

УДК 658.567.1

DOI: 10.52531/1682-1696-2025-25-1-85-96

Научная статья

EDN: HOUPZW

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ КЕРАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОПАСНЫХ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИКИ И АВТОМОБИЛЕСТРОЕНИЯ

Original article

**В.А. МЫМРИН, К.К. КАРВАЛЬЕ,
Ф.Г. ПАССИГ, Ж.Э. ФИЛЬЕ,
Р.Э. КАТАЙ**

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ, г. КУРИТИБА, ФЕДЕРАТИВНАЯ
РЕСПУБЛИКА БРАЗИЛИЯ

**PHYSICO-CHEMICAL PROCESSES
OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY
CERAMICS FORMATION BY HAZARDOUS
ELECTROPLATING AND AUTOMOTIVE
INDUSTRY WASTE APPLICATION**

**V.A. MYMRIN, K.Q. CARVALHO,
F.H. PASSIG, J.E. FILHO, R.E. CATAI**
FEDERAL TECHNOLOGICAL UNIVERSITY,
CURITIBA, FEDERATIVE REPUBLIC OF BRAZIL

Экологически чистая красная керамика была разработана из традиционных смесей природной глины и песка с включением 3–10% шлама опасных отходов автомобилестроения завода «РЕНО» и 5–10% отхода гальваники. Обжиг керамики проводился при температурах 700°, 750°, 800°, 850°, 900° и 950°С. Прочность образцов на изгиб достигала 17,6 МПа, абсорбция воды 950°С 6,53–10,45%, усадка при обжиге 5,24–6,29%, плотность 2,7–3,2 г/см³, коэффициент усадки 5,3–13,8%. Исследование процессов структурообразования разработанных материалов комплексом физико-химических методов показало синтез муллита $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, Na-тенардита Na_2SO_4 и анортита $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8$ с появлением очень высокого содержания аморфных новообразований. Используемые промышленные отходы играли роль ускорителей процессов структурирования разработанных керамических материалов. Исследования растворения и выщелачивания тяжелых металлов методом атомно-абсорбционного анализа показали их очень прочное химическое связывание в химически нерастворимое состояние. В соответствии с бразильскими стандартами разработанные материалы могут быть использованы для промышленного производства экологически чистых строительных материалов типа черепицы, кирпичей, блоков и подобных изделий.

Ключевые слова: шлам производства автомобилей, стекольные отходы гальванического производства, красная керамика, механические свойства, процессы структурообразования

Environmentally friendly red ceramics were developed from traditional mixtures of natural clay-sand mix with the inclusion of 3–10% hazardous waste sludge from the RENAULT plant and 5–10% electroplating waste. The ceramics were fired at temperatures of 700°, 750°, 800°, 850°, 900° and 950° C. The flexural strength of the test samples reached 17.6 MPa, water absorption after 950° C firing was 6.53–10.45%, shrinkage coefficient values between 5.3–13.8%, density 2.7–3.2 g/cm³. The study of the developed materials structure formation processes using a complex of physicochemical methods showed the synthesis of mullite $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, Na-thenardite Na_2SO_4 and anorthite $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8$ with the appearance of a very high content of amorphous new formations. The used industrial wastes played the role of accelerators of the structuring processes of the developed ceramic materials. Studies of the dissolution and leaching of heavy metals by atomic absorption analysis have shown their very strong chemical binding into a chemically insoluble state. In accordance with the Brazilian standards, the developed materials can be used for the industrial production of environmentally friendly building materials such as tiles, bricks, blocks and similar products.

KEYWORDS: automobile production sludge, glass waste from galvanic industry, red ceramics, mechanical properties, processes of structure formation

ВВЕДЕНИЕ

Шлам производства автомобилей (ШПА) обычно содержит высокое количество очень экологически опасных гальванических отходов – Ni, Zn, Cr, Sn, Cu, Pb, Sb, и других тяжелых металлов [1]. Известно значительное количество [2–9, 17] исследований про-

цессов выделения тяжелых металлов из различных промышленных отходов. Основными недостатками этих методов являются неполнота выделения тяжелых металлов и дополнительное загрязнение материалов химическими реагентами, вводимыми для реализации этих процессов, что приводит к загрязнению этих материалов и окружающей среды.

Данный краткий обзор литературы демонстрирует разнообразие рекомендаций по утилизации промышленных отходов с повышенным содержанием тяжелых металлов. Учитывая постоянный рост количества выбрасываемых промышленных отходов с высоким содержанием тяжелых металлов и малым процентом их последующей утилизации, возникает острая необходимость разработки новых составов строительных материалов, лишенных вышеупомянутых недостатков.

Для решения экологических проблем эти виды отходов можно и нужно использовать в качестве эффективного сырья для производства экологически чистых и экономически привлекательных материалов.

Поэтому целями данного исследования были:

- 1) разработка на лабораторном уровне новых строительных материалов из опасных промышленных шламов производства автомобилей (в данном случае компании «РЕНО») с очень высоким содержанием тяжелых металлов и различных органических отходов;
- 2) использовать в качестве вторичных материалов отходы стекла для очистки поверхностей металлов от окисленного слоя перед их гальванизацией, и традиционную смесь глины и песка керамического завода;
- 3) изучить физические и химические характеристики этих сырьевых материалов;
- 4) изучить изменение механических свойств разработанных материалов и физико-химические процессы их структурообразования при изменении температуры обжига;
- 5) изучить воздействие разработанных материалов на окружающую среду и их соответствие санитарным нормам Бразилии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Все исследуемое сырье было получено от местных промышленных предприятий штата Паранá, Бразилия, а именно: шлам автомобильного производства (ШАП) и стекольные отходы (СО) от очистки металла перед гальваническим процессом. Третьим компонентом, использованным при разработке красной керамики, стала смесь красной гончарной глины с песком (ПГС) – традиционная песчано-глинистая смесь натурально-го сырья местного кирпичного завода.

Образцы материалов готовили путем гомогенизации смесей исходных компонентов при их естественной влажности и прессования при давлении 10 МПа. Влажные прямоугольные образцы размером

В.А. МЫМРИН, К.К. КАРВАЛЬЕ,
Ф.Г. ПАССИГ, Ж.Э. ФИЛДЬЕ, Р.Э. КАТАЙ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
ФОРМИРОВАНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ
КЕРАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОПАСНЫХ
ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИКИ И АВТОМОБИЛЕСТРОЕНИЯ

60 × 20 × 10 мм. После сушки до постоянной массы при 100°C образцы обжигались в течение 6 часов при различных температурах (700°, 750°, 800°, 850°, 900°, 950° и 1000°C), соответствующих промышленному диапазону обжига местных кирпичных заводов.

МЕТОДЫ

Сырье и керамика были охарактеризованы несколькими взаимодополняющими методами. Химический состав изучали методом рентгенофлуоресценции (РФА) на приборе Philips/Panalytical PW 2400; минеральные составы – методом рентгеновской дифракции (РФА) на приборе Philips PW 1830; морфологические структуры – методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе FEI Quanta 200 LV; химический микроанализ – методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на спектрометре Oxford (Penta FET-Precision) X-АСТ; растворимость и выщелачивание металлов из жидких экстрактов – методом атомно-абсорбционного анализа (ААА) на спектрометре Perkin Elmer 4100; гранулометрические составы – методом лазерной дифракции на анализаторе LA-950 HORIBA; механические сопротивления – по трехточечной прочности на изгиб на универсальной испытательной машине ЕМІС; водопоглощение (WA) – на Instrumherm BD 200; линейная усадка (LS) – по Mitutoyo; измерения плотности. Значения механических свойств и стандартных отклонений получали как среднее по 10 измерениям образцов.

РАСЧЕТЫ

Расчеты прочности образцов при изгибе измеряли в соответствии с бразильскими стандартами [24], в которых используется следующее уравнение:

$$R_f = 3PL / bh^2 \quad (1)$$

где R_f – сопротивление изгибу (МПа), P – максимальная нагрузка, воспринимаемая образцом (кгс), L – расстояние между опорами образца (мм); b – ширина образца (мм), h – высота образца (мм).

Значения водопоглощения измеряли в соответствии с бразильским стандартом [15] по следующему уравнению:

$$WA = [(MSAT - MD) / MD] \times 100 \quad (2)$$

где $MSAT$ – масса воды, пропитавшей образец после 24-часового погружения в воду, и MD – масса сухого образца после обжига.

Плотность образцов измеряли следующим образом:

$$D = M / (a \times b \times c) \quad (3)$$

где M – масса сухого образца после обжига, a – длина образца, b – ширина образца, c – толщина образца.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.
ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЯ

Для достижения цели улучшения механических и физических свойств керамики были изучены гранулометрический состав, химический и минералогический составы, микроморфологическая структура сырья.

ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Гранулометрический состав сырья (табл. 1) показал, что подавляющее большинство (44,24%) частиц ШАП имели размеры от 0,30 до 0,59 мм. И наоборот, большинство частиц СО (64,27%) имели размеры от 0,15 до 0,29 мм. В состав ПГС в основном (88,62%) входят наиболее мелкие частицы среди исследованного сырья (0 и 0,074 мм). Самым влажным (58,32%) был шлам автомобильного производства (ШАП), а самым сухим и плотным (2,68 г/см³) – стеклянный отход (СО), за ним следовала песчано-глинистая смесь (ПГС) с плотностью 1,63 г/см³.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Химический состав ШАП (табл. 2) содержит преимущественно Cr – 28,53%, Zn – 20,28 %, Cu – 3,78% и потерь при прокаливании (CL) – 39,11%. Кроме того, он содержит много других тяжелых металлов (Cu, Se, Co, Ni, W, Sn и Pb), содержание каждого из которых составляло 0,21–0,67%, всего 1,97%. Таким образом, значительное количество тяжелых металлов и их высокое содержание позволяют отнести его к опасному материалу 1 класса опасности [16].

Величины П.П.П. можно объяснить наличием органических компонентов (в основном смол, масел, красок, чернил). Стекольные отходы (СО) имели типичный для стекла химический состав – преимущественно SiO₂ – 69,33%, CaO – 7,46%, Na₂O – 10,13% и K₂O – 8,50%; в нем также присутствовали тяжелые металлы, но в относительно небольшом количестве – Zn – 0,07%, Pb и Sr – 0,02%, при незначительном П.П.П. = 0,45%.

Химический состав глинисто-песчаной смеси (ПГС) был очень общим для этих природных материа-

лов: SiO₂ – 54,58 мас. %, Al₂O₃ – 21,40%, Fe₂O₃ – 8,33%, K₂O – 4,98%, MgO – 1,53% и П.П.П. = 7,91% в основном за счет обжига органики и диссоциации карбонатов.

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ
СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Дифрактограмма образца ШАП указывает преимущественное содержание в нем аморфных материалов (рис. 1А) с очень низкими пиками кварца – SiO₂ в диапазоне 2 θ = 51° и 62°. Стекольные отходы (СО) были представлены аморфным стеклом (рис. 1Б) с двумя едва заметными кристаллическими пиками кварца между 2 θ = 12° и 28°.

Основными компонентами природной песчано-глинистой смеси (рис. 1С) были глинистый минерал иллит – KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂, магнетит – Fe₃O₄ и кварц – SiO₂, также с высоким содержанием аморфного материала.

МИКРОМОРФОЛОГИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

МЭВ изображения трех исследуемых сырьевых материалов (рис. 2) показали, что все частицы во всех исходных компонентах не были химически связаны, демонстрируя только механические контакты друг с другом.

Они имеют частицы и поры между ними самых разных форм и размеров. Частицы стекла (рис. 2Б) состоят из почти идеальных сфер диаметром от 10 до 300 мкм и их фрагментов разных конфигураций, образовавшихся в результате процесса дробления микросфер стекла при очистке металлов перед их покрытием путем гальванизации.

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
РАЗРАБОТАННОЙ КЕРАМИКИ

Образцы керамики были проанализированы на сопротивление изгибу, водопоглощение, линейной усадки и плотности с целью определения их механических и физических свойств. Для исследования процессов структурообразования новых материалов были использованы методы РФА, СЭМ, ЭДС и ЛАММА. Для контроля экологических показателей проведены испытания на выщелачивание и растворимость металлов в стандартных растворах кислот.

ПРОЧНОСТЬ НА ИЗГИБ КЕРАМИКИ ПОСЛЕ ОБЖИГА
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Прочность образцов керамики на изгиб изменялась в пределах 3,2–19,8 МПа после обжига при температурах 700, 750, 800, 850, 900, 950 и 1000°C в течение 6 часов. Содержание шлама ШАП находилось в пределах 0–10 вес. %, песчано-глинистой смеси (ПГС) между 80–92%, и стеклянного отхода в пределах 5–10%.

ТАБЛИЦА 1.

Гранулометрический состав (мм), плотность (г/см³) и влажность (%) сырьевых материалов

Гран состав (%)	Размер (мм)	ШАП	СО	ПГС
	0–0,074	1,58	2,64	88,62
	0,075–0,149	1,67	18,56	7,44
	0,15–0,29	12,33	64,27	2,29
	0,30–0,59	44,24	13,35	1,65
Плотность, г/см ³		0,97	2,68	1,63
Влажность, (%)		58,32	3,92	8,48

ТАБЛИЦА 2.

Химический состав сырьевых компонентов

Оксиды	Компоненты, вес, %			Элементы	Компоненты, вес, %		
	ШАП	СО	ПГС		ШАП	СО	ПГС
SiO ₂	1,53	69,33	54,58	Cr	28,53	0,02	0
CaO	0,03	7,46	0	Cu	3,78	0	0
MgO	0,80	2,04	1,53	Se	0,31	0	0
Al ₂ O ₃	0,29	0	21,40	Co	0,26	0	0
Fe ₂ O ₃	1,31	0,69	8,33	Ni	0,24	0	0
P ₂ O ₅	0,36	0,02	0,17	W	0,21	0	0
MnO	0	0	0,15	Sn	0,67	0	0
Na ₂ O	1,70	10,13	0	Pb	0,21	0,02	0
K ₂ O	0,44	8,50	4,98	Sr	0	0,02	0
SO ₃	0,94	0,26	0	Zn	20,28	0,07	0
TiO ₂	0	0,07	0,95	П,П,П,*	39,11	0,45	7,91
I ₂ O ₃	0	0,92	0	Σ	100,00	100,00	100,00

Примечание: П.П.П.* – Потери при прокаливании

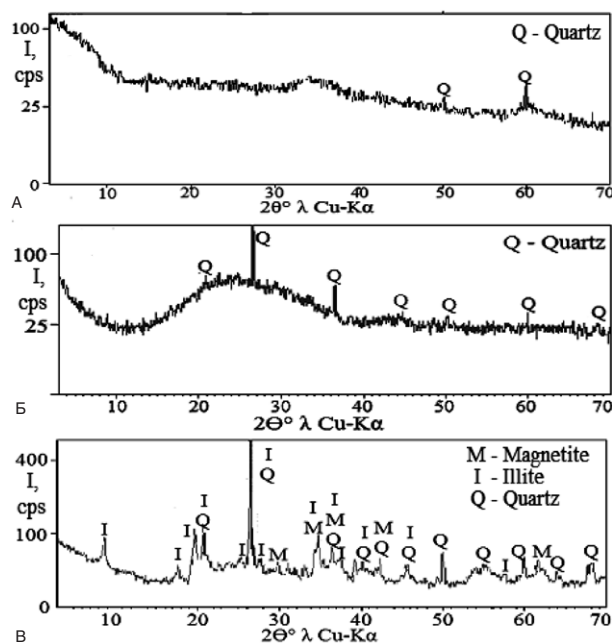


РИС. 1.

Дифрактограммы использованного сырья: А – шлам автомобильного производства, Б – стекольный отход, В – песчано-глинистая смесь

Прочность образцов на изгиб возрастала (табл. 3) с повышением температуры обжига до 1000°C. Дальнейший рост температуры приводил к частичному расплавлению испытуемых образцов с потерей их ребер и углов. Лишь состав 7 (традиционная глинисто-

песчаная смесь) продолжал набирать прочность при 1000°C.

Все составы с промышленными отходами практически при всех температурах обжига показали более высокую прочность, чем традиционный состав керамики 7. Этот факт свидетельствует о положительном влиянии использованных отходов на прочность керамики, в отличие от Castro [8], Kunz, и др. [13], которые использовали текстильный шлам для производства керамики с понижением прочности из-за повышенного содержания этих отходов. Самой высокой прочностью 14,5–19,8 МПа в диапазоне температур обжига 850–1000°C обладала керамика 6 по сравнению с прочностью 9,6–15,0 МПа традиционного состава 7 только из природных компонентов. Введение отхода ШАП в количестве 3–10% (составы 1–5) вызывает увеличение их прочности по сравнению с составом 6 и двукратное превышение прочности керамики состава 7 из природных компонентов при температуре 700°C.

Максимальная экологическая эффективность разработанных керамических материалов может быть достигнута путем применения на промышленном уровне керамики состава 4 с максимальным (20%) использованием двух промышленных отходов (10% ШАП и 10% СО).

При обжиге материалов в наиболее энергетически экономном диапазоне 700–800°C состав 4 имеет максимальную прочность на изгиб 6,5–11,2 МПа, значительно превосходя максимальные требования 4,5 МПа стандартных бразильских норм NBR 15270-3 [15].

Эти результаты подтвердили положительное влияние опасных ШАП на прочность керамики. Лучшим

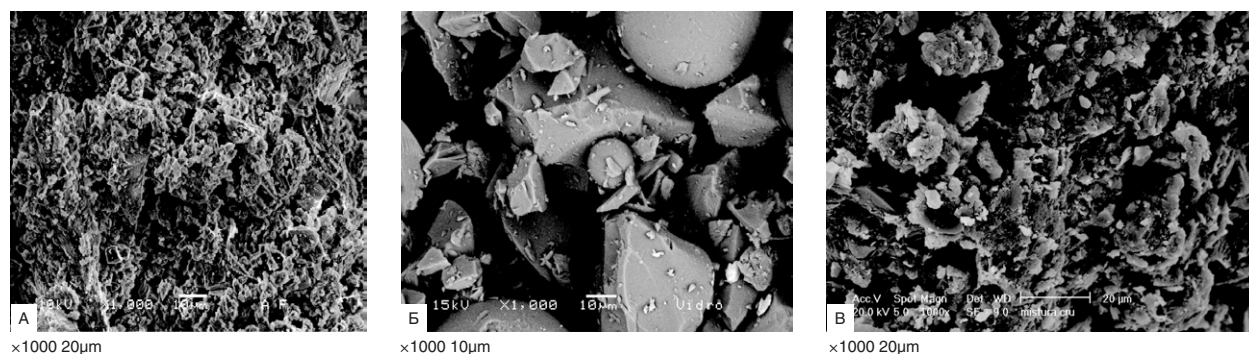


РИС. 2.

Микроструктура сырьевых материалов: А – ШАП, Б – СО, В – ПГС

ТАБЛИЦА 3.

Прочность на изгиб образцов керамики, обожженных при различных температурах

№	Составы, вес %			Прочность на изгиб (МПа) керамики после обжига при Т °С						
	ШАП	ПГС	СО	700	750	800	850	900	950	1,000
1	3	92	5	4,3	5,6	7,0	8,3	10,2	11,3	13,1
2	5	88	7	5,4	6,2	7,9	10,3	11,8	13,0	15,8
3	7	83	10	6,3	7,1	9,4	11,8	12,9	14,5	16,3
4	10	80	10	6,5	7,3	11,2	11,8	14,3	14,5	15,5
5	8	86	6	5,8	6,9	8,7	10,6	11,8	12,5	14,1
6	0	90	10	4,1	5,4	8,2	14,5	16,9	17,6	19,8
7	0	100	0	3,2	5,3	8,8	9,6	11,6	12,8	15,0

объяснением этого явления может быть тот факт, что ШАП имеет исключительно высокое содержание Zn (20,28%) с низкой температурой плавления (419°C) и других тяжелых металлов с низкой температурой плавления – Sn (232°C), Pb (324°C) с включением флюсов K_2O , Na_2O , SO_3 , которые также способствуют росту прочности образцов после обжига при сравнительно низких температурах с полным капсулированием тяжелых металлов.

Обычные отходы бутылочного стекла (СО) имеют температуру плавления 700–750°C. Увеличение их содержания с 5 до 6 и 7% (составы 1, 2 и 5) до 10% (составы 3, 4 и 6) приводило к приросту сопротивления до 14,5 и 17,6 МПа при 950°C благодаря плавлению частиц ШАП и СО с механическим слипанием расплавленных частиц глины и полной инкапсуляцией частиц тяжелых металлов.

Полнотелые кирпичи классифицируются [15] по их прочности на изгиб для класса А < 2,5 МПа; класса Б 2,5–4,0 МПа; и класса С > 4,0 МПа. Это означает, что разработанная керамика превысила требования бразильских национальных стандартов класса А уже при минимальной температуре 700°C; при дальней-

шем повышении температуры обжига стойкость неуклонно росла до начала избыточного плавления материалов при 1050°C.

Все разработанные составы керамики, содержащие ШАП и СО, показали более высокие значения сопротивления изгибу после обжига при всех температурах, чем традиционная керамика 7. Такое улучшение показателей сопротивления при низких температурах обеспечивает высокое качество продукции без увеличения затрат тепловой энергии. При этом оба промышленных отхода выступают интенсификаторами процессов структурообразования разрабатываемых керамических материалов.

Величины стандартных отклонений от средних величин варьировались в пределах 0,4–0,9 МПа.

ВОДНАЯ АДсорбция (WA) КЕРАМИКИ ПОСЛЕ ОБЖИГА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Величина водной адсорбции (WA) образцов зависит (табл. 4) от количества открытых пор образцов. Поэтому значения WA стабильно снижались с повышением температуры обжига и частичным плавлением

ТАБЛИЦА 4.

Водопоглощение керамики после обжига при различных температурах

№	Состав, вес, %			Водопоглощение (%) после обжига при T°С						
	ШАП	ПГС	СО	700	750	800	850	900	950	1,000
1	3	92	5	25,17	23,45	19,67	16,54	14,41	10,45	9,48
2	5	88	7	27,28	27,86	22,86	20,51	17,03	9,67	6,14
3	7	83	10	19,14	16,58	16,10	14,04	9,34	7,98	5,06
4	10	80	10	17,28	16,69	15,65	13,56	9,98	6,93	4,28
5	8	86	6	21,38	20,80	18,94	13,26	10,46	7,89	5,98
6	0	90	10	19,34	18,44	17,59	14,12	9,59	6,53	3,73
7	0	100	0	31,36	28,68	25,79	24,62	19,98	11,79	9,21

исследуемых образцов; и минимальными значениями WA обладают все составы керамики после обжига при 1000°C, что указывает на начало их избыточного плавления. Состав 6 показал самый низкий WA (6,53%) при самой высокой температуре 950°C, за ним следовали керамика 4 (6,93%) и керамика 3 (7,98%), что полностью согласуется со значениями сопротивления изгибу (табл. 3). Керамические образцы из традиционной глинопесчаной смеси (состав 7) показали самое высокое значение WA (11,79%) из-за отсутствия в них ШАП и СО. Керамика 1 с наименьшим содержанием ШАП (3%) и СО (5%) заняла второе место по более высокому WA (табл. 4), за ней следует керамика 2 с 5% и 7% содержанием ШАП и СО соответственно.

Для увеличения WA и пористости керамики при уменьшении значений линейной усадки образцы глино-доменной шлаковой смеси обжигали при 1150°, 1175° и 1200°C в течение 1 часа.

Значения стандартного отклонения водопоглощения исследуемых образцов варьировались в пределах 0,9–1,6% и увеличивались с увеличением температуры спекания.

ЛИНЕЙНАЯ УСАДКА КЕРАМИКИ, ОБОЖЖЕННОЙ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Линейная усадка керамики при обжиге является следствием сушки и спекания исследуемых образцов, выгорания органических примесей, обезуглероживания и в последующем начала плавления и химического взаимодействия расплавленных компонентов. Эти процессы привели к устойчивому увеличению (табл. 5) начальных значений усадки при увеличении температуры обжига в пределах 700°–1000°C.

Наименьшие значения усадки после обжига при 950°C имели содержания ШАП и СО (керамика 4, 3 и 5) (4,15–5,24 и 5,87% соответственно), за ними следуют керамика 2 (6,02%) и 1 (6,29%). Керамика 6 с содержанием СО 10% показала практически максимальную величину усадки (7,86%), меньше только, чем у традиционной глинисто-песчаной смеси –

состава 7 (8,89%). Такой порядок увеличения величин усадки можно объяснить сочетанием двух эффектов:

- 1) плавления компонентов при повышении температуры и неизбежной усадки при охлаждении;
- 2) увеличения объема образцов при газообразовании в результате горения органических компонентов ШАП и ПГС благодаря выделению гидратных групп из глинистых минералов исходной смеси.

Значения стандартных отклонений линейной усадки исследуемых образцов находились в пределах 0,3–0,7% и увеличивались с увеличением температуры спекания.

ПЛОТНОСТЬ (D) КЕРАМИКИ, ОБОЖЖЕННОЙ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Плотность (табл. 6) увеличивалась с повышением температуры спекания за счет плавления частиц с усадкой объема исследуемых образцов (табл. 5) и уменьшением их общей пористости. Аналогичные результаты были получены Casagrande [7], который исследовал эффективность добавления шамотной глины в покрытие из объемной керамики. Керамика 6 имела наибольшее значение плотности среди керамик при температуре 950°C (3,4 г/см³), до начала избыточного плавления, предположительно за счет влияния только процесса плавления (особенно плавления GW 10%) без эффекта расширения газов ШАП. Уменьшение содержания СО до 6% и включение 8%, 10% и 7% ШАП (керамика 5, 4 и 3) снижали плотность до 3,2–3,1 и 3,0 г/см³ соответственно. Изменение соотношения исходных компонентов составов 1 и 2 не привело к заметным изменениям плотности керамики (2,7 г/см³). Значения плотности керамики, изготовленной из ПГС (состав 7), медленно увеличивались до 2,9 г/см³ при 950°C.

Эти соотношения плотности образцов после обжига при 950°C практически полностью совпадают со значениями их сопротивления изгибу (табл. 2), водопоглощения (табл. 3), а также их линейной усадки (табл. 4) и взаимно объясняют и дополняют друг друга.

ТАБЛИЦА 5.

Линейная усадка керамики после обжига

№	Составы, вес %			Усадка (%) керамики при T°C						
	ШАП	ПГС	СО	700	750	800	850	900	950	1000
1	3	92	5	1,08	1,93	2,04	2,05	5,29	6,29	11,67
2	5	88	7	1,13	1,60	2,17	3,28	5,14	6,02	12,05
3	7	83	10	0,96	1,08	1,92	2,98	4,30	5,24	5,93
4	10	80	10	0,74	1,00	1,20	1,44	3,32	4,15	10,12
5	8	86	6	1,07	1,17	2,22	3,48	3,88	5,87	7,09
6	0	90	10	0,33	0,60	0,81	1,02	5,29	7,86	6,83
7	0	100	0	1,24	2,46	3,74	4,34	5,85	8,89	12,45

ТАБЛИЦА 6.

Плотность разработанных составов

№	Составы, вес %			Плотность (г/см ³) после обжига при T°C						
	ШАП	ПГС	СО	700	750	800	850	900	950	1,000
1	3	92	5	1,8	1,8	1,9	2,2	2,4	2,7	3,2
2	5	88	7	2,0	2,3	2,4	2,6	2,6	2,7	3,5
3	7	83	10	2,2	2,3	2,4	2,5	2,8	3,0	3,4
4	10	80	10	2,0	2,1	2,3	2,5	2,8	3,1	3,5
5	8	86	6	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	3,2	3,4
6	0	90	10	2,1	2,2	2,2	2,7	3,0	3,4	3,4
7	0	100	0	2,2	2,5	2,7	2,8	2,8	2,9	3,5

Значения стандартных отклонений плотности исследуемых образцов варьировались в пределах 0,4–0,6% и увеличивались с увеличением температуры обжига.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ КЕРАМИКИ

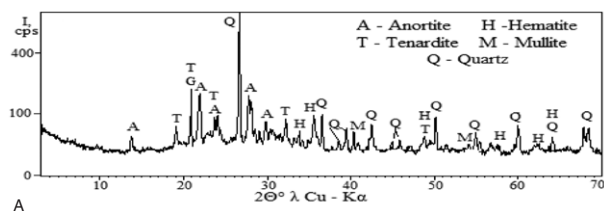
Исследования физико-химического процесса структурообразования разработанной керамики методами РФА, СЭМ и ЭДС проводились с керамикой 4, поскольку она показала лучшие значения сопротивления изгибу, водопоглощения, линейной усадки и плотности после обжига при 700°C и 950°C (табл. 3–6). Поэтому все процессы структурообразования этих материалов должны быть максимально выражены и однозначно установлены на керамике 4.

ИЗМЕНЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ КЕРАМИКИ

С помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 3А) в минеральном составе керамики 4 после обжига при 700°C в течение 6 часов выявлено нали-

чие Na-анортита $(Ca,Na)(Si,Al)_4O_8$, тенардита Na_2SO_4 [18, 19], гематит Fe_2O_3 , муллит $Al_6Si_2O_{13}$ и кварц SiO_2 с относительно высокой аморфностью.

После спекания при 950°C (рис. 3Б) произошли следующие изменения минерального состава: исчезновение кристаллических пиков тенардита Na_2SO_4 . Высокий рентгеновский фон на рентгенограмме является видимым свидетельством высокого содержания аморфной стеклообразной фазы, обусловленной литейным процессом при нагреве смесей при 750 и 950°C. Новые аморфные стекловидные образования могут объяснить все изменения механических и химических свойств разработанной керамики. Низкая максимальная интенсивность кристаллических пиков кварца (400 импульсов в секунду) и значительно меньшая интенсивность всех остальных минералов свидетельствует о низком содержании этих кристаллических тел в образцах и несовершенстве их кристаллических структур. Поэтому их влияние на механические и физические свойства может быть весьма незначительным. Все вышеизложенные свойства яв-



В.А. МЫМРИН, К.К. КАРВАЛЬЕ,
Ф.Г. ПАССИГ, Ж.Э. ФИЛДЬЕ, Р.Э. КАТАЙ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
ФОРМИРОВАНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ
КЕРАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОПАСНЫХ
ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИКИ И АВТОМОБИЛЕСТРОЕНИЯ

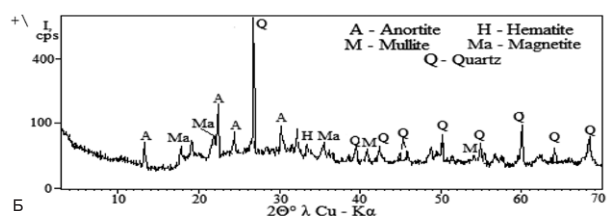


РИС. 3.

Диффрактограммы керамики 4 после обжига при 700° С (А) и 950° С (Б) в течение 6 часов

ляются следствием синтеза аморфных стекловидных материалов в образцах керамики.

ИЗМЕНЕНИЕ МИКРОМОРФОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ ОБЖИГЕ КЕРАМИКИ

Анализ микроструктуры состава 4 на трех разных стадиях (рис. 4), полученной методом СЭМ при одном и том же 3.000-кратном увеличении, показал, что исходная смесь компонентов содержит частицы разных размеров и конфигураций, без какой-либо связи между ними. (рис. 4А). Обжиг образцов при температуре 700°С (рис. 4Б) не вызвал заметного сцепления частиц, наблюдается лишь незначительное закручение их поверхностей, что указывает на начало их плавления.

При повышении температуры обжига до 950°С (рис. 4В) видны обширные поля расплавленных материалов, покрывающие все частицы равномерным слоем плотной стеклоподобной структуры с небольшим количеством пор. Можно предположить, что эти поры образовались вследствие выделения газов органических компонентов ШАП (масла, красок, смол и других отходов) или химического взаимодействия расплавленных исходных компонентов. При исследовании многочисленных образцов методом СЭМ форм, похожих на кристаллические тела, обнаружено не было. Небольшое количество кристаллических форм, установленных методом ХРД (рис. 3Б), покрыто слоем аморфных новообразований. Этот факт подтверждает гипотезу о преобладающей роли новых аморфных стекловидных образований, объясняющих процесс упрочнения разработанных керамических материалов.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НОВООБРАЗОВАНИЙ РАЗРАБОТАННОЙ КЕРАМИКИ МЕТОДАМИ ЭДС И ЛАММА

Результаты изучения новообразований, упрочняющих керамику и определяющих ее химический состав методом ЭДС (рис. 4В и табл. 7) показали высокий уровень гетерогентности их химического состава на микроуровне без заметного сходства процентных содержаний каких-либо элементов в различных точках анализов.

Повышение температуры обжига до 950°С (рис. 4В) вызывает появление обширных полей рас-

плавленных материалов с плотной стеклоподобной структурой на поверхности всех частиц с небольшим количеством пор между ними. Можно предположить, что эти поры образовались вследствие выделения дымовых газов органических компонентов ШАП (масла, красок, смол и других отходов) или химического взаимодействия расплавленных исходных компонентов. Небольшое количество кристаллических форм, установленных методом РФА (рис. 3Б, В), покрыто слоем аморфных новообразований. Этот факт подтверждает гипотезу о преобладающей роли новых аморфных стекловидных образований, объясняющих процесс упрочнения разработанных керамических материалов и все их наблюдаемые свойства.

Результаты исследований химических составов новообразований различными методами однозначно показывают полное их несовпадение на микроуровне ни в одной из точек (рис. 4В и табл. 7). Одной из причин этой неоднородности является практическая невозможность идеального перемешивания компонентов на микроуровне перед их гидратацией и уплотнением.

Аналогичная неоднородность изотопного состава (рис. 5) новообразований на шесть ближайших друг к другу точек также была обнаружена с помощью лазерного микроанализа (ЛАММА). Все точки имели разные наборы изотопов с разной высотой пика, что отражало их разное процентное содержание в каждой из этих точек. Такое различие изотопного состава ближайших точек свидетельствует об аморфности этих новых образований керамики, что полностью согласуется с результатами метода ЭДС.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ И РАСТВОРИМОСТЬ РАЗРАБОТАННОЙ КЕРАМИКИ

Анализ значений растворимости и выщелачивания, полученных экспериментально для ШАП и тестовых образцов состава 4 (табл. 8), продемонстрировал эффективность связывания тяжелых металлов в нерастворимых условиях и соответствие полученных результатов требованиям национального стандарта Бразилии [16].

Сравнение полученных результатов растворимости и выщелачивания с нормативными требованиями показывает широкий запас в этих величинах практи-

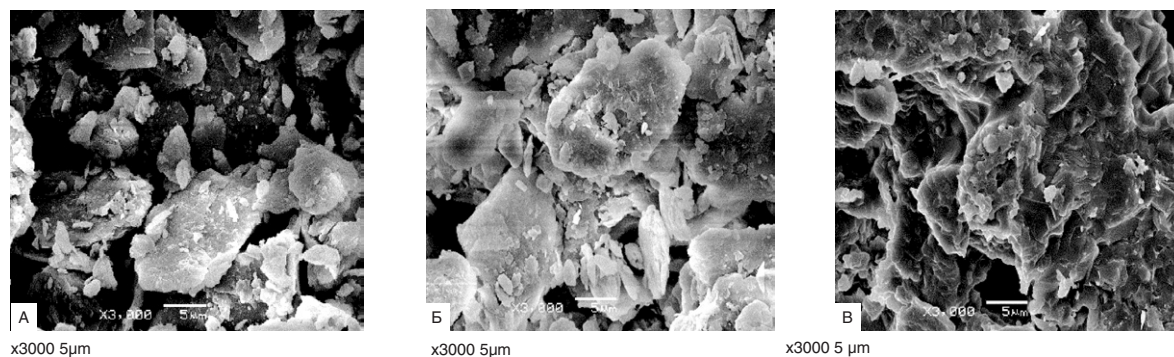


РИС. 4.

Микроструктуры СЭМ: А – исходная смесь состава 4; Б – смесь после обжига при $T^\circ = 700^\circ$ и В — при 950° С в течение 6 часов

ТАБЛИЦА 7.

Химический состав (мас. %) керамики 4 в разных точках методом ЭДС после обжига при 950°C (рис. 4В)

Точки	Химический состав новообразований в различных точках (вес, %)										
	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Cr	Fe	Zn	Общий
1	0,98	16,17	4,03	14,25	0,16	22,68	28,60	11,11	0,95	1,07	100,0
2	10,44	8,17	21,63	11,26	0,24	17,69	22,86	7,57	0,06	0,08	100,0
3	4,35	—	9,52	15,56	11,46	44,15	0,63	0,24	8,56	5,53	100,0
4	6,16	—	13,76	8,26	3,75	29,30	10,74	15,21	10,69	2,13	100,0
5	13,11	12,59	8,30	12,31	4,52	12,62	15,90	3,85	15,62	1,18	100,0
6	11,02	19,56	27,48	17,05	0,49	09,22	6,17	0,47	8,54	—	100,0
7	8,06	—	12,18	10,23	0,72	31,50	8,97	19,26	6,65	2,43	100,0

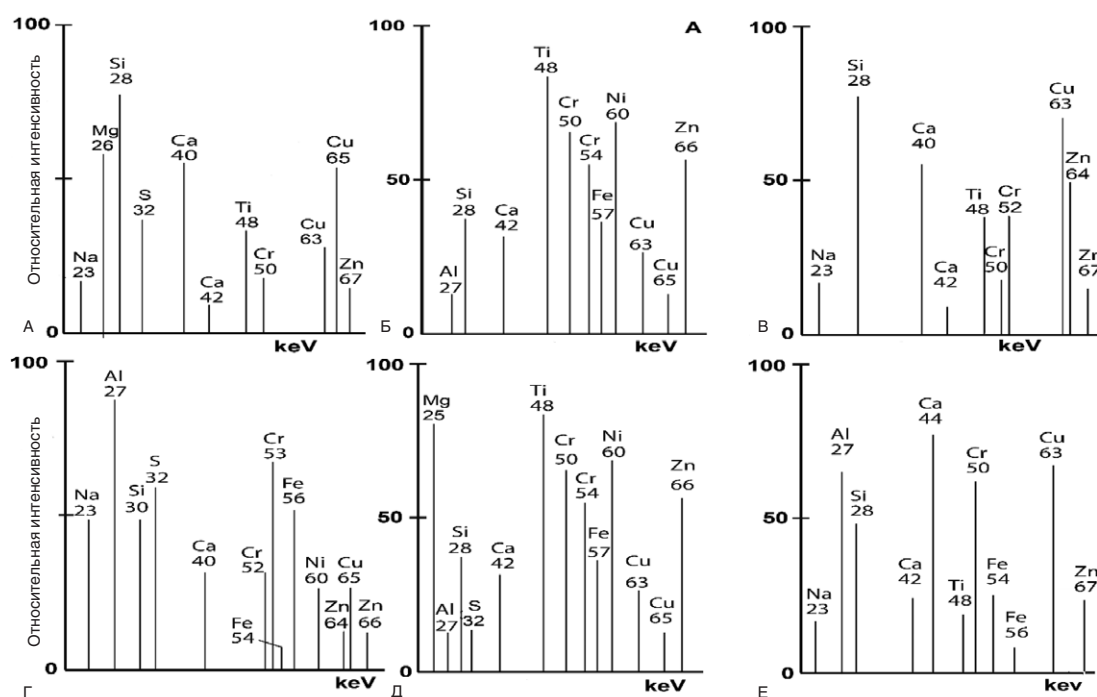


РИС. 5.

Изотопный состав (мас. %) ближайших точек керамики 4 методом ЛАММА после спекания при 950°C

чески для всех элементов, особенно тяжелых металлов. Технология изготовления керамики, несомненно, позволила надежно химически связать опасные элементы исследуемого сырья до нерастворимого состояния даже при относительно низких температурах (950°C) промышленного производства. Jordán и др. [10] также достигли аналогичного эффекта связывания тяжелых металлов в красной керамике за счет добавления канализационного ила.

Разработанные составы и технология могут быть использованы для производства различных кирпичей и блоков. По результатам испытаний на растворимость и выщелачивание (табл. 8) можно утверждать, что разработанные материалы могут быть успешно переработаны по окончании срока службы в качестве ценных компонентов новых материалов [16].

ВЫВОДЫ

Полученные экспериментальные результаты доказали возможность применения промышленных растворов автомобильного производства (ШАП) с высоким содержанием тяжелых металлов (Ni, Zn, Pb, Sn, Cr, Cu) для получения экологически чистой красной керамики в композитах с отходами стекла гальванической обработки и традиционными смесями природных материалов (красная глина и песок). При обжиге в диапазоне температур 700° и 950°C значения сопротивления изгибу достигали 17,6 МПа при 950°C. Водопоглощение разработанной керамики, спеченной при 950° C, варьировалось от 6,53 до 10,45%, линейная усадка – от 5,24 до 6,29%, плотность – 2,7–3,2 г/см³, коэффициент расширения – от 5,3 до 13,8%.

Изучение физико-химических процессов структурообразования керамики выявило синтез муллита $Al_6Si_2O_{13}$ с частичным плавлением поверхности всех компонентов и образованием преимущественно стеклообразных материалов, закрывающих поры образцов и связывающих ядра нерасплавленных частиц. Высокое содержание тяжелых металлов в шламах автомобилестроения и отходах стекла гальванических процессов привело к интенсификации формирования механически и химически более прочной структуры. Производство этих материалов экономически привлекательно за счет использования бесплатного сырья или дополнительной оплаты компаний за использование опасных промышленных отходов.

Однако наиболее значительным влиянием этого исследования является устойчивая экологическая эффективность благодаря возможностям:

- 1) нейтрализации двух типов опасных отходов с предотвращением загрязнения природы и производством экологически чистой керамики;
- 2) сокращение разрушения природы за счет большого количества карьеров по добыче традиционных строительных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. APPENDINO P. ET AL. Production of glass-ceramic bodies from the bottom ashes of municipal solid waste incinerators, J. Eur. Ceram. Soc. 2004. Vol. 24. P. 803–810.
2. ASAVAPISIT S., CHOTKLAND D. Solidification of electroplating mud using alkali-activated pulverized fuel ash as cementitious binder, J. Cem. Concr. Res. 2004. P. 349–53.

ТАБЛИЦА 8.

Сравнение значений растворимости и выщелачивания металлов из ШАП и керамики 4 с бразильскими санитарными нормами, после спекания при 950°C

Элементы	Растворимость			Выщелачивание		
	[16]	ШАП	Керам, 4	[16]	ШАП	Керам, 4
Al	0,2	2148	0,1	0,2	1528	0,1
Cd	0,005	<0,28	< 0,001	0,005	<0,28	< 0,001
Pb	0,01	83,56	< 0,1	0,01	98,24	< 0,1
Cu	2,0	66,39	<0,005	2,0	69,95	<0,005
Cr	0,05	135,16	<0,01	0,05	141,75	<0,01
Sn	–	417,38	<0,01	–	507,51	<0,01
Fe	0,3	27,54	<0,05	0,3	16,76	<0,05
Mn	0,1	7,374	0,01	0,1	4552	0,01
Zn	–	28,075	< 0,002	–	19073	< 0,002
Ba	0,7	38,12	< 0,001	0,7	41,64	< 0,001
Ni	0,2	8352	0,06	–	5,572,85	0,06

Примечание: «–» означает, что предел содержания этих элементов еще не установлен в бразильских нормах NBR [16]

3. BAI J. ET AL. Preparation of foam glass from waste glass and fly ash, *J. Mat. Lett.*, 2014. Vol. 136. P. 52–54.
4. BALATON V.T. ET AL. Incorporation of Galvanic Solid Wastes in Mass Red Ceramic, *Ceramic Industry Magazine*, Senai/San Paulo, 2002.
5. BARRETO L.S.S. ET AL. Reuse of ornamental rock-solid waste for stabilization and solidification of galvanic solid waste: Optimization for sustainable waste management strategy, *J. Clean. Prod.* 2020. Vol. 275. P. 122996. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122996>
6. BASEGIO T.M. ET AL. Environmental Aspects of the Use of Tannery Mud as Raw Materials for Ceramics Red. Proceedings of the 45th Brazilian Congress on Ceramics. Florianópolis, SC, Brazil. 2001.
7. CASAGRANDE M.N. Effect of the addition of fire-clay and semi-vitrified materials on the physical behavior of bulk ceramic of pavement. Dissertation in Materials Science and Engineering, Federal University of Santa Catarina, Florianopolis, Brazil, 2002.
8. CASTRO T.M. Solidification/Stabilization of textile mud for manufacturing of ceramic acoustic blocks. Study of compression resistance and water absorption. Dissertation. UEM, Maringa, Brazil, 2010.
9. CIOFFIA R. ET AL. Environmental and technological effectiveness of a process for the stabilization of a galvanic mud, *J. Hazard. Mater.* 2002. Vol. 89. P. 165–75.
10. JORDÁN M.M. ET AL. Application of sewage mud in the manufacturing of ceramic tile bodies. *J. App. Clay Sci.* 2005. Vol. 30. P. 219–224.
11. KOBAYASHI Y., KATO E. Low-Temperature Fabrication of Anorthite Ceramics, *J. American Ceramic Society*. 1994. Vol. 77. P. 833–834. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb05373>.
12. KOŁODYŃSKA D. ET AL. Evaluation of possible use of the macroporous ion exchanger in the adsorption process of rare earth elements and heavy metal ions from spent batteries solutions, *J. Chem. Eng. Proc. Proc. Intens.* 2020. Vol. 147. P. 107–767. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107767>
13. KUNZ A., ET AL. New trends in the treatment of textile effluents *New Chemistry*. 2002. Vol. 25. P. 78–82.
14. MYMRIN V. ET AL. Red clay application in the utilization of paper production sludge and scrap glass to fabricate ceramic materials. *J. Appl. Clay Sci.* 2015. Vol. 107. P. 28–35.
15. NBR 15270-3, Flexion resistance strength and water adsorption measurements of ceramic bricks, Rio de Janeiro, Brazil, 2005.
16. NBR 10004, Solid wastes: classification. Rio de Janeiro, Brazil. 2004.
17. OZDEMIR I., YILMAZ S. Processing of unglazed ceramic tiles from blast furnace slag, *J. Mat. Proc. Tech.*, 2007. Vol. 183. P. 13–17.
18. VENTURI ET AL. The thermal stability of sideronatrite and its decomposition products in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SO}_2-\text{H}_2\text{O}$, *J. Phys. Chem. Minerals* 40.

2013. P. 659. DOI: 10.1007/s00269-013-0601-9

19. VIDYA Y.S., LAKSHMINARASAPPA B.N. Preparation, characterization, and luminescence properties of orthorhombic sodium sulphate, *J. Phys. Res. Intern.* 2013. P. 641–631. <https://doi.org/10.1155/2013/641631>

REFERENCES

1. APPENDINO P. ET AL. Production of glass-ceramic bodies from the bottom ashes of municipal solid waste incinerators, *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004; 24:803–810.
2. ASAVAPISIT S., CHOTKLAND D. Solidification of electroplating mud using alkali-activated pulverized fuel ash as cementitious binder, *J. Cem. Concr. Res.* 2004;349–53.
3. BAI J. ET AL. Preparation of foam glass from waste glass and fly ash, *J. Mat. Lett.*, 2014;136:52–54.
4. BALATON V.T. ET AL. Incorporation of Galvanic Solid Wastes in Mass Red Ceramic, *Ceramic Industry Magazine*, Senai/San Paulo, 2002.
5. BARRETO L.S.S. ET AL. Reuse of ornamental rock-solid waste for stabilization and solidification of galvanic solid waste: Optimization for sustainable waste management strategy, *J. Clean. Prod.* 2020; 275:122996. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122996>
6. BASEGIO T.M. ET AL. Environmental Aspects of the Use of Tannery Mud as Raw Materials for Ceramics Red. Proceedings of the 45th Brazilian Congress on Ceramics. Florianópolis, SC, Brazil. 2001.
7. CASAGRANDE M.N. Effect of the addition of fire-clay and semi-vitrified materials on the physical behavior of bulk ceramic of pavement. Dissertation in Materials Science and Engineering, Federal University of Santa Catarina, Florianopolis, Brazil, 2002.
8. CASTRO T.M. Solidification/Stabilization of textile mud for manufacturing of ceramic acoustic blocks. Study of compression resistance and water absorption. Dissertation. UEM, Maringa, Brazil, 2010 (In Portuguese).
9. CIOFFIA R. ET AL. Environmental and technological effectiveness of a process for the stabilization of a galvanic mud, *J. Hazard. Mater.* 2002;89:165–75.
10. JORDÁN M.M. ET AL. Application of sewage mud in the manufacturing of ceramic tile bodies. *J. App. Clay Sci.* 2005;30:219–224.
11. KOBAYASHI Y., KATO E. Low-Temperature Fabrication of Anorthite Ceramics, *J. American Ceramic Society*. 1994;77:833–834. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb05373>.
12. KOŁODYŃSKA D. ET AL. Evaluation of possible use of the macroporous ion exchanger in the adsorption process of rare earth elements and heavy metal ions from spent batteries solutions, *J. Chem. Eng. Proc. Proc. Intens.* 2020;147:107–767. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107767>
13. KUNZ A., ET AL. New trends in the treatment of textile effluents *New Chemistry*. 2002;25:78–82.

14. MYMRIN V. ET AL. Red clay application in the utilization of paper production sludge and scrap glass to fabricate ceramic materials. *J. Appl. Clay Sci.* 2015;107:28–35.
15. NBR 15270-3, Flexion resistance strength and water adsorption measurements of ceramic bricks, Rio de Janeiro, Brazil, 2005. (In Portuguese).
16. NBR 10004, Solid wastes: classification. Rio de Janeiro, Brazil. 2004. (In Portuguese).
17. OZDEMIR I., YILMAZ S. Processing of unglazed ceramic tiles from blast furnace slag, *J. Mat. Proc. Tech.*, 2007;183:13–17.
18. VENTURI ET AL. The thermal stability of sideronatrium and its decomposition products in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SO}_2-\text{H}_2\text{O}$, *J. Phys. Chem. Minerals* 40. 2013:659. DOI: 10.1007/s00269-013-0601-9
19. VIDYA Y.S., LAKSHMINARASAPPA B.N. PREPARATION, CHARACTERIZATION, AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF ORTHORHOMBIC SODIUM SULPHATE, *J. PHYS. RES. INTERN.* 2013:641–631. [HT-TPS://DOI.ORG/10.1155/2013/641631](https://doi.org/10.1155/2013/641631)

В.А. МЫМРИН, К.К. КАРВАЛЬЕ,
Ф.Г. ПАССИГ, Ж.Э. ФИЛЬЕ, Р.Э. КАТАЙ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
ФОРМИРОВАНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ
КЕРАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОПАСНЫХ
ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИКИ И АВТОМОБИЛЕСТРОЕНИЯ

Мымрин Всеволод Анатольевич,
д.г.-м.н., профессор Федерального технологического университета, г. Куритиба

☎ тел.: (55-41) 3232-2568,
e-mail: seva6219@gmail.com

Карина К. Карвалье (Karina Q. Carvalho),
к.н., профессор Федерального технологического университета, г. Куритиба

☎ e-mail: karina@gmail.com

Фернандо Г. Пассиг (Fernando H. Passig),
к.н., профессор Федерального технологического университета, г. Куритиба

☎ e-mail: fhpassig@utfpr.edu.br

Жоао Э. Филье (Joao E. A. Filho),
к.н., профессор Федерального технологического университета, г. Куритиба

☎ e-mail: joaofiho@utfpr.edu.br

Родриго Э. Катай (Rodrigo E. Catai),
к.н., профессор Федерального технологического университета, г. Куритиба

☎ e-mail: catai@utfpr.edu.br

☎ г. Куритиба, штат Парана, Бразилия, 4900, ул. депутат Гейтор Аленкар Фуртадо, кампус Куритиба, CEP: 81280-340 – Эковилле
Federal University of Technology, Parana, Brazil, 4900, Deputado Heitor Alencar Furtado Str., Campus Curitiba, CEP: 81280-340 – Ecoville