

Н. Г. ЧУМАЧЕНКО
В. В. ТЮРНИКОВ
В. П. ПОПОВ

РОЛЬ ШЛИФОВАЛЬНОГО ШЛАМА В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКЛА

ROLE OF GRINDING SLUDGE IN THE PROCESS OF GLASS CRYSTALLIZATION

В статье рассмотрены свойства гальваношлама. С учетом химического и дисперсного состава обоснована роль гальваношлама в качестве гетерогенного катализатора кристаллизации. Изучено влияние количества гальваношлама, температуры и длительности термообработки на процесс кристаллизации стекломассы. Приведены результаты фазового состава и прочностных характеристик исследуемых составов. Установлено необходимое количество гальваношлама для максимальной кристаллизации стекломассы. Определен оптимальный режим термообработки. Экспериментальными данными подтверждена роль гальваношлама в качестве низкотемпературного катализатора кристаллизации аморфного стеклобоя.

Ключевые слова: шлифовальный шлам, гальваношлам, кристаллизация стекла, низкотемпературный катализатор

The article considers the properties of galvanic sludge. Taking into account the chemical and disperse composition, the role of galvanic sludge as a heterogeneous crystallization catalyst is substantiated. The effect of the amount of galvanic sludge, temperature and duration of heat treatment on the process of crystallization of glass mass has been studied. The results of the phase composition and strength characteristics of the studied compositions are presented. The required amount of galvanic sludge for maximum crystallization of glass mass has been established. The optimal mode of heat treatment is determined. Experimental data confirm the role of galvanic sludge as a low-temperature catalyst for the crystallization of amorphous cullet.

Keywords: grinding sludge, galvanic sludge, glass crystallization, low-temperature catalyst

Процесс кристаллизации стекломасс используется в строительной промышленности для получения облицовочных материалов и изделий, прежде всего для повышения их прочности [1–3].

Известные решения имеют недостатки. Так, для получения декоративного облицовочного материала, включающего бой глушеного стекла и стеклокристаллический щебень [1], необходимо использовать стекло только определенного состава.

Катализатор кристаллизации стеклобоя в виде оксида меди [2] имеет ряд недостатков. К ним относятся: большая продолжительность процесса кристаллизации; низкая кристаллизационная способность; высокая стоимость, связанная с использованием дефицитного химически чистого оксида меди; высокие энергозатраты.

Была поставлена задача: сделать обоснованный выбор катализатора кристаллизации аморфного стеклобоя из числа промышленных отходов.

Одним из способов направленной кристаллизации стеклофазы является введение гетерогенных катализаторов кристаллизации. Функцию гетерогенных катализаторов могут выполнять оксиды TiO_2 , MeF , P_2O_5 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , MeS , ZnO , NiO , CuO , Fe_2O_3 и др. Как следует из известных данных

[4], наибольший эффект кристаллизации может быть достигнут при использовании комбинированного катализатора. Все перечисленные оксиды, способные вызвать кристаллизацию расплава, содержатся в гальваношламе.

Отходы гальванических производств – гальваношламы являются продуктом очистки сточных вод гальванических производств: хромирования, никелирования, цинкования, меднения. Гальваношламы состоят из молекулярных и коллоидных частиц размером 10^{-5} – 10^{-7} см [5] гидроксидов хрома, меди, цинка, никеля, железа, известии, сульфатов кальция и натрия.

Химический состав гальваношлама приведен в табл. 1.

Влажность шлама составляет 60–75 %. После сушки шлам представляет собой малопрочный легко растираемый порошок серо-зеленоватого цвета.

Для выявления кристаллизационной способности такого катализатора сухой гальваношлам в количестве 0–2 % вводился в предварительно измельченный до размера частиц 0–0,315 мк отход оконного стекла. Количество гальваношлама в исследуемых составах приведено в табл. 2.

Таблица 1

Состав гальванического шлама

Химический состав гальваношлама, мас. %.											
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CuO	CaO	MqO	ZnO	NiO	SO ₃	Na ₂ O	ППП
8,30	0,50	5,30	3,40	2,50	20,30	13,96	1,10	0,80	4,80	6,44	32,60

Таблица 2
Количество гальваношлама в исследуемых составах

№ состава	Количество гальванического шлама, %
1	0
2	0,3
3	0,5
4	1,0
5	1,5
6	2,0

Из смесей были изготовлены образцы-кубики размером 2x2x2 см, которые после сушки подвергались термообработке при 700 °С в течение 1,5 ч.

При нагревании массы сначала происходят процессы дегидратации и диссоциации составляющих шлама. При 700 °С оксиды – продукты дегидратации и диссоциации составляющих шлама образуют в расплаве высокодисперсную взвесь. В расплаве функцию гетерогенных зародышеобразователей выполняют практически

все оксиды из гальваношлама: SiO₂; Cr₂O₃, ZnO, NiO, Fe₂O₃, Na₂O [4].

Влияние количества гальваношлама на процесс кристаллизации показано на рис. 1.

Как видно из рис. 1, даже 0,3 % гальваношлама приводит к значительному увеличению кристаллической фазы. При введении шлама более 1,5 % количество кристаллической фазы не возрастает.

Кристаллизация стекломассы приводит к повышению прочности. Зависимость предела прочности при сжатии от количества гальваношлама показана на рис. 2.

Из данных, представленных на рис. 1 и 2, следует, что гальваношлам проявляет себя как низкотемпературный катализатор кристаллизации аморфного стеклобоя. С увеличением количества гальванического шлама от 0,3 до 1,5 % растет количество кристаллической фазы с 72 до 95 %. С дальнейшим ростом количества шлама количество кристаллической фазы не увеличивается. Увеличенная кристаллизация приводит к повышению прочности в два раза.

Оптимальное количество гальванического шлама от общей массы смеси составляет 0,5–1,5 %. Такое количество гальваношлама обеспечивает практически полную кристал-

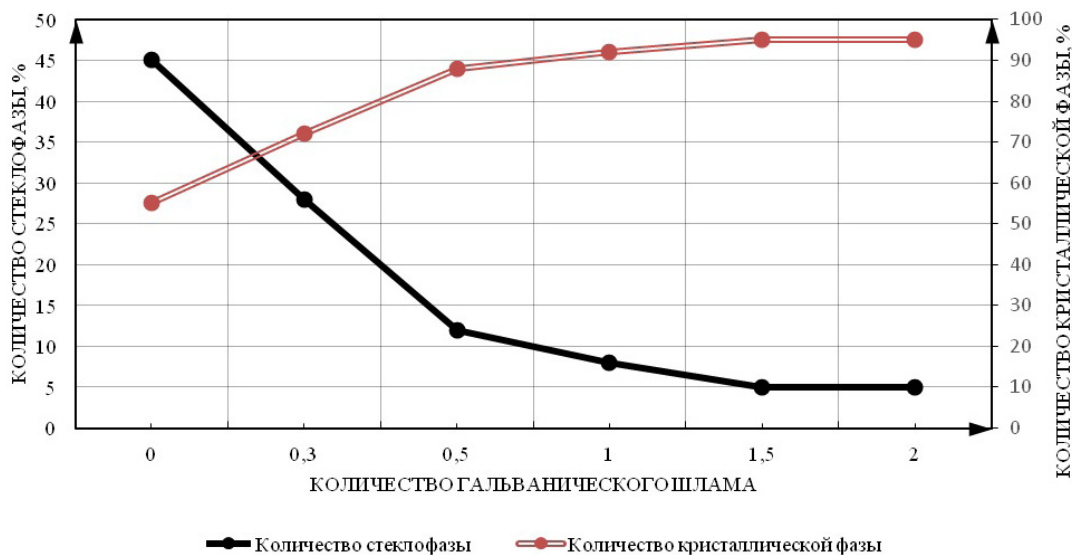


Рис. 1. Влияние количества гальваношлама на количество кристаллической фазы и стеклофазы

лизацию стекломассы при температуре спекания 700 °С и длительности 90 мин.

Влияние температуры и длительности термообработки было изучено на составах № 3 (0,5 % шлама) и № 4 (1 % шлама). Термообработку проводили при 650, 700, 750 и 800 °С. Уменьшили длительность термообработки с 90 до 70 мин. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, максимальная степень кристаллизации достигается при температуре 700 °С. Уменьшение температуры и длительности термообработки приводит к уменьшению кристаллической фазы.

Таким образом, экспериментально установлено, что оптимальным количеством гальванического шлама для кристаллизации

стекломассы является 0,5 – 1,5 %. При уменьшении количества (состав № 2) наблюдается только частичная кристаллизация, что, очевидно, связано с недостаточным количеством центров кристаллизации.

Введение катализатора выше верхнего предела, как у состава № 5, нерационально, так как это приводит к необоснованному его перерасходу.

Температура спекания 700 °С является оптимальной для кристаллизации стеклобоя. Обжиг при более низкой и более высокой температуре не обеспечивает кристаллизацию по разным причинам: при температурах ниже 700 °С – за счет высокой вязкости расплава, при температурах более 750 °С происходит растворение кристаллических новообразований.

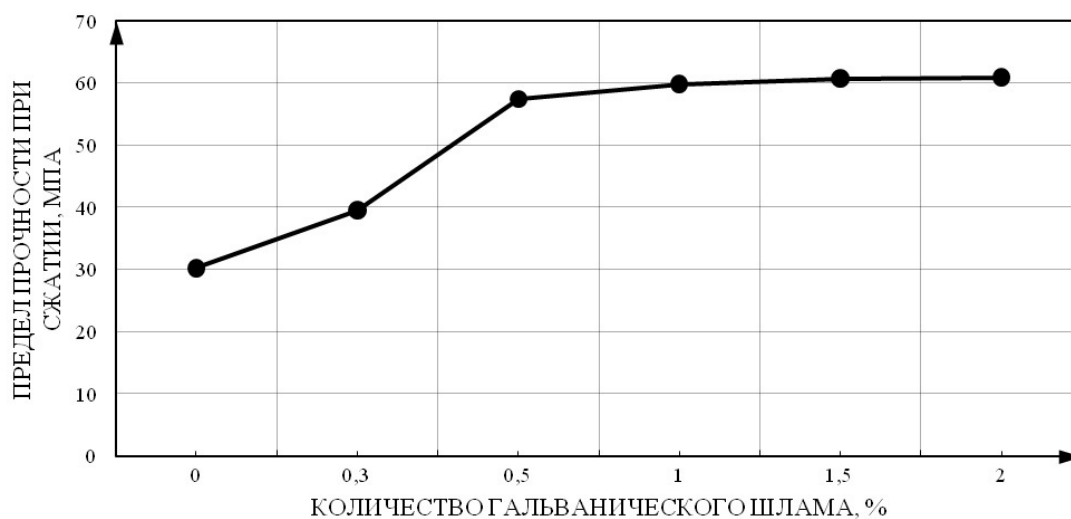


Рис. 2. Влияние количества гальваношлама на прочность

Таблица 3

Результаты испытаний

№ состава	Количество гальванического шлама, %	Режим термообработки		Свойства материала		
		температура, °С	длительность, мин	Предел прочности при сжатии, МПа	Фазовый состав спеченного материала, мас. %	
					количество стеклофазы	количество кристаллической фазы
3	0,5	650	90	44,8	35	65
		700	90	57,4	12	88
4	1,0	650	90	47,7	32	68
		700	70	54,3	35	75
		700	90	59,8	8	92
		750	90	57,7	15	85
		800	90	52,1	23	77

Дифференциально-термический анализ зарегистрировал пик кристаллизации при 700 °С, а при 650 и 750–800 °С – аморфное состояние.

Для практически полного процесса кристаллизации стеклобоя достаточна выдержка при 700 °С в течение 90 мин.

Низкотемпературный катализатор кристаллизации из гальваношлама является комбинированным высокодисперсным катализатором. Процесс ускорения кристаллизации при его введении в стекломассу происходит за счет полиминерального (комбинированного) состава и увеличения числа центров кристаллизации, что связано с его высокой дисперсностью, а также способностью оксидных катализаторов вызывать ликвацию расплава [4].

Благодаря отличиям состава достигается новый положительный эффект, выраженный в ускорении процесса кристаллизации, усилении кристаллизационной способности и повышении прочности закристаллизованного материала. Кроме того, предлагаемый катализатор по сравнению с известными имеет и другие преимущества:

- уменьшаются энергозатраты на изготовление стеклокристаллических материалов за счет сокращения продолжительности обжига материалов и изделий, а также исключения операции по помолу катализатора;
- снижается стоимость изделий, так как вместо дефицитного химически чистого оксида меди используется распространенный и невосстребованный многотоннажный отход;
- решается экологическая проблема, так как утилизируется многотоннажный отход, образующийся на гальванических предприятиях.

Выводы. 1. Кристаллизация стекломассы направлена на повышение прочности изделий. Для ускорения процесса кристаллизации в стекломассе вводят катализаторы кристаллизации.

2. Установлена роль гальваношлама в процессе кристаллизации стекломассы.

3. Показано влияние количества гальваношлама, температуры и длительности термообработки на процесс кристаллизации стекломассы.

4. Установлено, что с увеличением количества гальванического шлама от 0,3 до 1,5 % повышается количество кристаллической фазы с 72 до 95 %. С дальнейшим ростом количества шлама количество кристаллической фазы не увеличивается. Повышенная кристаллизация приводит к увеличению прочности в два раза.

5. Установлено оптимальное количество гальванического шлама для кристаллизации стекломассы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Авторское свидетельство СССР № 1379258, кл. С 03 С 10/10. Композиция для основного слоя декоративно-облицовочного материала / Яралова К.С., Казарян Р.А., Федоровский Я.А., Стрекалова И.А. Опубл. 07.03.88. Бюл. № 9, 1988 // Открытия. Изобретения.
2. Патент РФ № 2014300, кл. С 03 С 10/10. Катализатор кристаллизации / Баталин Б.С., Правина Н.А., Макарова Л.Е. Опубл. 15.06.94. Бюл. № II, 1994 // Открытия. Изобретения.
3. Грушко И.С. Влияние технологических добавок на структуру пеностекла // Строительные материалы. 2022. № 4. С. 44–48. doi: 10.31659/0585-430X-2022-801-4-44-48.
4. Химическая технология стекла и ситаллов / М.В. Артамонова, М.С. Асланова, И.М. Бужинский и др.; под ред. Н.М. Павлушкина. М.: Стройиздат, 1983. 394 с.
5. Арбузова Т.Б., Коренькова С.Ф., Чумаченко Н.Г. Использование осадков сточных вод в производстве строительных материалов // Обзорная информация ВНИИЭСМ. 1989. Сер .11. Вып. 2. 8 с.

REFERENCES

1. Yaralova K.S., Kazaryan RA, Fedorovsky YA, Strekalova I.A. *Kompozicija dlja osnovnogo sloja dekorativno-oblicovochnogo materiala* [Composition for the main layer of decorative-facing material]. Author's Certificate of the USSR, no. 1379258, 1988.
2. Batalin B.S., Pravina N.A., Makarova L.E. *Katalizator kristal-lizacii* [Catalyst kristal-lizatsii]. Patent RF, no. 2014300, 1994.
3. Grushko I.S. Effect of process additives on the structure of foam glass. *Stroitel'nye materialy* [Construction materials], 2022, no. 4, pp. 44–48. (in Russian) doi: 10.31659/0585-430X-2022-801-4-44-48
4. Artamonova M.V., Aslanova M.S., Buzhinsky I.M. *Himicheskaja tehnologija stekla i sitallov* [Chemical Glass and Crystal Technology]. Moscow, Stroyizdat, 1983. 394 p.
5. Arbuzova T.B., Korenkova S.F., Chumachenko N.G. Use of wastewater sludge in the production of construction materials. *Obzornaja informacija VNIIeSM* [VNIIESM Overview], 1989, V. 11, I. 2, p. 8. (in Russian)

Об авторах:

ЧУМАЧЕНКО Наталья Генриховна

доктор технических наук, профессор,
заведующая кафедрой производства строительных
материалов, изделий и конструкций
Самарский государственный технический университет
Академия строительства и архитектуры
443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244
E-mail: uvarovang@mail.ru

ТЮРНИКОВ Владимир Викторович

кандидат технических наук,
доцент кафедры производства строительных
материалов, изделий и конструкций
Самарский государственный технический университет
Академия строительства и архитектуры
443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244
E-mail: sm-115@mail.ru

ПОПОВ Валерий Петрович

доктор технических наук, профессор кафедры
строительных конструкций
Уфимский государственный нефтяной технический
университет
450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1
E-mail: kafedra_sk@mail.ru

CHUMACHENKO Natalia G.

Doctor of Engineering Science, Professor, Head of the
Production of Building Materials, Products
and Structures Chair
Samara State Technical University
Academy of Civil Engineering and Architecture
443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244
E-mail: uvarovang@mail.ru

TYURNIKOV Vladimir V.

PhD in Engineering Science, Associate Professor of the
Production of Building Materials, Products
and Structures Chair
Samara State Technical University
Academy of Civil Engineering and Architecture
443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244
E-mail: sm-115@mail.ru

POPOV Valery P.

Doctor of Engineering Science, Professor
of the Building Structures Chair
Ufa State Oil Technical University
450064, Russia, Ufa, Cosmonauts str., 1
E-mail: kafedra_sk@mail.ru

Для цитирования: Чумаченко Н.Г., Тюрников В.В., Попов В.П. Роль шлифовального шлама в процессе кристаллизации стекла // Градостроительство и архитектура. 2023. Т. 13, № 2. С. 85–89. DOI: 10.17673/Vestnik.2023.02.12. For citation: Chumachenko N.G., Tyurnikov V.V., Popov V.P. Role of Grinding Sludge in the Process of Glass Crystallization. *Gradostroitel'stvo i arhitektura* [Urban Construction and Architecture], 2023, vol. 13, no. 2, pp. 85–89. (in Russian) DOI: 10.17673/Vestnik.2023.02.12.