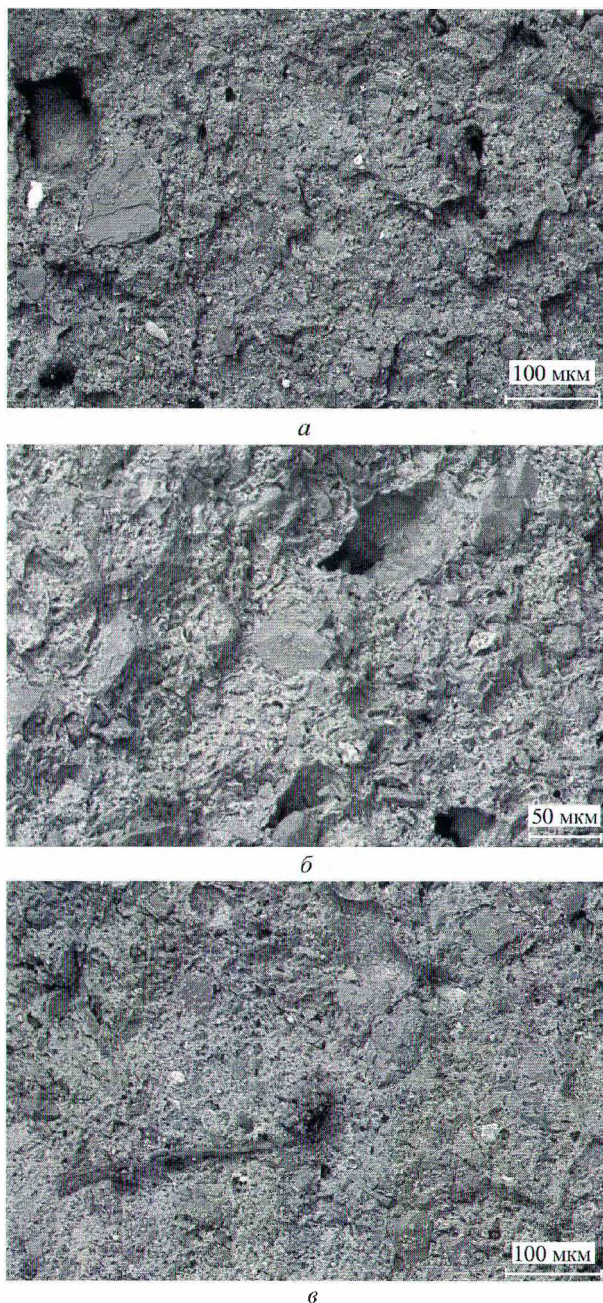


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение поверхности скола образцов, изготовленных с использованием 9 % шламов АТЛАНТ (а), БМЗ (б) и МТЗ (в)

магнетит). В связи с тем что образование плагиоклаза происходит в результате взаимодействия флюсующих составляющих и карбонатных включений глины и шламов с продуктами дегидратации глинистых минералов с различной интенсивностью для исследованных образцов, в общем виде состав плагиоклаза может быть представлен следующей формулой: $K_{0,27}Na_{0,14-0,98}Ca_{0,1-0,86}Al_{1,1-1,98}Si_{1,0-2,9}O_8$.

В структуре образцов с использованием шламов АТЛАНТ и БМЗ наблюдаются многочисленные

щелевые и овальные каналообразующие поры, при этом видимого остекловывания структурных составляющих не отмечается.

Границы агрегатов разделены многочисленными порами, их размер и распределение в керамике не имеет четкой закономерности. Встречаются как крупные поры диаметром 50 – 80 мкм, так и более мелкие (10 – 20 мкм), преимущественно овальной формы, сообщающиеся между собой. Кроме того, помимо пор структура материала характеризуется разрывами и микротрещинами, т.е. нарушениями сплошности тела. Визуально образцы с использованием шламов АТЛАНТ характеризуются более не совершенной структурой с большим количественным содержанием пор и трещин, что и объясняет высокие показатели пористости образцов и, соответственно, низкие значения теплопроводности.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования показали, что применение отходов гальванических производств ОАО «Атлант» и ОАО «БМЗ» в качестве компонента сырьевой композиции печных изразцов технически целесообразно, экономически выгодно и не наносит ущерб окружающей среде. Установлено, что содержание в сырьевых композициях отходов гальванических производств ОАО «Атлант» в количестве 9 % спо-

собствует формированию пористой структуры материала, что обуславливает пониженные значения теплопроводности печных изразцов и улучшает их эксплуатационные характеристики.

Однако следует отметить, что основными ограничивающими факторами широкого использования отходов являются непостоянство их химического состава и высокая исходная влажность, что требует предварительной сушки отходов и их гомогенизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пальгунов П. П., Сумароков М. В.* Утилизация промышленных отходов. М.: Стройиздат, 1990. 352 с.
2. *Левицкий И. А., Павлюкевич Ю. Г.* Керамические массы для производства печных изразцов // Стекло и керамика. 1997. № 5. С. 19 – 22.
Levitskii I. A., Pavlyukevich Yu. G. Ceramic mixes for stove tile // Glass and Ceram. 1997. V. 54. N 5 – 6. P. 153 – 156.
3. *Азаров Г. М., Майорова Е. В., Оборина М. А., Беляков А. В.* Волластонитовое сырье и области его применения // Стекло и керамика. 1995. № 9. С. 13 – 19.
Azarov G. M., Maiorova E. V., Oborina M. A., Belyakov A. V. Wollastonite raw materials and their applications (a review) // Glass and Ceram. 1995. V. 52. N 9. P. 237 – 240.
4. *Горшков В. С., Савельев В. Г., Федоров Н. Ф.* Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. М.: Вышп. шк., 1988. 400 с.

В.П. Вавилов

ИНФРАКРАСНАЯ ТЕРМОГРАФИЯ И ТЕПЛОВОЙ КОНТРОЛЬ



880 руб.

Издание 2-е, исправленное и дополненное

ISBN 978-5-4442-0013-1. Формат - 70x100 1/16, 544 страницы (24 с. цветная вкладка), год издания - 2013.

Рассмотрены физические модели теплового контроля (ТК), теплопередача в дефектных и бездефектных структурах, теплофизические свойства материалов, оптимизация процедур ТК, тепловая дефектотометрия, обработка данных в ТК, системы активного и пассивного ТК, элементы статистической оценки данных и принятия решений, области применения ТК, аттестация специалистов в области ТК, нормативные документы, типовая программа подготовки персонала по ТК и рекомендуемые вопросы общего экзамена по ТК.

Для специалистов промышленности, работников служб контроля, эксплуатации и ремонта, а также для научных работников, преподавателей и студентов вузов.

119048, г. Москва, ул. Усачева, д. 35, стр. 1. 000 «Издательский дом «Спектр»

Телефон отдела реализации: (495) 514-26-34. Дополнительный телефон офиса: (926) 615 17 16.

E-mail: zakaz@idspektr.ru. Http://www.idspektr.ru