

Применение гальванического шлама для модификации церийсодержащей керамики с высокой термической и химической стойкостью

А.С. Акимова, Е.С. Пикалов

Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых

Аннотация: В работе приведены результаты по исследованию влияния гальванического шлама на основные эксплуатационные свойства керамики специального назначения. Основной состав шихты является малопластичная глина, а функциональными добавками в ее составе являются борная кислота и оксид церия. Керамику получают методом полусухого прессования при давлении 15 МПа и максимальной температуре обжига 1050 °С. Установлено, что гальванический шлам при обжиге разлагается на оксиды кальция и тяжелых металлов, диоксид углерода и пары воды. Образующиеся оксиды в ходе жидкофазного спекания входят в состав стекловидной фазы, функционально модифицируя ее характеристики. При содержании гальванического шлама в шихте более 5 мас. % в материале формируется развитая пористая структура, понижающая ее основные эксплуатационные характеристики. Выявлено, что жидкофазное спекание обеспечивает безопасную иммобилизацию тяжелых металлов, если содержание гальванического шлама в шихте не превышает 6 мас. %. Практическое применение состава шихты, включающего гальванический шлам в количестве до 5 мас. %, позволит повысить стойкость керамики к высоким температурам, перепадам температур, кислотам и щелочам. Применение гальванического шлама в данной области будет способствовать решению экологической проблемы его переработки.

Ключевые слова: керамика, термостойкость, химическая стойкость, жидкофазное спекание, гальванический шлам, малопластичная глина, оксид церия, борная кислота

Введение

В настоящее время экологические проблемы носят глобальный характер, а поиск и реализация их решений необходимы, чтобы избежать необратимых негативных последствий для окружающей среды и человеческого общества. Одной из основных проблем, которая только усугубляется с каждым годом, является образование и накопление различных по составу и качественным характеристикам отходов производства и потребления. В большинстве случаев данная проблема решается путем складирования, захоронения или сжигания отходов, однако такой подход не является экологичным и рациональным, поскольку не позволяет полностью ликвидировать или изолировать отходы, может привести к вторичному

загрязнению окружающей среды в результате миграции компонентов отходов или образования продуктов их сгорания. Это особенно актуально для отходов, в состав которых входят опасные и токсичные вещества, и отходов, для которых характерны высокие темпы накопления и большие объемы образования. Для подобного рода отходов необходимы постоянный контроль, разработка, внедрение и совершенствование технологий по экологически безопасной утилизации. Преимуществом утилизации также является возможность использования ценных для производства компонентов отходов с получением востребованной продукции при экономии первичных природных ресурсов.

К отходам с высокими показателями токсичности и крупнотоннажности относятся гальванические шламы, представляющие собой отходы электрохимических производств по нанесению покрытий из одного металла на поверхность другого для его защиты от коррозии. Гальванические шламы образуются при осаждении частиц металла на дне гальванических ванн в процессе производства и при очистке сточных вод методами реагентного осаждения [1-3]. В составе данных шламов в больших концентрациях присутствуют тяжелые металлы, которые не только являются высокотоксичными веществами, но и способны легко мигрировать в водной среде в составе устойчивых водорастворимых комплексов и накапливаться в живых организмах, распространяясь по трофическим цепочкам [3-5].

Переработка гальванических шламов в большинстве случаев проводится путем выщелачивания из них тяжелых металлов для последующего применения, однако эти процессы отличаются длительностью, трудоемкостью и большим расходом реагентов, поэтому не получили широкого распространения [1, 6, 7]. Наиболее перспективным направлением является иммобилизация тяжелых металлов в составе устойчивых соединений, инертных по отношению к окружающей среде, путем их

ферритизации, спекания или остекловывания с последующим практическим применением для заполнения выработок [8, 9], при очистке сточных вод [10, 11], в производстве стекла [12], пигментов для глазурей [13], строительных материалов и изделий [9, 14, 15].

В тоже время на сегодняшний день не существует технологий, позволяющих безопасно утилизировать гальванические шламы в достаточно больших количествах, поэтому они накапливаются в шламонакопителях и создают угрозу потенциального загрязнения окружающей среды [2, 15, 16].

Целью данной работы является исследование применимости гальванического шлама в качестве добавки для повышения термической и химической стойкости церийсодержащей керамики.

Объекты и методы исследования

Основным компонентом шихты являлась малопластичная глина Суворотского месторождения Владимирской области следующего состава (в мас. %): 67,5 SiO₂; 10,75 Al₂O₃; 5,85 Fe₂O₃; 2,8 CaO; 1,7 MgO; 2,4 K₂O; 0,7 Na₂O [17, 18].

В роли функциональных добавок в состав шихты вводились борная кислота марки В 2-го сорта по ГОСТ 18704–78, содержащая не менее 98,6 мас. % основного компонента и оксид церия по СТО 00203789-060-2013, содержащий не менее 99,8 мас. % основного компонента. Борная кислота способствует жидкофазному спеканию керамики при пониженных температурах, а оксид церия модифицирует образующуюся стекловидную фазу, повышая эксплуатационные характеристики материала.

В качестве дополнительной функциональной добавки применялся шлам, образовавшийся при реагентном осаждении сточных вод гальванического производства карбонатом кальция и имеющий следующий состав (в мас. %): CaCO₃ = 40,25; Ca(OH)₂ = 10,52; Zn(OH)₂ = 11,3; Cr(OH)₃ =

9,31; $\text{SiO}_2 = 7,08$; $\text{FeCr}_2\text{S}_4 = 4,17$; $\text{CaO} = 3,45$; $\text{Ni}(\text{OH})_2 = 2,62$; $\text{ZnO} = 2,41$; $\text{Cu}(\text{OH})_2 = 2,38$; $\text{Mn}(\text{OH})_2 = 0,64$; $\text{Pb}(\text{OH})_2 = 0,14$; остальное = 5,73 [19, 20].

За основу шихты был принят ранее разработанный авторами состав [17], включающий наряду с применяемой глиной 5 мас. % борной кислоты и 8 мас. % оксида церия. Гальванический шлам вводили в количестве до 10 мас. %, поскольку ранее было установлено, что данное и более высокие содержания этого компонента не обеспечивают экологической безопасности материала [3, 19].

Глина и гальванический шлам предварительно высушивались до постоянной массы и измельчались до фракции с размером частиц не более 0,63 мм. Все компоненты шихты перемешивали до однородной массы в сухом состоянии, а затем с добавлением 8 мас. % воды до получения гомогенной формовочной смеси. После этого получали образцы исследуемого материала прессованием при давлении 15 МПа и обжигом без проведения сушки при максимальной температуре 1050 °С.

У образцов определяли кажущуюся плотность (ρ , кг/м^3) по ГОСТ 473.4-81, кислотостойкость (КС, %) по ГОСТ 473.1-81, щелочестойкость (ЩС, %) по ГОСТ 473.1-81, термостойкость (ТС, теплосмен) по ГОСТ 473.5-81 при температуре 1000 °С, прочность на сжатие ($\sigma_{\text{сж}}$, МПа) по ГОСТ 473.6-81 и изгиб ($\sigma_{\text{изг}}$, МПа) по ГОСТ 473.8-81, открытую ($\Pi_{\text{отк}}$, %) и общую ($\Pi_{\text{общ}}$, %) пористость по ГОСТ 2409-2014, температуру деформации под нагрузкой ($T_{\text{дн}}$, °С) по ГОСТ 4070-2000 при нагрузке $0,20 \pm 0,01 \text{ Н/мм}^2$.

Экологическая безопасность керамики оценивалась методом биотестирования по ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06 по смертности дафний *Daphnia magna* Straus в суточных водных вытяжках из образцов материала со сколами, которые наносились для имитации повреждения целостности наружного слоя в результате механических повреждений при транспортировке, монтаже, применении и демонтаже.

Результаты и обсуждение

В ходе исследований было установлено, что разложение соединений в составе гальванического шлама на оксиды, диоксид углерода и пары воды приводит к росту пористости, причем процесс интенсифицируется при содержании шлама в составе шихты более 5 мас. % (см. рис. 1).

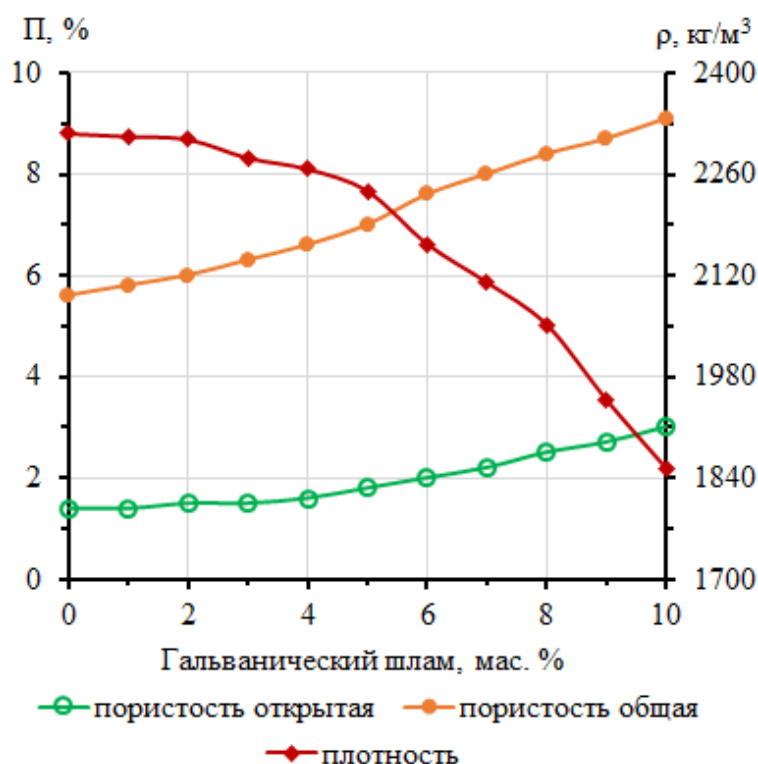


Рис. 1. Зависимость пористости и плотности от содержания гальванического шлама в шихте

Рост открытой пористости является признаком формирования развитой пористой структуры, а повышение пористости в целом приводит к снижению плотности материала, что понижает массу изделий и нагрузку на облицованные поверхности. Однако поры являются концентраторами напряжений, что приводит к разрушению образца при меньших нагрузках и снижает прочностные показатели материала (см. рис. 2).

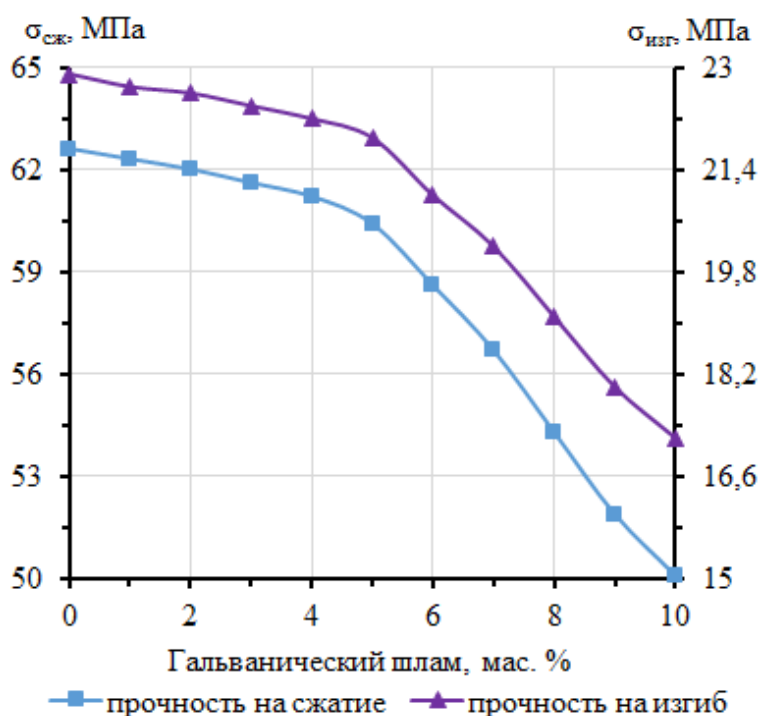


Рис. 2. Зависимость прочности от содержания гальванического шлама в шихте

В то же время оксиды, образовавшиеся при разложении соединений из состава гальванического шлама, способны взаимодействовать с оксидами бора и кремния, входя в состав боросиликатного расплава и модифицируя его свойства. При этом оксиды цинка, хрома и кальция способствуют повышению термостойкости, стойкости к действию кислот и щелочей (см. рис. 3 и 4). Снижение значений данных свойств при содержании гальванического шлама свыше 4-7 мас. % объясняется порообразующим действием данного компонента шихты. Наличие пор, в первую очередь открытых, способствует проникновению воды и разрушению образца при тепловых расширениях и сужениях при определении термостойкости, а также повышает площадь контакта материала с агрессивными средами. Кроме того, образующиеся оксиды, за исключением оксида свинца, содержание которого невелико, являются тугоплавкими соединениями, повышая температуру деформации под нагрузкой.

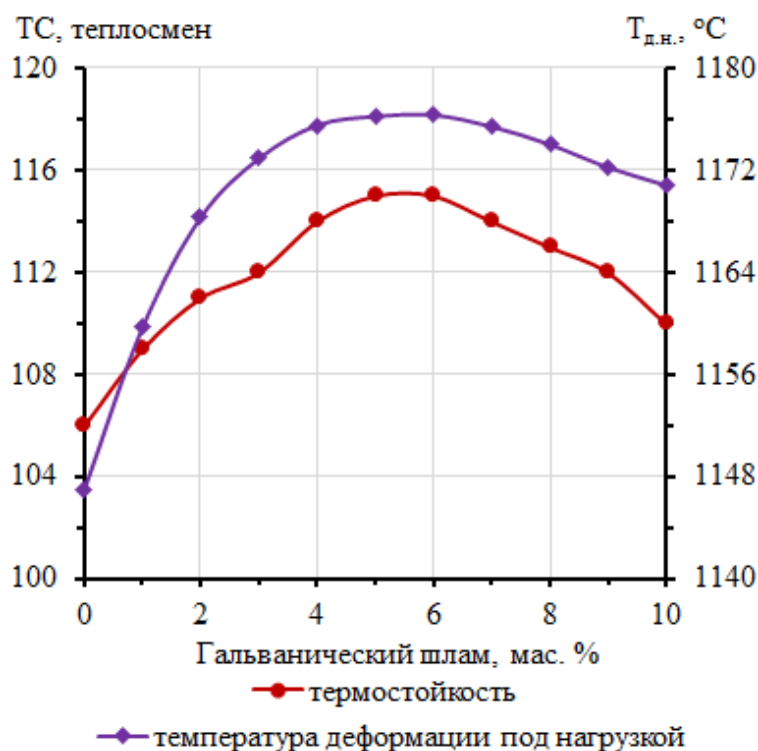


Рис. 3. Зависимость термостойкости и температуры деформации под нагрузкой от содержания гальванического шлама в шихте

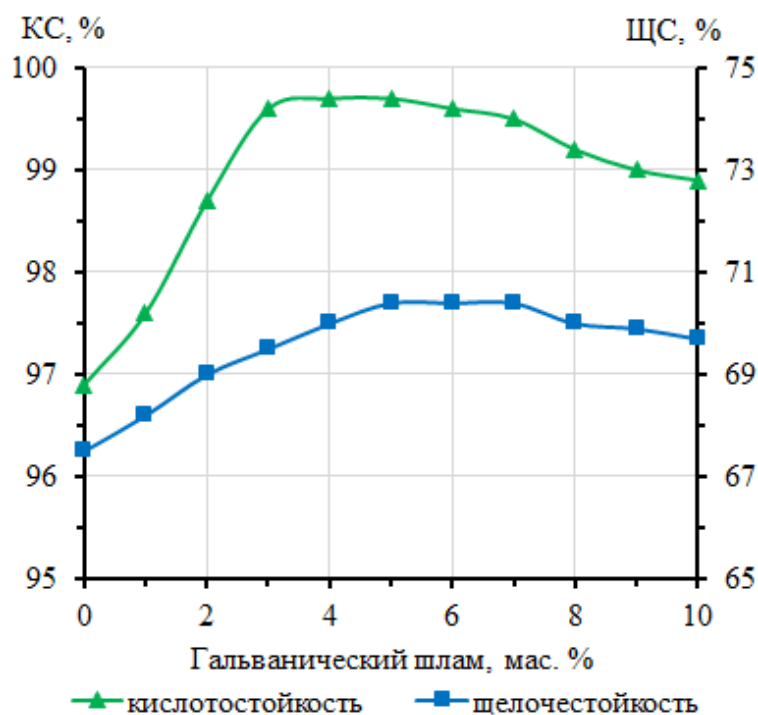


Рис. 4. Зависимость химической стойкости от содержания гальванического шлама в шихте

Снижение температуры деформации под нагрузкой при больших количествах гальванического шлама можно объяснить тем, что материал с развитой пористой структурой легче подвергается деформации в процессе размягчения при нагреве.

Из данных по оценке токсичности водных вытяжек из образцов (см. рис. 5) видно, что для керамики на основе всех исследуемых составов наблюдается превышение безвредных концентраций, поскольку смертность дафний составляет от 10 % и выше.

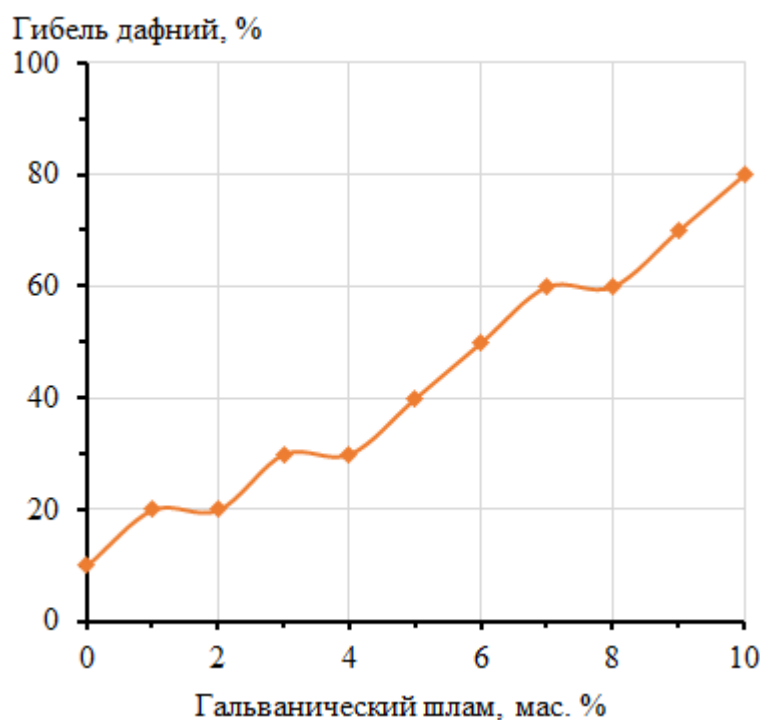


Рис. 5. Зависимость гибели дафний от содержания гальванического шлама в шихте

Это объясняется токсичностью соединений тяжелых металлов, относящихся к 1-3 классам опасности, и оксида бора, относящегося к 3 классу опасности. Резкое повышение гибели тест-организмов при повышении количества гальванического шлама также связано с образованием более развитой пористой структуры, что повышает площадь

контакта воды с зернами кристаллических фаз керамики, где также могут содержаться оксиды тяжелых металлов, не переходя полностью в состав аморфной составляющей. Также из данных следует, что при содержании шлама в составе шихты от 6 мас. % и более получаемая керамика не является экологически безопасной, т.к. смертность дафний превышает 50 %.

На основании полученных данных было принято решение, что в состав шихты возможно введение до 5 мас. % гальванического шлама, что позволяет повысить устойчивость керамики к температурным и химическим воздействиям и одновременно дает возможность иммобилизовать тяжелые металлы в ее составе.

Выводы

Из результатов работы следует, что в состав шихты на основе малопластичной глины, содержащий 5 мас. % борной кислоты и 8 мас. % оксида церия, можно дополнительно ввести до 5 мас. % гальванического шлама для целевой модификации свойств керамики и иммобилизации опасных для окружающей среды тяжелых металлов.

Установлено, что в процессе обжига гальванический шлам разлагается на оксиды кальция и тяжелых металлов. Образующиеся оксиды наряду с оксидом церия модифицируют образующуюся при жидкофазном спекании стекловидную фазу, повышая ее стойкость к высоким температурам, перепадам температур, действию кислот и щелочей. Однако порообразующий эффект снижает данные свойства, а также понижает прочностные характеристики и плотность материала.

Порообразующий эффект значительно интенсифицируется при содержании гальванического шлама в составе шихты более 5 мас. %, что существенно снижает основные эксплуатационные показатели материала. При этом количество тяжелых металлов в керамике, которые не были

иммобилизованы в стекловидной фазе, достигает критического для экологической безопасности значения.

Практическое применение разработанного состава шихты позволит повысить термостойкость и химическую стойкость получаемой керамики, обеспечивая применение малопластичной глины в производстве материалов специального назначения, и расширяя возможности по экологически безопасной утилизации гальванических шламов.

Литература

1. Huyen P.T., Dang T.D., Tung M.T., Huyen N.T.T., Green T.A., Roy S. Electrochemical copper recovery from galvanic sludge // Hydrometallurgy. 2016. Vol. 164. pp. 295-303.

2. Bednarik V., Vondruska M., Koutny M. Stabilization/solidification of galvanic sludges by asphalt emulsions // Journal of Hazardous Materials. 2005. Vol. 122. Iss. 1-2. pp. 139-145.

3. Vitkalova I., Torlova A., Pikalov E., Selivanov O. Development of environmentally safe acid-resistant ceramics using heavy metals containing waste // MATEC Web of Conferences. 2018. Vol. 193. Article 03035.

4. Тихомирова В.В., Смирнова П.С. Загрязнение поверхностных и сточных вод Российской Федерации тяжелыми металлами // Международный научно-исследовательский журнал. 2022. № 10. URL: research-journal.org/archive/10-124-2022-october/10.23670/IRJ.2022.124.55

5. Abidli A., Huang Y., Rejeb Z.B., Zaoui A., Park C.B. Sustainable and efficient technologies for removal and recovery of toxic and valuable metals from wastewater: Recent progress, challenges, and future perspectives // Chemosphere. 2022. Vol. 292. Article 133102.

6. Тихомирова В.В., Смирнова П.С. Повышение эффективности отстаивания в технологии выщелачивания тяжелых металлов из



гальванического шлама // Инженерный вестник Дона. 2022. № 12. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n12y2022/8098

7. Наумов В.И., Наумов Ю.И., Галкин А.Л., Сазонтьева Т.В. Утилизация шламов гальванических производств // Гальванотехника и обработка поверхности. 2009. Т. 17. № 3. С. 41-47.

8. Демьянова В.С., Щепетова В.А., Янин В.С., Чумакова О.А. О возможности использования отходов гальванического производства для заполнения карьерных выработок // Современные наукоемкие технологии. 2011. № 6. С. 39-40.

9. Мальцева И.В. Об использовании шлам отходов при производстве строительных материалов // Инженерный вестник Дона. 2018. № 2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N2y2018/4880

10. Семенов В.В., Подольская З.В., Бузаева М.В., Климов Е.С. Сорбционная очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с использованием гальваношламов // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2009. № 6. С. 99-101.

11. Татаринцева Е.А., Ольшанская Л.Н., Бухарова Е.А. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов и технологии утилизации металлосодержащих гальваношламов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. 2021. № 3. С. 53-64.

12. Насирова Н.К., Мухамедов К.Г., Муталов Ш.А., Мухамедов Ж.К. Утилизации шламов гальванического производства // Universum: технические науки. 2021. № 12-5. С. 24-27.

13. Сырчина Н.В., Ашихмина Т.Я., Кантор Г.Я. Получение неорганических пигментов из отходов гальванических производств // Теоретическая и прикладная экология. 2021. № 1. С. 22-29.

14. Felisberto R., Santos M.C., Arcaro S., Basegio T.M., Bergmann C.P. Assessment of environmental compatibility of glass–ceramic materials obtained from galvanic sludge and soda–lime glass residue // Process Safety and Environmental Protection. 2018. Vol. 120. P. 72-78.

15. Castañeda J.J., Espejo E., Cubillos G.I. Evaluation of industrial shaping processes and firing cycles for the encapsulation of galvanic sludge in ceramics // Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2023. Vol. 62. Iss. 1. P. 77-87.

16. Pérez-Villarejo L., Martínez-Martínez S., Carrasco-Hurtado B., Eliche-Quesada D., Ureña-Nieto C., Sánchez-Soto P.J. Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay bricks // Applied Clay Science. 2015. Vol. 105-106. P. 89-99.

17. Филиппова Л.С., Акимова А.С., Пикалов Е.С. Применение оксида церия для получения керамики с повышенной термической и химической стойкостью // Инженерный вестник Дона. 2023. №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2023/8372

18. Торлова А.С., Виткалова И.А., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Разработка энергоэффективной облицовочной керамики на основе местного сырья и стекольного боя // Экология промышленного производства. 2019. № 3. С. 22-26.

19. Сухарникова М.А., Пикалов Е.С. Исследование возможности производства керамического кирпича на основе малопластичной глины с добавлением гальванического шлама // Успехи современного естествознания. 2015. № 10. С. 44-47.

20. Филиппова Л.С., Акимова А.С., Пикалов Е.С. Защитное полимерное покрытие с повышенными прочностными и адгезионными характеристиками // Инженерный вестник Дона. 2023. № 5. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n5y2023/8426

References

1. Huyen P.T., Dang T.D., Tung M.T., Huyen N.T.T., Green T.A., Roy S. Hydrometallurgy. 2016. Vol. 164. pp. 295-303.
 2. Bednarik V., Vondruska M., Koutny M. Journal of Hazardous Materials. 2005. Vol. 122. Iss. 1-2. pp. 139-145.
 3. Vitkalova I., Torlova A., Pikalov E., Selivanov O. MATEC Web of Conferences. 2018. Vol. 193. Article 03035.
 4. Tihomirova V.V., Smirnova P.S. Mezhdunarodnyj nauchno-issledovatel'skij zhurnal. 2022. № 10. URL: research-journal.org/archive/10-124-2022-october/10.23670/IRJ.2022.124.55
 5. Abidli A., Huang Y., Rejeb Z.B., Zaoui A., Park C.B. Chemosphere. 2022. Vol. 292. Article 133102.
 6. Tihomirova V.V., Smirnova P.S. Inzhenernyj vestnik Dona. 2022. № 12. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n12y2022/8098
 7. Naumov V.I., Naumov Yu.I., Galkin A.L., Sazont'eva T.V. Gal'vanotekhnika i obrabotka poverhnosti. 2009. Vol. 17. № 3. pp. 41-47.
 8. Dem'yanova V.S., Shchepetova V.A., Yanin V.S., Chumakova O.A. Sovremennye naukoemkie tekhnologii. 2011. № 6. pp. 39-40.
 9. Mal'ceva I.V. Inzhenernyj vestnik Dona. 2018. № 2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N2y2018/4880
 10. Semenov V.V., Podol'skaya Z.V., Buzaeva M.V., Klimov E.S. Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Severo-Kavkazskij region. Tekhnicheskie nauki. 2009. № 6. pp. 99-101.
 11. Tatarinceva E.A., Ol'shanskaya L.N., Buharova E.A. Vestnik Permskogo nacional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Prikladnaya ekologiya. Urbanistika. 2021. № 3. pp. 53-64.
 12. Nasirova N.K., Muhamedov K.G., Mutalov Sh.A., Muhamedov Zh.K. Universum: tekhnicheskie nauki. 2021. № 12-5. pp. 24-27.
-



13. Syrchina N.V., Ashihmina T.Ya., Kantor G.Ya. Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2021. № 1. pp. 22-29.
14. Felisberto R., Santos M.C., Arcaro S., Basegio T.M., Bergmann C.P. Process Safety and Environmental Protection. 2018. Vol. 120. pp. 72-78.
15. Castañeda J.J., Espejo E., Cubillos G.I. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2023. Vol. 62. Iss. 1. pp. 77-87.
16. Pérez-Villarejo L., Martínez-Martínez S., Carrasco-Hurtado B., Eliche-Quesada D., Ureña-Nieto C., Sánchez-Soto P.J. Applied Clay Science. 2015. Vol. 105-106. pp. 89-99.
17. Filippova L.S., Akimova A.S., Pikalov E.S. Inzhenernyj vestnik Dona. 2023. №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2023/8372
18. Torlova A.S., Vitkalova I.A., Pikalov E.S., Selivanov O.G. Ekologiya promyshlennogo proizvodstva. 2019. № 3. pp. 22-26.
19. Suharnikova M.A., Pikalov E.S. Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya. 2015. № 10. pp. 44-47.
20. Filippova L.S., Akimova A.S., Pikalov E.S. Inzhenernyj vestnik Dona. 2023. № 5. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n5y2023/8426.

Дата поступления: 11.06.2024

Дата публикации: 18.07.2024