

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

## TECHNOLOGICAL TRENDS OF RESOURCE SAVING IN THE OBTAINING OF CERAMIC TILES FOR INTERIOR WALL FACING

Левицкий И. А., Павлюкевич Ю. Г., Кичкайло О. В.

*УО «Белорусский государственный технологический университет»*

*e-mail: keramika@bstu.unibel.by*

В производстве строительной керамики вторичные материалы и энергетические ресурсы играют большую роль: позволяют экономить традиционные виды сырья, выступают в роли добавок, улучшающих качество готовых изделий, снижают энергозатраты для производства продукции, ее себестоимость, и что особенно важно, затрагивают экологические аспекты природопользования. В свете этого, именно развитие ресурсосберегающих технологий в производстве строительной керамики является весьма актуальным.

Не менее важным является то, что использование таких материалов решает проблему утилизации продуктов, загрязняющих окружающую среду. Гальванические отходы металлургической промышленности являются многотоннажным продуктом, негативно влияющим на экологическую обстановку, хотя могут быть без какой-либо дополнительной обработки с успехом использованы в производстве строительной керамики.

Вместе с тем, указанные отходы содержат компоненты, позволяющие корректировать технологические свойства керамических масс, цветовые и физико-химические характеристики готовых изделий благодаря интенсификации процессов спекания и фазообразования.

В связи с этим задачей настоящего исследования является разработка технологии утилизации промышленных отходов – осадков сточных вод гальванических производств. Основными направлениями утилизации шламов гальванического производства являются технологии изготовления лицевого кирпича и архитектурно-строительной керамики; пористых заполнителей; керамической плитки для облицовки стен.

На основании анализа объемов образующихся осадков сточных вод, изучения их химического состава и токсикологических характеристик выбраны осадки следующих предприятий Беларуси: РУП «Гомельский станкостроительный завод им. Кирова» (далее ГСЗ), Гомельское ОАО «Ратон» (Ратон), РУП «Минский тракторный завод» (МТЗ), РУП «Гомельский завод литья и нормалей» (ГЗЛиН), РУП «Белорусский металлургический завод» (БМЗ) и ЗАО «Атлант» (Атлант).

Указанные осадки образуются при очистке сточных вод гальванических цехов методами электрокоагуляции, нейтрализации в электрореакторе с железными электродами, реагентной очистки с использованием ферроферригидрозоля, нейтрализации стоков известковым молоком. В соответствии с проведенными токсикологическими исследованиями все перечисленные осадки сточных вод отнесены к 4 классу опасности, за исключением отходов ЗАО «Атлант», которые принадлежат к 3 классу.

Все исследуемые отходы являются полидисперсными материалами с различным содержанием частиц и их агломератов размером от 0,2 до 60 мкм в зависимости от метода очистки сточных вод и получения осадков.

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>1</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.

На основании природы реакций, положенных в основу очистки сточных вод промышленных предприятий, а также исследованного химического состава можно предположить, что отходы представляют собой смесь оксогидратов и гидроксидов металлов, главным образом, железа. Очевидно, что преобладание гидроксида железа в составе дисперсной фазы осадков будет определять их физико-технические свойства, хотя, судя по химическому и элементному составам осадков, системы многокомпонентны и будет иметь место фактор взаимовлияния. Учитывая также присутствие в железосодержащих осадках примесей ионов химических элементов, предполагается, что образующиеся оксогидраты и гидроксиды железа выступают в качестве сорбитов по отношению к другим ионам.

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 %. В качестве компонента масс, обеспечивающего получение объемно окрашенных изделий с улучшенными физико-техническими характеристиками, применялся индивидуально каждый 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)±10 °С.

Анализ результатов проведенных исследований позволил 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 образцов составляет 13,8–14,9 %, механическая прочность при сжатии – 28,1–33,9 МПа, морозостойкость – более 50 циклов попеременного замораживания и оттаивания. Керамические 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.

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

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 осадки сточных вод гальванических производств БМЗ и МТЗ в количестве 5–15 % с шагом 1 %.

<sup>1</sup> - здесь и далее по тексту приведено массовое содержание

Исследования показали, что 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. Наиболее плотная структура отвечает образцам, содержащим указанные выше отходы в количестве 5 %. В таких образцах пористость развивается на границах глинистых частиц, где, по всей вероятности, концентрация оксидов железа, вводимых осадками сточных вод, наибольшая. При введении отходов в количестве от 10 до 15 % характер пористости меняется. Поры более равномерно распределены по объему материала, появляются крупные пустоты размером до 1–2 мм. 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». Интервал вспучивания для исследованных сырьевых смесей составил 1130–1160 °С.

Керамзитовый гравий оптимальных составов является экологически безопасным и 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 °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 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.

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 Курдюм-3, каолин Жежелевского месторождения марки КЗ-1, песок кварцевый марки ВС-050-1, гранитоидные отсеvy 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 %. При этом осадок Атлант вводился в массы вместо доломита, а отходы МТЗ – сверх 100 %.

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±10 °С характеризуется усадкой – 0,7–0,9 %, водопоглощением – 14,4–16,9 %, кажущейся плотностью – 1880–2020 кг/м<sup>3</sup>, открытой пористостью – 29,1–31,7 %, механической прочностью при изгибе – 15,7–20,1 МПа, термический коэффициент линейного расширения – (7,41–7,63)·10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup>.

Качественный фазовый состав обожженных изделий представлен в основном кварцем ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>), анортитом (CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>), гематитом ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), клиноэнстатитом (MgO·2SiO<sub>2</sub>) и гиперстеном ((Mg,Fe)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>).

Однако следует отметить, что применение в производстве керамической плитки отходов, получаемых путем реагентной очисткой сточных вод (МТЗ), приводит к нарушению реологических свойств шликеров и увеличению их влажности на 10–12%, что затрудняет их использование. Для производства плитки для внутренней облицовки стен рекомендуются отходы, получаемые фильтрацией осадков сточных вод без использования

коагулянтов (Атлант) и не оказывающие существенного влияния на технологические характеристики шликеров (текучесть, загустеваемость, влажность).

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