

УДК 658.567.002.8

**Н.И. БЕЛОМЕРЯ** (канд. техн. наук, проф.), **О.В. АНАЩЕНКОВА** (магистр),  
**Ю.Н. ЕМЕЛЬЯНОВА** (магистр)

Донецкий национальный технический университет

## **ОТХОДЫ ПРОИЗВОДСТВА КАК ЗАГРЯЗНИТЕЛЬ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И КАК СЫРЬЕ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ**

*Рассмотрены вопросы влияния техногенных продуктов, содержащих поливалентные металлы, на окружающую среду и возможность синтеза керамических пигментов с их использованием.*

*пигмент, керамическая краска, спектр, цвет, хромофор, оксид кобальта, оксид хрома, техногенные продукты, палитра, загрязнители окружающей среды*

Для того чтобы преодолеть огромный разрыв между существующими технологиями и требованиями защиты окружающей среды, необходима всемирная их экологизация. Недостаточно просто создавать производства, которые выбрасывают в биосферу безвредные вещества, но и которые используют уже накопившиеся отходы и техногенные продукты. Экологизация в идеале означает создание таких производств, которые были бы максимально изолированы от среды жизни. Техносфера не должна влиять на природные процессы, которые протекают вне ее.

Сейчас можно говорить о нескольких этапах и путях перехода к созданию такой техносферы. Среди них: возвратное использование сырьевых ресурсов, безотходная технология, исключение выбросов вредных веществ и минимизация различных загрязнений, рекультивация нарушенных промышленностью участков биосферы и т.д.

Основная часть ресурсов, используемых человечеством в настоящее время, является невозобновляемыми, поэтому их необходимо использовать с максимальной продуктивностью. И то, что мы называем отходами, завтра может быть использовано как альтернативный источник сырья.

В настоящее время экологическая ситуация в Украине находится в довольно пагубном состоянии. Загрязнению подвергнуты почва, воздух и вода. Промышленный потенциал огромен, а это в свою очередь приводит к накоплению большого количества отходов, в том числе, содержащих соединения тяжелых металлов.

У большинства предприятий, сосредоточенных в промышленных зонах, часто отсутствуют санитарно-защитные зоны, т.е. располагаются они в непосредственной близости от жилых кварталов. В настоящее время приоритетными загрязнителями признаны ртуть (Hg), свинец (Pb), кадмий (Cd), мышьяк (As), медь (Cu), ванадий (V), олово (Sn), цинк (Zn), сурьма (Sb), молибден (Mo), кобальт (Co), никель (Ni). В конечном итоге современное производство независимо от его типа сопровождается полиэлементными выпадениями соединений, содержащих вышеуказанные элементы [1].

Опасность тяжелых металлов проявляется при вдыхании их паров и соединений. С промышленными, коммунальными стоками и в результате атмосферных выпадений происходит поступление тяжелых металлов и в природные воды. Помимо непосредственного загрязнения источников питьевого водоснабжения большую опасность представляет загрязнение гидробионтов, которые человек употребляет в пищу.

Основным резервуаром, где откладываются тяжелые металлы, является почва. Почва накапливает многолетние поступления тяжелых металлов, попадающие в нее из атмосферы в составе газообразных выделений, дымов и техногенной пыли; в виде отходов промышленности, сточных вод, бытового мусора, минеральных удобрений.

Токсичные металлы, попавшие в организм, распределяются в нем неравномерно. Первый удар принимают на себя основные органы выделения (печень, почки, легкие, кожа).

Кроме токсического действия тяжелые металлы обладают канцерогенным действием. По данным Международного агентства по изучению рака IARC для человека канцерогенными являются соединения мышьяка (рак легких и кожи), хрома (рак легких и верхних дыхательных путей), никеля (группа 1) и кадмия (рак предстательной железы) (группа 2Б). Потенциально опасными для человека признаны соединения свинца, кобальта, железа, марганца и цинка. В конечном итоге тяжелые

металлы понижают общую сопротивляемость организма, его защитно-приспособительные возможности, ослабляют иммунную систему, нарушают биохимический баланс в организме [1].

Существенными источниками твердых отходов являются горно-обогащительные комплексы, угольная, металлургическая, химическая промышленность, ТЭС и др.

В настоящее время практически все предприятия машиностроительной, электротехнической и других отраслей промышленности Украины (всего около 2000) имеют гальванические производства [2]. Переработка гальванических шламов для предприятий обременительна, поэтому они после нейтрализации (перевода в менее растворимые соединения) направляются на захоронение. Однако это не решает проблемы сохранения окружающей среды, поскольку и после нейтрализации шламы являются в той или иной степени токсичными.

В шламохранилищах предприятий Украины складировано несколько миллионов тонн этих отходов. Накопление гальваношламов в отвалах занимает полезные площади и приводит к загрязнению водоемов, связанному с просачиванием в водоносные горизонты земной поверхности. Попадание ионов тяжелых металлов (никеля, хрома, кадмия, цинка, меди, олова и других) в почву и воду вызывает антропогенные геохимические аномалии в атмосфере, гидросфере, приводит к ослаблению жизнедеятельности почвенных бактерий, определяющих плодородие почвы, оказывает вредное воздействие на живые организмы растительного и животного мира.

Таким образом, все вышесказанное наталкивает на мысль о целесообразности немедленной утилизации техногенных отходов, содержащих поливалентные элементы. Одним из путей утилизации может служить получение керамических пигментов и красок на их основе.

Керамические красители следует рассматривать как ветвь минеральных красителей, результаты исследования и синтеза которых могут представлять интерес для декорирования керамических, фарфорофаянсовых, стекловидных, эмалированных и других изделий.

Неорганические пигменты могут быть естественного происхождения и синтетические, полученные искусственным путем. Все чаще начали использоваться синтетические, так как они имеют постоянный химический состав, более широкую цветовую гамму, стабильность при их термообработке и долговечность при эксплуатации. Чистые оксиды могут служить красителями, но их окраска в процессе закрепления нестабильна и в большей степени зависит от температурного и газового режимов. Поэтому для стабилизации цвета необходимо их перевести в химическое соединение, нерастворимое и мало подверженное изменению окраски при нестабильности среды и температуры [2].

Для изготовления керамических пигментов в качестве хромофорных сырьевых материалов применяются соли и оксиды переходных (Fe, Pb, Co, Ni, Cr, Zn, Cu и др.) и редкоземельных элементов, а также алюминия, цинка, циркония, олова, магния, кальция, кремния и других. Основное требование к исходным материалам - высокая степень чистоты [3].

Необходимы исследования в области технологии керамических пигментов, цель которых – максимальное упрощение и удешевление технологии производства. Себестоимость керамических пигментов определяется в первую очередь стоимостью сырьевых материалов, особенно красящих оксидов. Поэтому, решая проблему утилизации техногенных отходов, содержащих хромофоры, мы снижаем стоимость краски.

Хромофорные оксиды негативно влияют на здоровье человека. Например, оксид кобальта и ванадия принадлежат ко второму классу опасности и вызывают изменения в кровообращении, дыхательных путях, органах пищеварительного тракта, сердечнососудистой, нервной и эндокринной системах; при попадании на кожу вызывают аллергическую реакцию. Повышенное содержание кобальта может наблюдаться у лиц, работающих в металлургической, стекольной и цементной промышленности. Пыль, содержащая соединения кобальта, при поступлении в легкие способна вызывать отек и легочные кровотечения.

Основные заболевания, вызванные избытком кобальта:

- пневмосклероз, «кобальтовая» пневмония;
- поражение сердечной мышцы;
- аллергодерматиты (контактный дерматит);
- гиперплазия щитовидной железы;
- поражение слухового нерва;
- повышение артериального давления и уровня липидов в крови;

- повышение содержания эритроцитов в крови.  
Оксид хрома и железа — третьего класса опасности, имеют мутагенные, канцерогенные и аллергенные свойства.  
Основные заболевания, связанные с избытком хрома:
  - воспалительные заболевания с тенденцией к изъязвлению слизистых оболочек (перфорация носовой перегородки);
  - аллергические заболевания, в том числе астматический бронхит, бронхиальная астма;
  - дерматиты и экземы;
  - астено-невротические расстройства;
  - увеличение риска онкологических заболеваний [4].
- При выполнении данной работы был осуществлён синтез керамических пигментов на основе минералов граната (гроссуляра) и диопсида ( $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ).  
Некоторые свойства гранатов приведены в табл. 1.

Таблица 1 — Состав и некоторые свойства гранатов

| Тип        | Состав   | Цвет          |
|------------|--|---------------|
| Пироп      | $3\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ | Темно-красный |
| Альмандин  | $3\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ | Красный       |
| Спессартин | $3\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ | Желто-красный |
| Андродит   | $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ | Буро-красный  |
| Гроссуляр  | $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ | Желтый        |
| Уваровит   | $3\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ | Зеленый       |

При составлении шихты  $\text{SiO}_2$  вводился кварцевым песком,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – техническим глиноземом,  $\text{CaO}$  – в виде мела,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CoO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  чистыми оксидами. Сырьевые материалы после дозирования (взвешивались на технохимических и аналитических весах в соответствии с их массовыми долями в шихте) подвергались смешению и тонкому помолу (помол производился вручную при помощи ступки, так как тонкому измельчению подвергали небольшие количества веществ) до полного прохождения через сито 0063. Обжиг пигментной шихты осуществляли в лабораторной муфельной печи с карбидокремневыми нагревателями. Среда при обжиге - окислительная, при конечной температуре обжига пигменты выдерживали 0,5 часа. Далее следовал помол уже спекшихся пигментов. Обожжённые пигменты представляют собой спёкшиеся агрегаты землистой структуры сиренево-фиолетового и зеленого цвета, содержащие соответственно  $\text{CoO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . В дальнейшем (для синтеза керамических красок) использовалась фракция, прошедшая через сито 0063. Технологическая схема получения керамических пигментов представлена на рис. 1.

Первоначально для определения оптимальных концентраций хромофора и температуры обжига был произведен синтез пигментов путем частичной замены одного из исходных оксидов на чистые  $\text{CoO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Затем по той же методике были изготовлены пигменты, но уже с использованием отходов, содержащих  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (кожевенного производства) и  $\text{CoO}$  (отработанного катализатора), которые предварительно высушивали при температуре 100 – 120°C до остаточной влажности 0,5-1%.

Составы отходов приведены в табл. 2 и 3.

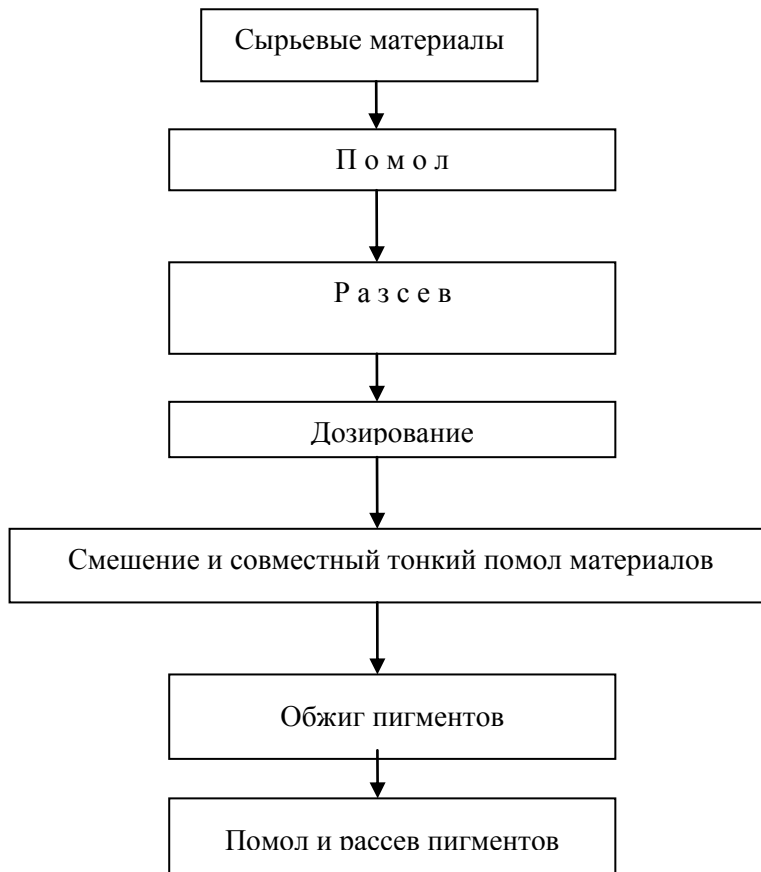


Рисунок 1 – Технологическая схема получения керамических пигментов в лабораторных условиях

В результате синтеза были получены керамические пигменты. Причем можно отметить что:

- окраска их мало чем отличается от окраски пигментов, полученных на основе чистых оксидов;
- с увеличением количества отхода интенсивность окраски, как и следовало ожидать, возрастает

Таблица 2 – Состав кобальтсодержащего отхода (отработанный катализатор)

| Наименование | Массовые % |
|--------------|------------|
| $Al_2O_3$    | 68,90      |
| $MoO_3$      | 12,13      |
| $CoO$        | 5,02       |
| $Na_2O$      | 0,40       |
| $Fe_2O_3$    | 0,24       |
| П.п.п.       | 13,31      |

На основе керамических пигментов готовились краски по технологической схеме, представленной на рис. 2. Краски представляют собой тонкодисперсные смеси минеральных пигментов с легкоплавким стеклом, выступающим в качестве флюса (надглазурные краски), который обеспечивает закрепление краски на поверхности изделия и придает повышенный блеск декора.

Таблица 3 – Состав хромсодержащего отхода (кожевенное производство)

| Наименование            | Массовые % |
|-------------------------|------------|
| $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | 29,8       |
| $\text{Na}_2\text{O}$   | 34,5       |
| $\text{MgO}$            | 15,5       |
| $\text{CaO}$            | 2,6        |
| $\text{SiO}_2$          | 1,3        |
| П.п.п.                  | 16,3       |

Для получения керамических красок пигменты в определенном количестве смешивали с флюсом (свинцово-боратное легкоплавкое силикатное стекло) и измельчали до полного прохождения через сито 0056. Массу переносили на палитру, добавляли к ней в качестве клеящей добавки канифольно-скипидарную мастику и растирали до полной однородности.

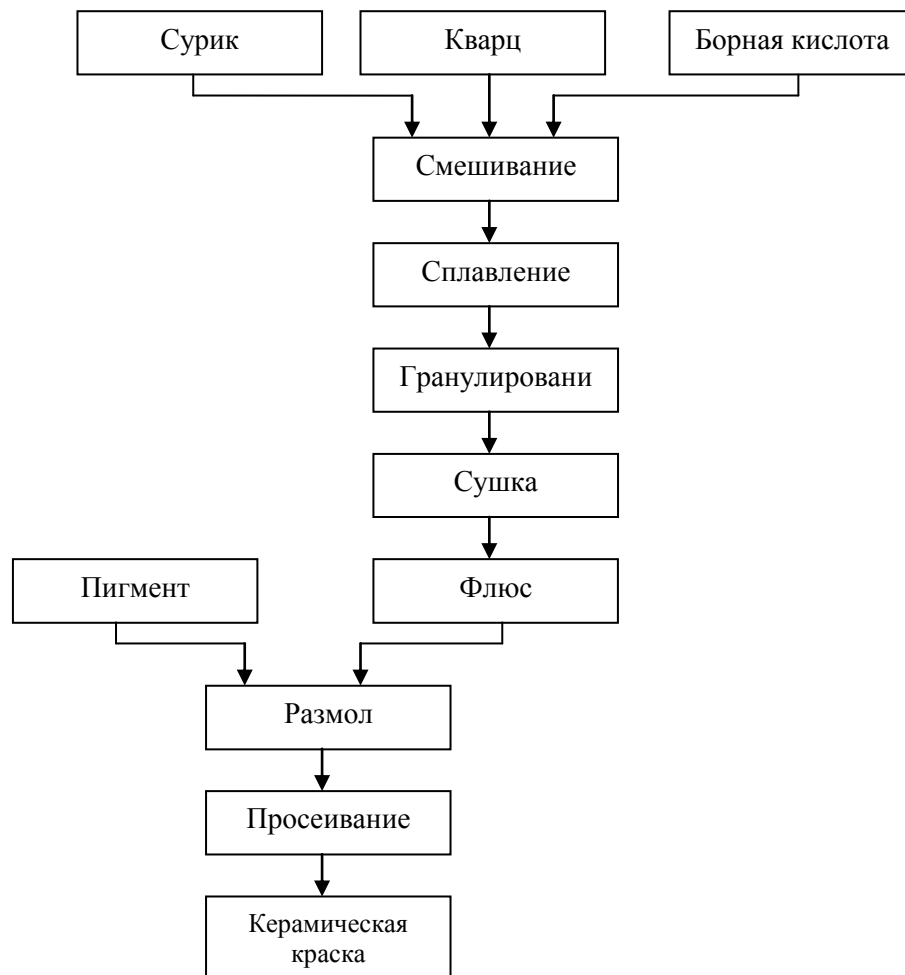


Рисунок 2 – Схема приготовления керамической краски

Готовую краску наносили на глазурованную керамическую поверхность образцов и давали высохнуть. Керамическое изделие с нанесенной на него краской подвергали обжигу в определенном

інтервалі температур. Аналіз обожженого изделия показав, що інтенсивність окраски збільшується, з збільшенням вмісту в них оксидів полівалентних металів і збільшенням температури синтезу пігмента.

Таким образом, відходи кожевеного виробництва і оброблений каталізатор, що містять відповідно оксид хрому і оксид кобальту, придатні для отримання керамічних пігментів на основі мінералів гранату і діопсиду. При цьому вирішується питання часткової утилізації техногенних продуктів, що містять полівалентні метали, і крім того удешевляє процес виробництва керамічних пігментів і фарб і зменшує техногенне навантаження на навколишнє середовище.

#### Бібліографічний список:

1. Сборник санитарно-гигиенических нормативов и методов контроля вредных веществ в объектах окружающей среды. – М. – 1991.
2. Химия и технология пигментов / И.В. Беленький. – Ленинград: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1960. – 756 с.
3. Керамические пигменты / И.В. Пищ, Г.Н. Масленникова. – Минск: Высшая школа, 1987. – 132 с.
4. Медицинские справочники «Столица-Медикл» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.URL: http://smed.ru/guides/cure/CU26/CU28/CU62/CU73/205/#article](http://www.URL: http://smed.ru/guides/cure/CU26/CU28/CU62/CU73/205/#article)

Надійшла до редакції 15.10.2010

*М.І. Біломеря, О.В. Анащенко, Ю.М. Ємельянова*

#### **ВІДХОДИ ВИРОБНИЦТВА ЯК ЗАБРУДНЮВАЧ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ТА ЯК СИРОВИНА ПРИ ВИРОБНИЦТВІ КЕРАМІЧНИХ ПІГМЕНТІВ**

*Розглянуто питання впливу техногенних продуктів, які містять полівалентні метали, на навколишнє середовище та можливість синтезу керамічних пігментів з їх використанням.*

*пигмент, керамічна фарба, спектр, колір, хромофор, оксид кобальту, оксид хрому, техногенні продукти, палітра*

*N. Belomerya, O. Anaschenkova, J. Yemelyanova*

#### **WASTES OF PRODUCTION AS ENVIRONMENTAL CONTAMINANTS AND AS RAW MATERIALS FOR CERAMIC PIGMENTS**

*We have considered the impact of technogenic products containing polyvalent metals on the environment and the possibility of using them in ceramic pigments synthesis.*

*pigment, ceramic paint, spectrum, color, chromophore, oxide of cobalt, oxide of chrome, wastes of production, palette*

© Біломеря Н.І., Анащенко О.В., Ємельянова Ю.Н., 2010