

Такими умовами являються: концентрація $KReO_4$ 0,035–0,052 моль/дм³, рН в межах від 0,8 до 1, введення добавки сульфата амонію в кількості 0,75 моль/дм³, густина струму 13 – 17 А/дм², температура 60 – 70 °С, інтенсивне перемішування розчину.

Вихід по струму при даних умовах склав 20 – 25 %.

Список літератури: 1. Рідкі та розсіяні елементи. Хімія та технологія: в 3-х кн. / під ред. С. С. Коровина. – М.: МІСІС. – 2003. – Книга 2. – 440 с. 2. Мельников П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении: – [2-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Машиностроение, 1991. – 380 с. 3. Сотрудничество для решения проблемы отходов: Матер. VI Междунар. конф. – Харьков, 2009. – С. 86 – 87. 4. Meyer A. Etude de l'electrodeposition du rhenium / A. Meyer // Oberflache-Surface. – 1970. – Vol. 11. – № 4. – P. 117.

Поступила в редколлегию 05.06.09

УДК 666.3.046.4

Г.В. ЛІСАЧУК, докт. техн. наук, **Р.В. КРИВОБОК**, канд. техн. наук,
Ю.Д. ТРУСОВА, **Л.О. БЛОСТОЦЬКА**, канд. техн. наук,
Л.В. ПАВЛОВА, **Н.А. КРИВОБОК**, НТУ «ХПІ»

ЗАСТОСУВАННЯ ВІДХОДІВ ВОЛЬНОГОРСЬКОГО ГМК У ВИРОБНИЦТВІ БУДІВЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ

В статті наведено результати досліджень відходу гірничо-збагачувального підприємства, який може бути застосований в якості кварц-польовошпатової сировини при виробництві плиток для підлоги. Новий вид сировини дозволяє одержати якісну продукцію при зменшеній собівартості.

The results of researches of departure of ore mining and processing enterprise, which can be applied in quality quartz-feldspare raw materials at the production of tiles for a floor, are resulted in the article. The new type of raw material allows to get high-quality products at the diminished prime price

Вступ. В сучасній Україні з 2 – 2,5 млрд. т/рік природних ресурсів, що використовуються, близько 90 % перетворюються на відходи. Загальний об'єм накопичених відходів складає близько 28 млрд. т [1]. Основними джерелами утворення промислових відходів є більш 3,5 тис. підприємств гірничо-здобувної, металургійної, енергетичної, хімічної галузей промисловості.

Виходячи з того, що на обмежених територіях в Україні сконцентровано більшість населення та об'єктів господарчої діяльності, проблема відходів

перетворюється з екологічної та економічної в проблему національної значущості в плані загрози стану навколишнього середовища, шкоди здоров'ю населення, збільшення економічних витрат на збір та розміщення відходів, втрати земельного фонду. Автори [2] відмічають, що відходи різних галузей промисловості, зокрема, гірничо-здобувної, можуть стати базою техногенної сировини, яка забезпечує поряд з одержанням кондиційних будівельних матеріалів, зниження енергетичних та матеріальних витрат.

Одне з найбільших промислових підприємств України Вольногорський гірничо-металургійний комбінат (ВГМК) є основним поставником рудилого та ільменітового концентрату для покупців з Росії та далекого зарубіжжя. ВГМК розробляє Малишевське родовище комплексних титан-цирконієвих руд (одне з найкрупніших у Європі).

За даними Мінпром-політики, в 2004 – 2008 гг. об'єм здобичі на Малишевському і технологічно зв'язаному з ним Самотканському родовищах склав 10 млн. т руди на рік. Відповідно до цього зросли і обсяги відходів, що утворюються внаслідок збагачення рудних копалин.

Таким чином, дослідження перспективності використання відходів збагачення руд у промисловості будівельних матеріалів становить нагальну проблему для народного господарства України.

А виходячи з того, що для технологій виробництва личкувальної кераміки зростає потреба в якісній кварц-польовошпатовій сировині, метою даної роботи є встановлення можливості застосування в технології керамічних плиток для підлоги нового матеріалу – відходів флотації Вольногорськ-Волинського кар'єру Малишевського родовища.

Проблема дослідження. Тенденцією останніх років є широке застосування у будівництві щільно спеченої кераміки, а саме: плиток для підлоги, керамограніту, клінкерної цегли, яку у великій кількості імпортують в Україну і для виробництва якої необхідним компонентом є кварц-польовошпатові сировина.

Встановлено [3], що ступінь спікання керамічних виробів залежить від хімічного складу сировинних матеріалів шихти, зокрема, підвищений вміст суми оксидів ($R_2O + RO$) > 3 мас. % при оптимальному співвідношенні цих оксидів сприяє одержанню керамічних виробів підвищеної щільності з мінімальним водопоглинанням. Необхідний вміст оксидів R_2O забезпечується присутністю кварц-польовошпатової сировини, а вміст лужноземельних оксидів RO потребує вводу додаткових видів сировинних матеріалів.

У зв'язку з цим, значний інтерес для технології щільноспечених керамічних матеріалів представляє кварц-польовошпатована сировина, що містить комплекс оксидів ($R_2O + RO$), а саме, відходи гірничо-здобувної галузі. При використанні такої сировини утворюються легкоплавкі евтектичні розплави у вигляді алюмокальцієвих силікатних стекел, що знижує температуру спікання матеріалів, значно зменшує коефіцієнт усадки маси підчас випалу, та підвищує їх міцнісні характеристики.

Експериментальна частина. Обов'язковим компонентом складів керамічних мас є глиниста сировина, що надає матеріалу початкової форми та наступної міцності за рахунок утворення мулітової або шпінелевидної фази при термообробці.

В даному дослідженні як пластичну сировину використано глину «Веско-Гранітик». В якості флюсуєчої сировини нами досліджено новий матеріал – відхід гірничо-збагачувального виробництва Вольгогорськ-Волинського кар'єру (в подальшому – відхід).

Дослідження проводилися на композиціях із сировинних компонентів, хімічний склад яких наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад сировинних матеріалів

Найменування матеріалу	Масовий вміст оксидів, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Впп
Глина «Веско-Гранітик»	60,35	25,99	0,47	0,57	0,46	1,95	0,93	1,39	7,89
Відхід гірничо-збагачувального виробництва	54,96	21,19	10,04	3,23	3,54	0,74	5,26	0,49	0,55

За літературними даними [3], керамічна маса для виготовлення плиток для підлоги на основі каолініто-гідролудистої глини має містити комплексний плавень з такими характеристиками:

- $\Sigma (RO + R_2O + Fe_2O_3)$ повинна складати 8 – 15 %;
- $\Sigma (RO + R_2O)$ повинна дорівнювати 6 – 13 %,
- співвідношення RO/R_2O має складати від 3 до 1.

За таких умов можна очікувати утворення щільноспеченої кераміки з водопоглинанням не більше 4 % вже при температурі випалу 1100 °С.

Враховуючи вищенаведені вимоги, для досліджень нами був запропонований склад маси для керамічної плитки, в якій компоненти знаходилися в таких межах: глина «Веско-Гранітiк» – 30 – 60 мас. %; відхід збагачення – 40 – 70 мас. %.

Для забезпечення формування щільноспеченого керамічного матеріалу за відносно невеликий інтервал часу розплав флюсуєчих компонентів при температурі випалу повинен мати в'язкість в межах ($10^2 - 10^3$) Па·с та поверхневий натяг не більше за 0,3 Н/м [4].

З метою теоретичної оцінки властивостей розплаву, що утворюється при випалі досліджуваної сировини, за методикою [4] були розраховані показники його в'язкості та поверхневого натягу, що склали відповідно ($\lg \eta$) = 2,05 Па·с та 0,356 Н/м при температурі ліквідусу.

Прогнозування випальних характеристик наведених складів мас було оцінено за оксидним вмістом і співвідношенням плавнів у хімічному складі мас (табл. 2).

Таблиця 2

Оксидна характеристика керамічних мас

Шифр складу	Шихтовий склад керамічних мас (глина : плавень), мас. %	Загальна сума плавнів, мас. %	Сума лужних та лужноземельних оксидів, мас. %	Відношення вмісту лужноземельних до лужних оксидів
		$\Sigma (RO + R_2O + Fe_2O_3)$	$\Sigma (RO + R_2O)$	(RO : R ₂ O)
П-1	30:70	17,28	13,35	2,58
П-2	40:60	15,44	11,91	2,38
П-3	50:50	13,98	10,8	2,14
П-4	60:40	11,75	9,09	1,88

З даних таблиці видно, що всі склади мас відповідають зазначеним співвідношенням оксидів [3].

Але склади П-1 та П-2 містять значну кількість лужноземельних оксидів, що негативно впливає на ширину інтервалу випалу та стійкість до деформації, зважаючи на кількість розплаву, що утворюється в процесі випалу [5]. Склади мас П-3 та П-4 в більшій мірі відповідають оптимальним співвідношенням оксидів і сприяють формуванню щільно спеченого матеріалу при температурах випалу керамічних мас в межах 1150 – 1200 °С.

Досліджувані зразки виготовляли в лабораторних умовах за технологією, що максимально відповідає промисловим вимогам. Керамічні маси одержували сумісним мокрим помелом сировинних компонентів в кульових млинах до залишку на ситі 900 отв/см² – 0,15 %. З отриманого порошку при вологості 6,5 % пресували зразки на гідравлічному пресі при питомому тиску 30 МПа.

Випал проводили при температурах 1000, 1100, 1200 °С і тривалості випалу 60 хвилин.

Для отриманих зразків були визначені: водопоглинання, поруватість, щільність, значення яких дозволили обрати склад П-3 в якості оптимального для виготовлення плиток для підлоги.

Для нього додатково визначені показники втрати маси при витиранні, морозостійкості та межі міцності при вигині (табл.3).

Таблиця 3

Властивості експериментальних зразків, які випалені при 1200 °С

Найменування показника	ГОСТ 6787-01	Шифр складів			
		П-1	П-2	П-3	П-4
Водопоглинання, %	3,5	1,9	2,5	3,2	3,6
Границя міцності при вигині, МПа	28	26	27	31,3	30,4
Зносостійкість, г/см ²	0,18	0,16	0,17	0,17	0,18
Морозостійкість, цикли	25	18	22	32	33

З даних табл. 3 витікає, що оптимальні показники фізико-механічних властивостей мають зразки з маси П-3. Фазовий склад зразків був встановлений за допомогою рентгенофазового аналізу і показав наявність в них зміцнюючих фаз, а саме, кварцу та муліту в присутності значної кількості польвошпатової фази типу олігоклазу (рис. 1).

Цей фельдшпатоид був виявлений у складі вихідної сировини [6] і зберігається у випалених зразках плиток.

Мікроструктуру зразків оптимального складу П-3, випалених при температурі 1200 °С впродовж 60 хвилин, було досліджено на свіжому зламі плитки за допомогою растрового електронного мікроскопу РЕММА-101А. Аналіз зображення дозволяє зробити висновок про формування щільної структури кераміки з мінімальною кількістю пор (рис. 2).

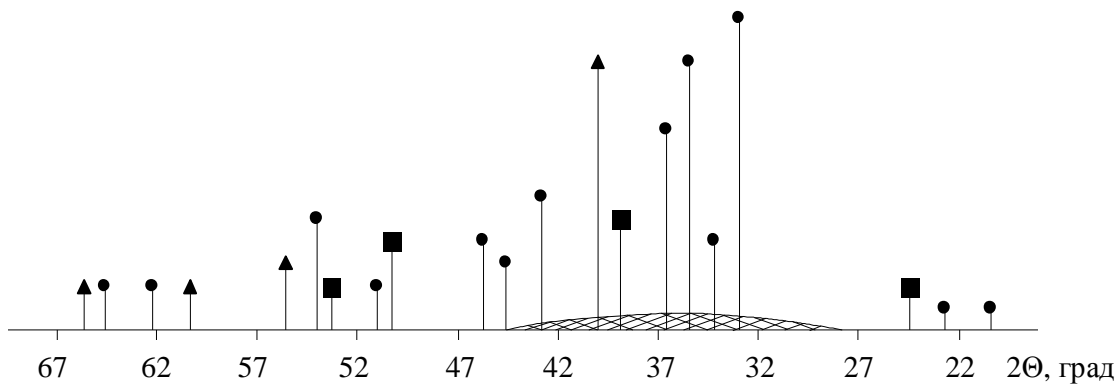



Рис. 1. Фазовий склад зразків:

▲ – кварц; ■ – муліт; ● – олігоклаз;  – склофаза

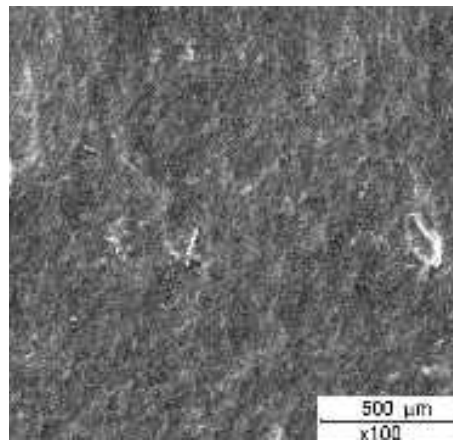


Рис. 2. Мікроструктура щільно спеченої керамічної маси.

Висновки.

Таким чином, дослідженнями встановлено можливість застосування відходів Вольногорськ-Волинського гірничо-збагачувального виробництва в якості комплексної кварц-польовошпатової сировини для одержання щільно спечених керамічних виробів, які відповідають ГОСТ 6787-01 «Плитки керамічні для підлоги».

Новий вид сировини дозволяє еквівалентно замінити імпорتنу польовошпатову сировину в складах керамічних мас при збереженні якості та зменшеній собівартості продукції.

Список літератури: 1. Касьмов А.М. Современное состояние проблемы образования и накопления промышленных отходов в Украине / [А.М. Касьмов, О.Е. Леонова, Ю.А. Кононов и др.] // Экология и промышленность. – 2007. – № 2. – С. 46 – 51. 2. Шпирько Н.В. Использование кремнеземсодержащего отхода Вольногорского ГМК для получения силикатного вяжущего / Н.В. Шпирько, В.Т. Мальный, С.В. Василенко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2003. – № 3. – С. 68 – 70. 3. Пав-

лов В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В.Ф. Павлов. – М.: Стройиздат, 1977. – 270 с. 4. Федоренко Е.Ю. К вопросу о прогнозировании технологических свойств фельдшпатоидных пород в строительном материаловедении / Е.Ю. Федоренко // Керамика: наука и жизнь. – 2008. – № 2. – С. 49 – 57. 5. Бережний А.С. Фізико-хімічні системи тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів: Навчальний посібник / [А.С. Бережний, Я.М. Пітак, О.Д. Пономаренко, Н.П. Соболев.] – Київ: НМК ВО, 1992. – 172 с. 6. Лісачук Г.В. Будівельні матеріали на основі кварц-польовошпатової сировини / [Г.В. Лісачук, О.Ю. Федоренко, Л.О. Білостоцька та ін.] // Керамика: наука и жизнь. – 2009. – № 9. – С. 45 – 49.

Надійшла до редколегії 26.10.09

УДК 504.064.4; 658.567

В.И. УБЕРМАН, канд. техн. наук, **А.Н. АЛЕКСАНДРОВ**, УкрНИИЭП
Л.А. ВАСЬКОВЕЦ, канд. биол. наук, НТУ «ХПИ»

ОТХОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ УТИЛИЗАЦИИ

Шлами виробництва перманганату калію у кількості 100 тис. т більше 25 років зберігаються в безпосередній близькості від оз. Сасик–Сіваш (АР Крим). Досліджується проблема утилізації цих відходів як добрив та ґрунтових меліорантів. Вивчено технологічне походження шламів, їх сучасний склад та властивості. Визначено, що шлами не включають органічні речовини, слаботорозчинні у воді, містять широкий перелік важких металів (ВМ), з яких лімітуючими є Mn, Ni, Sr. Шлами мають клас небезпеки IV. На підставі сучасних вітчизняних та європейських вимог пропонуються природоохоронні критерії для визначення можливості безпосереднього внесення шламів у ґрунт під сільськогосподарські культури: вміст ВМ та ризик передозування. Визначено, що шлами не можуть прямо вноситися у ґрунт без додаткової переробки. Рекомендований у попередніх дослідженнях спосіб внесення має високий (17–18%) ризик передозування.

100 thousand tons of sludge from potassium permanganate production in Saki chemical plant (Crimea AR) more than 25 years is disposed on temporary site in immediate proximity to Sasyk–Sivash lake. The problem of the sludge utilizing as fertilizers and for chemical reclamation of soils is considered. Industrial origin, contemporary components and properties of the sludge is studied. It is founded the sludge is inorganic substance poorly soluble in water, it includes many of heavy metals (HM), from which Mn, Ni, Sr is limiting ones, and it is characterized as IV class of danger. Environmental criteria to find the possibility for direct inclusion the sludge into agricultural soils such as HM content and risk of overdosing is proposed based on modern EC and Ukrainian claims. It is established the sludge without previous additional treatment do not be directly included into a soil. It is assessed high (17–18%) risk of overdosing for the direct inclusion method proposed in previous researches.