

## WATER RESISTANCE OF CERAMZITE CONTAINING GALVANOTECIINICAL SLIME

A. Kazragis , E. Zalieckienė , H. Kulinič & V. Milčiūnienė

To cite this article: A. Kazragis , E. Zalieckienė , H. Kulinič & V. Milčiūnienė (1997) WATER RESISTANCE OF CERAMZITE CONTAINING GALVANOTECIINICAL SLIME, *Statyba*, 3:11, 44-51, DOI: [10.1080/13921525.1997.10531352](https://doi.org/10.1080/13921525.1997.10531352)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/13921525.1997.10531352>



Published online: 26 Jul 2012.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 51

---

## KERAMZITO, TURINČIO GALVANOTECHNINIO ŠLAMO, ATSPARUMAS VANDENIUI

A. Kazragis, E. Zalieckienė, H. Kulinič, V. Milčiūnienė

### 1. Įvadas

Kenksmingos pramonės gamybos atliekos (galvanotechninis šlamas, abrazyvinis šlamas, emulsolas ir kt.) utilizuojamos bei nukenksminamos, naudojant jas įvairių statybinių medžiagų gamybos žaliavų mišiniams. Nemaža tokio pobūdžio tyrimų atlikta ir Lietuvoje. Štai galvanotechninį šlamą rekomenduojama dėti į keramines čerpes [1-3], keramines sienų medžiagas [4], keramzitą [5], abrazyvinį šlamą - į betoną [6], emulsolo turinčio tepimo ir aušinimo skysčio atliekas - į keramzitą [7]. Lietuvoje galvanotechninis šlamas buvo naudojamas Palemono gamykloje gaminamo keramzito (1989 m.) žaliavų mišiniam.

Šiame straipsnyje nagrinėjamas Palemono AB gaminamo keramzito, turinčio savo sudėtyje galvanotechninio šlamo, cheminis atsparumas, veikiant keramzitą vandeniu. Kadangi į vandenį gali patekti ne tik galvanotechninio šlamo mikroelementų, bet ir keramzito sudėtinių dalių ir mikroelementų tarpusavyo sąveikos gaminant keramzitą susidariusių junginių, straipsnyje peržvelgiama keramzito žaliavos sudėtis ir gamybos proceso bei mikroelementų turinčių produktų susidarymo termodinamika.

### 2. Keramzito žaliavos sudėtis

#### 2.1. Molio mineraloginė sudėtis

Molis - sudėtinga medžiaga. Pagrindinės jo sudėtinės dalys - hidratuoti Mg, Ca, Na, K, Fe silikatai bei aliumosilikatai - kaolinitas, montmorilonitas, hidrožėručiai ir kt. [8-10].

#### 2.1.1. Pagrindiniai molio mineralai [9-11]

Kaolinitas - paprastųjų bazinių monosilikatų eilės mineralas  $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$ , oksidiniu pavidalu  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ; galimos priemaišos -  $Fe_2O_3$ , MgO, CaO,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ , BaO,  $SiO_2$ , taip pat, rečiau, Cr,

Mn, Ni junginiai. Kaolinitui artimi chloritai - antigorito  $Mg_6[Si_4O_{10}][OH]_8$ , t. y.  $6MgO \cdot 4SiO_2 \cdot 4H_2O$ , ir amezito  $(Mg,Fe)_4Al_2[Al_2Si_2O_{10}][OH]_8$ , tai yra  $4(Mg,Fe)O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$  izomorfiniai mišiniai. Montmorilonitas - daugiasilicis hidrožėrutis, oksidiniu pavidalu  $m(3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O) \cdot n[(Al,Fe)_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O] \cdot pH_2O$ . Hidrožėručiai - sudėtingųjų bazinių monosilikatų eilės mineralai  $\{M_x(X_{2y}O_y)_2[T_2Si_{2z}O_5]_2\} M'_{(y+zz)/2}(H_2O)_n$ , čia  $M=Al, Mg, Fe, Mn, Ni$ ;  $X=OH, F$ ;  $T=Al, Fe^{3+}$ ;  $M'=Mg, Ca, K, Na \cdot H_3O^+$ ;  $0 < n \leq 4$ .

Hidrožėručiams priskiriami hidromuskovitas, hidrobiotitas, hidroflogopitas, glaukonitas. Hidromuskovito formulė  $K_{-1}Al_2[(Si,Al)_4O_{10}][OH]_2 \cdot nH_2O$  [10].

Lietuvos moliai yra daugiausia hidrožėrutiniai [8].

#### 2.1.2. Molio priemaišos [9-11]

Tai baziniai monosilikatai: paprastieji - artimi kaolinitui monotermitas, galuazitas ir alofanas; sudėtingieji - žėručiai, glaukonitas, saponitas. Dimonosilikatai - raginukė. Nulaliumosilikatai - feldšpatai. Oksidai bei jų hidratai - kvarcas bei chalcedonas  $SiO_2$ , opalas  $SiO_2 \cdot nH_2O$ , limonitas (balų rūda)  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ , rutilas  $TiO_2$ . Sulfidai - piritas bei markazitas  $FeS_2$ . Sulfatai - gipsas. Karbonatai - kalcitas bei dolomitas. Boratai - turmalinas. Organika (augalų ir gyvūnų liekanos).

#### 2.2. Mineraloginė Lietuvos keramzitinio molio sudėtis

Keramzitinio molio Lietuvoje yra Krūnos (ties Palemonu), Vaitkiškių bei Žynių (netoli Kudirkos Naumiesčio) ir Kovaltiškių (netoli Adutiškio) telkiniuose.

Lietuvos geologijos instituto duomenimis, ištirtuose Lietuvos keramzitinio molio telkiniuose vyrauja hidrožėručiai (70-95%), po jų eina kaolinitas (5-30%); chloritų kiekiai neviršija 5%, montmorilonito tėra pėdsakai, o ceolitų praktiškai nėra. Krūnos kil-

miavietės molio, kurį Palemono gamykla naudoja keramzito gamybai, rentgenometrinės analizės būdu nustatyta tokia mineraloginė sudėtis, %: hidrožėručiai 75-80, kaolinitas 15-20, chloritai 3-5.

Termozoliacijos institute (V. J. Stanaitis, I. Vazgytė, A. Špokauskas ir kt.) buvo gauti šie Krūnos molio cheminių, optinių ir rentgenofazinių tyrimų rezultatai:

- 1) Cheminė molio sudėtis, % - SiO<sub>2</sub> 48-51, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> 14-19, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5-8, CaO 7-11, MgO apie 3, K<sub>2</sub>O apie 3, Na<sub>2</sub>O apie 1, SO<sub>3</sub> iki 0,4, kaitmenys 10-13.
- 2) Aleuritinės ir smėlio frakcijų mineraloginė sudėtis (optiniai metodai), % - kvarcas 15-71, feldšpatai iki 4, karbonatai 1-6, karbonatais sucementuotos molio dalelės 27-81, smiltainiai iki 3, žėrutis iki 1, glaukonitas iki 0,3, granitoidai iki 0,3, geležies oksidai iki 0,3.
- 3) Rentgenofaziniai tyrimais molio frakcijoje daugiausia rasta hidrožėručių, kvarco ir kalcito.

Nurodoma [4], kad Krūnos molyje yra tokie vidutiniai mikroelementų kiekiai, g/kg molio: Cr<sup>3+</sup> 0,1374, Ni<sup>2+</sup> 0,0749, Zn<sup>2+</sup> 0,1998, Fe<sup>2+</sup> + Fe<sup>3+</sup> 39,08, Cu<sup>2+</sup> 0,0874, Cd<sup>2+</sup> 0,01499.

Iš 2.1. ir 2.2 matome, kad Lietuvos keramzitinio molio sudėtinės dalys yra:

- 1) pagrindinės: a) hidrožėručiai, kuriuos sudaro hidratuoti Mg, Fe, Ca, K, Na aliumosilikatai, b) kaolinitas AS<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ir artimi jam chloritai - hidratuoti Mg, Fe silikatai bei aliumosilikatai;
- 2) priemaišinės - kvarcas, hidratuotas SiO<sub>2</sub> (opalas), limonitas, feldšpatai, žėručiai, kalcitas ir dolomitas;
- 3) mikroelementai - Zn, Cr, Cu, Ni, Cd.

### 3. Keramzito sudėtis

#### 3.1. Procesai, vykstantys apdegant molį

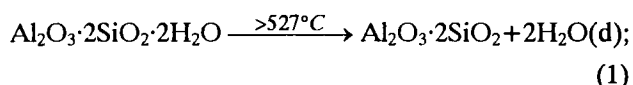
Keramzitas gaunamas iš molio esant 1050-1250°C temperatūrai. Peržvelkime pagrindinių molio sudėtinųjų dalių kitimą šiomis sąlygomis.

##### 3.1.1. Kaolinitas

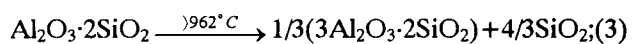
Kaitinant kaolinito grupės mineralus, vyksta šie procesai [13]:

100-200°C - pasišalina laisvasis vanduo;

600-800°C - pasišalina pagrindinė OH<sup>-</sup> jonų vandens masė ir susidaro metakaolinitas:



850-1000°C - pasišalina OH<sup>-</sup> jonų vandens likutis ir gali susidaryti γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> arba mulitas ir kristobalitas:



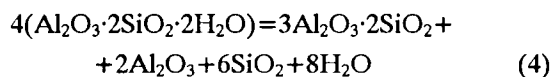
950-1200°C - susidaro mulitas ir kristobalitas.

Pagal [9], kaolinitas netenka vandens esant 690°C.

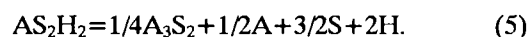
[vairiuose šaltiniuose nurodomi tokie kaolinito kaitinimo metu fiksuojami šiluminiai efektai, °C:

- 1) endoterminis - 450-650 [14], 550-560 [11];
- 2) pirmasis egzoterminis - 900-1050 [14], 950-960 [11];
- 3) antrasis egzoterminis - 1150-1300 [14], 1200-1250 [11].

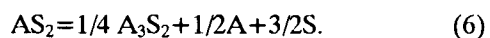
Remiantis duomenimis [14], kurie gauti Gibso energijos pokyčio radimo metodika [15], labiausiai tikėtinas kaolinito kitimo, apdegant jį iki 1700 K, mechanizmas gali būti išreiškiamas šitaip:



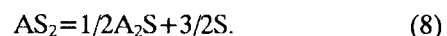
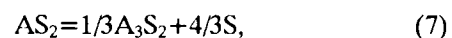
arba sutrumpintai



Iš čia randame, kad metakaolinito skilimas vyksta tokiu būdu:



Pagal kitus duomenis [16], metakaolinitas skildamas sudaro dviejų tipų mulitus - A<sub>3</sub>S<sub>2</sub> ir A<sub>2</sub>S:



Taigi pagrindiniai produktai, susidarantys kaitinant kaolinitą, yra mulitai A<sub>3</sub>S<sub>2</sub> bei A<sub>2</sub>S ir kristobalitas bei korundas, o kaitinant chloritus - Mg bei Fe silikatai arba aliumosilikatai.

##### 3.1.2. Montmorilonitas

Kaitinant montmorilonitą vyksta šie procesai [13]: 100-250°C - pasišalina higroskopinis vanduo;

700°C - pasišalina tarppaketinis vanduo; 900°C - pasišalina OH<sup>-</sup> jonų vanduo ir išsiskiria špinelio bei stiklinė fazės; 950 - 1200°C - susidaro mulitas, kristobalitas, špinelis ir stiklas; virš 1200°C - susidaro mulitas ir stiklas.

Pagal [11], kaitinant montmorilonitą fiksuojami endoterminiai efektai esant 135, 612, 850°C.

Pagal [9], kaitinant montmorilonitą didžioji dalis tarpsluoksnių vandens pasišalina esant 100 - 300°C; OH<sup>-</sup> jonų vanduo pasišalina esant 300 - 750°C; struktūra suyra esant 800 - 900°C.

Kadangi montmorilonito Lietuvos keramzitiuose moliuose yra labai nedaug, šios molio sudėtinės dalies įtaka keramzito sudėčiai nedidelė.

### 3.1.3. Hidrožeručiai

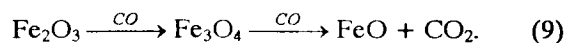
Nurodoma [11], kad kaitinant hidrožeručius, esant 840 - 950°C fiksuojamas endoterminis efektas.

Kaip matosi iš aukščiau (2.1.1.) pateiktos hidrožeručių formulės, juos sudaro Mg, Fe (II), Fe (III), Ca, K, Na (rečiau - Mn, Ni) aliumosilikatų hidratatai. Kaitinant molį šie hidratatai netenka vandens. Laikant, kad yra analogija tarp kaolinito ir hidrožeručių kaitinimo produktų susidarymo procesų, reikėtų tikėtis, kad į apdegto hidrožerutinio molio sudėty įvairiais kiekiais gali įeiti laisvi arba silikatų pavidalo oksidai:

- laisvi oksidai - SiO<sub>2</sub> (kristobalitas), γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (korundas), MgO (periklazas), FeO (viustitas), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematitas);
- paprasti silikatai - Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (fajalitas), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> (silimanitas), 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> bei 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> (mulitai), 2MgO·SiO<sub>2</sub> (forsteritas), MgO·SiO<sub>2</sub> (enstatitas), CaO·SiO<sub>2</sub> (volastonitas);
- sudėtingi silikatai.

### 3.2. Papildomi procesai, vykstantys gaminant keramzitą

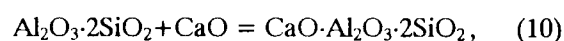
Keramzitinio molio pūtimuisi pagerinti pridedama organikos. Pats pūtimasis aiškinamas [12] molio mineralų skilimu bei molyje esančio limonito (balų rūdos) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O priemaišų dehidratacija, virstant jam hematitu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ir redukcijos procesais, pagal schemą



### 3.3. Mineraloginė keramzito sudėtis

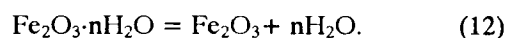
Termoizoliacijos institute (V. J. Stanaitis, I. Vazgytė, A. Špokauskas) petrografiniais stebėjimais keramzito, pagaminto iš Krūnos molio, granulėse rasta mulito ir hematito intarpų. Rentgenofazine analize ir elektroninės mikroskopijos tyrimais granulėse rasta mulito, kvarco, anortito, hematito, špinelio. Teigiama, kad geležis keramzite yra tiek Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (iki 4%), tiek ir FeO (4-8%) pavidalu.

Mūsų nuomone, Palemono AB keramzite aptikti mineralai susidarė tokiais būdais: mulitas ir kvarcas - iš kaolinito pagal (3) - (7), bei iš hidrožeručių. Anortitas - iš metakaolinito ir molio priemaišose buvusių klinčių arba hidrožeručių skilimo produkto CaO:



$$\Delta G_T^0 = -54950 - 8,85T. \quad (11)$$

Hematitas - skylant hidrožeručiams bei molyje esančioms limonito Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O priemaišoms:



Viustitas FeO - skylant hidrožeručiams bei redukuojant hematitą CO pagal (9). Špinelis - iš hidrožeručių skilimo produktų:



$$\Delta G_T^0 = -5740 - 0,62T. \quad (14)$$

### 4. Galvanotechninio šlamo sąveika su keramzito mineralais

#### 4.1. Galvanotechninio šlamo cheminė sudėtis

Įvairių Lietuvos gamyklų sausame galvanotechniniame šlame esančių mikroelementų kiekiai sudaro %: Fe 0,2 - 42, Ca 0,002 - 25, Ni 0,005 - 22, Cu 0,002 - 18, Cr 0,001 - 18, Zn 0,004 - 12, Mg 0,004 - 8, Cd 0 - 2, Pb 0 - 0,7 [17].

Kituose šaltiniuose [19] nurodomi šie metalų kiekiai Lietuvos įmonių galvanotechniniame šlame, %: Fe 27,9 - 41,3, Ni 0,46 - 12,12, Cr 0,66 - 7,27, Zn 0,17 - 6,12, Cu 0,11 - 3,23, Ca 1,02 - 1,71, Mg iki 0,53, Cd iki 0,12.

Vidutinė Lietuvos galvanotechninio šlamo sudėtis išreiškiama formule: Cu 5Ni2Zn 5Cr Fe Ca Mg 25 [18].

Palemono gamykloje galvanotechninis šlamos naudojamas keramzito žaliavų mišiniui, esant šlamos kiekiui 2% sausos masės, kas 1 kg molio sudaro, g/kg: Fe 0,386 - 8,26, Ni 0,092 - 2,424, Zn 0,034 - 1,224, Cu 0,022 - 0,644, Cr 0,132 - 1,454 [4].

#### 4.2. Keramzito, turinčio galvanotechninio šlamos, mineraloginė sudėtis

Termoizoliacijos mokslo tyrimo institute (A. Špokauskas, 1997 m.) buvo atlikti trijų keramzito frakcijų (5 - 10, 10 - 20, 20 - 40 mm) turinčio galvanotechninio šlamos rentgenofazinė analizė (aparatas DRON - 2, Co anodas, Fe filtras). Tyrimais gauti tokie rezultatai:

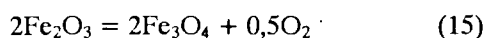
1. Visų trijų keramzito frakcijų mineraloginė sudėtis panaši.

2. Keramzite vyrauja kvarcas (20%) ir feldšpatai; kvarcas ir K bei Na feldšpatai įeina į keramzitą kaip molio sudėtinės dalys, anortitas susidaro keramzito gamybos metu. Nemaža amorfinės anglies bei stiklo fazės.

3. Keramzite yra nedideli špinelio  $MgAl_2O_4$  ir magnetito kiekiai; galimi nedideli magnezioferito  $MgFe_2O_4$ , forsterito  $Mg_2SiO_4$ , gelenito  $Ca_2Al[(Si, Al)_2O_7]$ , kalcio ferito  $CaFe_2O_4$ , gal net ZnO arba CaS kiekiai, be to, rasta dolomito,  $Ca(OH)_2$  ir MgO.

4. Paveikus keramzitą HCl, išsiskiria  $H_2S$  (tai turėtų patvirtinti mikroelementų sulfidų, neperėjusių į oksidus, buvimą keramzite).

Magnetitas gali susidaryti iš hematito pagal šią reakcijos lygtį:



#### 4.3. Galvanotechninio šlamos mikroelementų sąveika su keramzitu

Keramzitinio molio sudėtinės dalys bei jų skilimo produktai keramzito gamybos sąlygomis gali reaguoti su galvanotechninio šlamos mikroelementų junginiais bei aukštoje temperatūroje iš jų susidariusiais metalų oksidais.

Tokiomis reakcijomis gali būti šie mūsų termodinamiškai pagrįsti procesai (keramzito gamybos sąlygomis  $SiO_2$  yra  $\beta$  - tridimito modifikacijos): reaguojant keramzite esantiems  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  ir  $Fe_2O_3$  su galvanotechniniame šlame esančių mikroelementų junginiais, susidaro (stechiometrinės ir termodinaminės procesų lygtys praleidžiamos):

1) silikatai -  $CaSiO_3$ ,  $Ca_2SiO_4$ ,  $Ca_3SiO_5$ ,  $MgSiO_3$ ,  $Mg_2SiO_4$  (šių junginių susidarymas pasižymi labai mažu entropijos pokyčiu),  $FeSiO_3$ ,  $Fe_2SiO_4$ ,  $NiSiO_3$ ,  $Ni_2SiO_4$ ,  $CuSiO_3$ ,  $Zn_2SiO_4$ ;

2) aluminatai -  $CaAl_2O_4$ ,  $Ca_3Al_2O_6$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $FeAl_2O_4$ ,  $NiAl_2O_4$ ,  $CuAl_2O_4$ ,  $ZnAl_2O_4$ ;

3) feritai -  $CaFe_2O_4$ ,  $MgFe_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4$ ,  $CuFe_2O_4$ .

Tikėtina tokia keramzito, turinčio galvanotechninio šlamos, sudėtis: kvarcas, silikatai - feldšpatai (ortoklazas, albitas, anortitas) ir mulitas, geležies oksidai - hematitas, viustitas ir magnetitas, be to, mikroelementų silikatai, aluminatai (špinelis ir kt.), feritai bei amorfinė anglis.

Kai kurie iš šių junginių negali išsiplauti iš keramzito, turinčio galvanotechninio šlamos, nes praktiškai netirpsta vandenyje. Kaip žinoma, mažai tirpių medžiagų tirpumas vandenyje yra atvirkščiai proporcingas jų tirpumo sandaugos  $L$  neigiamo logaritmo reikšmei. Žemiau pateikiamos galvanotechninio šlamos turinčio keramzito galimų susidaryti mikroelementų junginių, taip pat mikroelementų nesureagavusių oksidų, hidroksidų bei sulfidų -lgL reikšmės, 18 - 25°C, paimtos iš [20 - 21] (dydžiai išdėstyti tirpumo mažėjimo tvarka):  $Ca(OH)_2$  5,26;  $MgCO_3$  7,46;  $CaSiO_3$  7,6;  $CaCO_3$  7,92;  $Mg(OH)_2$  10,74;  $ZnS$  23,8;  $NiS$  24;  $Cr(OH)_3$  30,2;  $CuS$  35,2;  $Fe(OH)_3$  37,4.

Kaip matosi iš šios eilutės, veikiant keramzitą vandeniu į jį pirmiausia gali patekti nekenksmingi Ca ir Mg jonai. Tuo tarpu žalingi aplinkai sunkiųjų metalų jonai gali pereiti į vandenį daug mažesniais kiekiais.

Faktiniam keramzito chemiui atsparumui įvertinti buvo atlikti eksperimentiniai tyrimai.

#### 5. Eksperimentiniai keramzito cheminio atsparumo tyrimai

##### 5.1. Tyrimų metodika

1. Tyrimų objektas - "Palemono" AB pagamintas keramzitas, turintis savo sudėtyje galvanotechninio šlamos, įvairiais kiekiais vartojamo gavus jį iš įvairių Respublikos gamyklų. Tyrimams naudotos frakcijos: a) 5 - 10 mm, b) 10 - 20 mm, c) 20 - 40 mm.

2. Mikroelementai buvo ekstrahuojami kambario temperatūroje, į 3 l talpos sandariai uždaramus stiklainius su 1 l distiliuoto vandens įberiant po 20 g vienos kurios frakcijos keramzito ir laikant stiklainio

turinį tam tikrą laiką (3 mėn., 6 mėn., 12 mėn.). Praėjus laikui vanduo su perėjusiais į jį mikroelementais nupilamas nuo keramzito, ir jame nustatomos mikroelementų koncentracijos.

3. Mikroelementai buvo nustatomi atominės absorbcinės spektroskopijos metodu, naudojant japonų firmos "Hitachi" 170-50 modelio atominį absorbcionometrą.

4. Mikroelementai buvo ekstrahuojami taip: 105-110°C temperatūroje išdžiovintas keramzitas buvo susumulkintas (milteliai turi išbyrėti pro metalinį sietą, turintį 64 skyl./cm<sup>2</sup> ir likti ant sieto, turinčio 144 skyl./cm<sup>2</sup>). 4 cm<sup>3</sup> gautų miltelių buvo praplauti etilo alkoholiu, vėl išdžiovinti ir 5 val. virinti kolboje su grįžtamoju šaldytuvu, užpylus 100 ml distiliuoto vandens. Likutis buvo išdžiovintas 105 - 110°C temperatūroje. Iš svėrimo duomenų įvertinamas medžiagos cheminis atsparumas %.

### 5.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Mikroelementų ekstrahavimo iš Palemono AB keramzito, turinčio galvanotechninio šlamo, distiliuotu vandeniu kambario temperatūroje rezultatai pateikti 1 lentelėje.

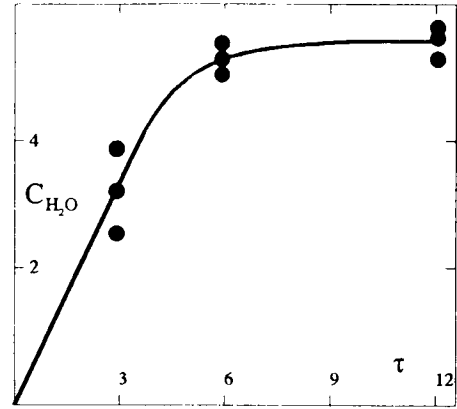
Iš 1 lentelės matome:

1) Pereinančių į vandenį metalų jonų kiekiai praktiškai nepriklauso nuo keramzito frakcijos, kas rodo, jog visų frakcijų keramzito sudėtis yra vienoda.

2) Perėjusių į vandenį metalų jonų kiekių priklausomybė nuo ekstrahavimo trukmės yra prisistotinimo pobūdžio (1 pav. - Mg atvejis), kadangi jonų kiekį limituoja labai mažas keramzite esančių junginių tirpumas. 1 pav. pavaizduota kreivė turi asimptotę 5 mg/l, kas atitinka neigiamą tirpumo sandaugos logaritmo  $-\lg L$  reikšmę 8,44 (MgCO<sub>3</sub> atveju ji lygi 7,46, Mg(OH)<sub>2</sub> atveju - 10,74).

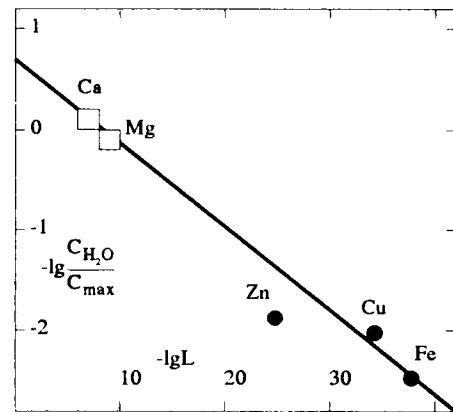
3) Kai kurių metalų jonų vandenyje neaptikta. Tai galime paaiškinti tų metalų nebuvimu galvanotechniniame šlame.

2 lentelėje pateikiami per 12 mėnesių perėjusių iš keramzito į vandenį metalų jonų kiekio  $C_{H_2O}$  ir maksimalaus atitinkamų jonų galvanotechniniame šlame kiekio  $C_{max}$  santykio skaičiavimo rezultatai. Kaip matosi iš lentelės, kurioje elementai išdėstyti jų junginių, galinčių būti keramzite, tirpumo vandenyje



1 pav. Mg<sup>2+</sup> jonų, perėjusių iš galvanotechninio šlamo turinčio keramzito, į vandenį, koncentracijos  $C_{H_2O}$ , mg/l priklausomybė nuo ekstrahavimo trukmės  $\tau$ , mėn.

Fig 1. Dependence of the concentration of ions Mg<sup>2+</sup> transferred into water  $C_{H_2O}$ , mg/l, from the length of extraction  $\tau$ , months



2 pav. Ryšys tarp perėjusių į vandenį metalų jonų  $C_{H_2O}$  ir maksimalaus jų kiekio galvanotechniniame šlame  $C_{max}$  santykio bei tirpumo sandaugos  $L$  neigiamų logaritmų

Fig 2. Relationship between negative logarithms of the ratio between concentration ions of metals out ceramzite into water  $C_{H_2O}$  and the maximum quantity of ions in the galvanotechnical slime  $C_{max}$ , and the negative logarithm of solubility product

mažėjimo tvarka, yra koreliacija tarp santykio  $\frac{C_{H_2O}}{C_{max}}$  ir tirpumo sandaugos  $L$  logaritmų. Ši koreliacija (2 pav.) gali būti išreiškiama regresine lygtimi:

$$C_{H_2O} = 5,62 C_{max} L^{0,087} \quad (16)$$

Kaip matome iš šios lygties, metalų jonų, pereinančių į vandenį iš keramzito, turinčio galvanotechninio šlamo, kiekis priklauso nuo metalų junginių, esančių galvanotechniniame šlame, kiekio ir nuo pastarųjų tirpumo vandenyje.

1 lentelė. "Palemono" AB keramzito, turinčio galvanotechninio šlamo, mikroelementų išsiplovimo distiliuotame vandenyje kambario temperatūroje kinetika

Table 1. Kinetics of washing - out of microelements in distilled water at room temperature out of the galvanotechnical slime - containing ceramzite produced by "Palemonas" factory

Jonai	Jonų kiekiai vandenyje, mg/l								
	po 3 mėnesių			po 6 mėnesių			po 12 mėnesių		
	frakcijos			frakcijos			frakcijos		
	5-10	10-20	20-40	5-10	10-20	20-40	5-10	10-20	20-40
Ca <sup>2+</sup>	10,60	7,25	5,83	32,50	34,30	39,05	42,02	47,05	51,95
Mg <sup>2+</sup>	3,85	2,65	3,25	4,50	4,75	4,90	4,75	5,03	5,10
Cu <sup>2+</sup>	0	0	0	0,13	0,15	0,15	0,17	0,19	0,16
Fe <sup>3+</sup>	0,02	0,03	0,02	0,07	0,07	0,09	0,16	0,08	0,07
Zn <sup>2+</sup>	0	0,02	0	0,06	0,04	0,12	0,10	0,07	0,06

2 lentelė. Per 12 mėnesių perėjusių iš keramzito į vandenį jonų kiekio ir bendro galvanotechninio šlamo jonų kiekio santykio skaičiavimo rezultatai

Table 2. Results of calculation of the ratio between the quantity of ions in water after 12 months and the quantity of ions in galvanical sludge

Jonas	Maksimalus galvanotechninio šlamo jonų kiekis, C <sub>max</sub> , %	Netirpūs junginiai	-lgL (x-tirpumas, %)	Po 12 mėn. perėjusių į vandenį jonų kiekis, C <sub>H<sub>2</sub>O</sub> mg/l	$\frac{C_{H_2O}}{C_{max}}$	$\lg \frac{C_{H_2O}}{C_{max}}$
Ca <sup>2+</sup>	25	Ca(OH) <sub>2</sub>	5,26	50	2	0,3
		CaSiO <sub>3</sub>	7,6			
		CaCO <sub>3</sub>	7,92			
Mg <sup>2+</sup>	8	MgCO <sub>3</sub>	7,46	5	0,62	-0,21
		Mg(OH) <sub>2</sub>	10,74			
Sr <sup>2+</sup>	pėdsakai	SrCO <sub>3</sub>	8,8	0	-	-
Mn <sup>2+</sup>	pėdsakai	MnS	15,15	0	-	-
		MnO				
Co <sup>2+</sup>	pėdsakai	CoS	22,51	0	-	-
		CoO				
Zn <sup>2+</sup>	12	ZnS	23,8	0,12	0,009	-2
		ZnO	x (1,6·10 <sup>-4</sup> )			
Ni <sup>2+</sup>	22	NiS	24	0	-	-
		NiO	x (1·10 <sup>-4</sup> )			
Pb <sup>2+</sup>	0,7	PbS	27,47			-
		PbO	x (2·10 <sup>-3</sup> )			
Cd <sup>2+</sup>	2	CdS	28,44	0	-	-
		CdO				
Cr <sup>3+</sup>	18	Cr(OH) <sub>3</sub>	30,27	0	-	-
		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
Cu <sup>2+</sup>	18	CuS	35,2	0,2	0,011	-1,96
		CuO				
Fe <sup>3+</sup>	42	Fe(OH) <sub>3</sub>	37,4	0,16	0,004	-2,42
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				

## 6. Išvados

1. Gaminant keramzitą iš keramzitinio molio, į kurį įdėta galvanotechninio šlamo, įeinančių į jį Ca, Mg, Fe, Cu, Zn ir kt. elementų junginiai virsta oksidais, kurie reaguoja su keramzitinio molio sudėtinėmis dalimis, susidarant įvairiems minėtų metalų silikatų, aluminatų ir feritų kiekiams.
2. Distiliuotam vandeniui veikiant taip gautą keramzitą, iš jo į vandenį pereina šių elementų jonai (jonai eilutėje išdėstyti elementų kiekio vandenyje mažėjimo tvarka):  
 $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{3+} > Zn^{2+}$ . Vandenyje neap-  
tikta  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$   
jonų.
3. Metalų jonų, pereinančių į vandenį, kiekiai:
  - a) nepriklauso nuo keramzito frakcijos,
  - b) yra limituojami keramzite esančių tam tikrų metalų junginių tirpumu vandenyje, kurį apibū-  
dina jų tirpumo sandauga,
  - c) priklauso nuo esktrahavimo trukmės pagal prisisotinimo kreivę.
4. Metalų jonų, pereinančių į vandenį, ir jonų, esančių galvanotechniniame šlame, kiekių santykis išreiškiamas laipsnine tirpumo sandaugos funkcija.
5. Keramzitas, turintis savo sudėtyje galvanotech-  
ninio šlamo, yra ekologiškai švari šilumą izoliuo-  
janti medžiaga.

## Literatūra

1. V. Stanaitis, V. Jarulaitis, A. Lasys. Nutzung von Abfällen der metallverarbeitenden Industrie für keramische Erzeugnisse // *Keramische Zeitschrift*, N 10, 1995, S. 769-772
2. V. Stanaitis, V. Jarulaitis, A. Lasys. The Use of Waste from the Metalworking Industry in Ceramic Products // *Tile and Bricks Int.*, Vol. 11, N 6, 1995, p. 450 - 452.
3. Б.Ю. Имбрасене, В.Ю. Станайтис, Д.С. Дауноравичюте. Технология утилизации и обезвреживания гальванических отходов // *Строительные материалы из попутных продуктов промышленности* (Сб. трудов). Л.: ЛИСИ, 1988, с. 35 – 39.
4. Д.С. Дауноравичюте, В.Ю. Ярулайтис, В.Ю. Станайтис, Б.Ю. Имбрасене. Применение отходов металло-  
обрабатывающей промышленности для производства керамических стеновых материалов // *Строительные материалы*, N 6, 1989, с. 11.
5. В.Ю. Станайтис, Д.С. Дауноравичюте, В.Ю. Ярулайтис. Обезвреживание и утилизация токсических отходов металлообрабатывающей промышленности и осадков коммунальных сточных вод при производстве керамических изделий // *Проблемы охраны окружающей среды и пути их решения* (Тезисы докладов). Запорожье: ЗИПТИ, 1991, с. 80 – 82.
6. А.П. Казрагис, Р.В. Бабицкас. Возможности использования абразивного шлама в бетонах // *Naujos statybinės medžiagos, konstrukcijos ir technologijos statyboje*. V.: Technika, 1991, p. 25-28.
7. В.Ю. Станайтис, В.Ю. Ярулайтис, Б.Ю. Имбрасене. Керамзит с промышленными отходами // *Сб. трудов ВНИИтеплоизоляция*. Вильнюс, 1988, с. 53–57.
8. Lietuviškoji tarybinė enciklopedija, T. 7. V.: Mokslas, 1981, p. 590.
9. А.А.Годовиков. Минералогия. М.: Недра, 1983. 648 с.
10. А.Г. Бетехтин. Курс минералогии. М.: ГГИИ, 1956. 558 с.
11. Н.А. Торопов, Л.Н. Булак. Кристаллография и минералогия. Л.: СИ, 1972. 504 с.
12. О.П. Мчедлов-Петросян. Химия неорганических строительных материалов. М.: СИ, 1971. 224 с.
13. П.П. Будников, Х.О. Геворкян. Структура фарфора и его свойства // *Физико – химические основы керамики*. М.: ГИЛСМ, 1956, с. 189.
14. А.Х. Исмаилов. Термодинамический анализ образования муллита из каолинита // *Стекло и керамика*, N 7, 1981, с. 12–14.
15. В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. Термодинамика силикатов. М.: СИ, 1972. 480 с.
16. В.Ф. Павлов, В.С. Митрохин. Формирование муллита при обжиге глины и связь его со свойствами изделий // *Исследование по созданию и внедрению в производство высококачественных керамических изделий*. М.: ГИЛСМ, 1979. 2556 с.
17. Справочник химика. Т. 3. М.–Л.: Химия, 1964. 1008 с.
18. M. Palkauskas, D. Kimtienė. Galvanotechnikos atliekų perdirbimo galimybės. V.: LII, 1990, p. 33-41.
19. Свойства неорганических соединений: Справочник. Л.: Химия, 1983. 392 с.
20. Ю.Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии. М.: ГХИ, 1962. 288 с.
21. Lange's Handbook of Chemistry. Mc Graw-Hill Book Co. N.-Y., 1973, p. 5.7-5.13.

Įteikta 1997 05 30

## WATER RESISTANCE OF CERAMZITE CONTAINING GALVANOTECHNICAL SLIME

A. Kazragis, E. Zalieckienė, H. Kulinič, V. Milčiūnienė

### Summary

In the Lithuanian metal working plants galvanotechnical slime is formed during the manufacturing process. It consists of Fe, Ca, Mg and combinations of microelements Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb such as hydroxide, sulphide etc.

To prevent contamination of the environment by metal combinations contained in the galvanotechnical slime it has to be utilized for ceramic products during the manufacturing process.

In Lithuania the galvanotechnical slime is utilized for ceramzite produced in the Palemonas factory.

The aim of this work is to find out whether the microelements contained in galvanotechnical slime are emitted from ceramzite into the environment while ceramzite is affected by water.



There is hydromical clay in Lithuania. Cremate clay contains 70 - 95% of hydromicas, 5 - 30% kaolinite, and up to 5% of chlorite and traces of montmorillonite. It contains quartz, feldspars, calcite and limonite as well. Oxidical structure (%) is: SiO<sub>2</sub> 48 - 51, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> 14 - 19, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 - 8, CaO 7 - 11, MgO ~ 3, K<sub>2</sub>O ~ 3, Na<sub>2</sub>O ~ 1, SO<sub>3</sub> up to 0.4, loss by roasting 10 - 13.

In producing ceramzite (1050 - 125°C) mullite, quartz, hematite, magnetite, anorthite, spinel, forsterite etc. are formed from clay components.

If ceramzite contains galvanotechnical slime, the microelements along with ceramzite components compounds thermodynamically a few of Ca, Mg, Fe, Ni, Cu, Zn silicates and aluminates and Ca, Mg, Ni, Cu ferrites.

The amount of microelements transferring from ceramzite into water has been defined with the atomic-absorption spectroscopy by keeping ceramzite granules in distilled water for 3,6 and 12 months.

The results of the investigation demonstrate that the compounds of Cr, Ni, Cd, Pb, Mn, and Co do not transfer from ceramzite into water.

The amounts of metallic compounds in the water C<sub>H<sub>2</sub>O</sub> are limited by the values of their solubility product L:

$$C_{H_2O} = 5,62 C_{max} L^{0,087},$$

The amount of metallic compounds in the water C<sub>H<sub>2</sub>O</sub> depends on the extraction length according to the satiation curve.

The results of the investigation show that ceramzite containing galvanotechnical slime is an ecologically clean heat insulating substance.

### Conclusions

1. When ceramzite is made of ceramzite clay adding galvanotechnical slime, the compounds of elements such as Ca, Mg, Fe, Cu, Zn etc. turn into oxides which react with the components of ceramzite clay. Various silicates, aluminates and ferrites of metals mentioned above are formed.
2. When distilled water affects ceramzite made in such a way, the ions of the following elements transfer from it into water (the ions are set here in an order of a decreasing amount of the elements in water): Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Fe<sup>3+</sup> > Zn<sup>2+</sup>. Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> ions have not been found in water.
3. The amount of metal ions which transfer into water:
  - 3.1. does not depend on the fraction of ceramzite;
  - 3.2. is limited by the solubility of the compounds of corresponding metals contained in ceramzite. The solubility is characterized by solubility product;
  - 3.3. depends on the extraction length according to the satiation curve.
4. The ratio of the amount of metal ions transferring into water to ions contained in the galvanotechnical slime is described by a degree function of solubility product.
5. Ceramzite containing galvanotechnical slime is an ecologically clean heat insulating substance.

**Algimantas KAZRAGIS.** Doctor. habil., Professor and head of Department of Chemistry and Bioengineering, Vilnius Gediminas Technical University (VGTU), 11 Saulėtekio Ave, 2040 Vilnius, Lithuania.

Doctor habil. of Natural sciences (Chemistry), Lithuanian Academy of Sciences, 1990. Doctor of Chemical sciences, Lithuanian Academy of Sciences, 1963. First degree in Chemical Process Engineering, Kaunas Polytechnic Institute (KPI), 1955. Professor (1993), Associate professor (1966), senior lecturer, lecturer (1963), VGTU (formerly VISI). Silicate technology engineer, Akmenės Building Materials factory, 1955. Teaching: lectures on six branches of chemistry and building materials for bachelor, master and doctoral students. Publications: author of 5 textbooks, coauthor of some publications, author of 130 scientific articles. Member of the Board of Civil Engineering Faculty and of VGTU. Research interests: thermodynamics and kinetics of inorganic and building materials.

**Elena ZALIECKIENĖ.** Doctor of Science, Associate Professor, Department of Chemistry and Bioengineering, Vilnius Gediminas Technical University (VGTU, formerly VTU), 11 Saulėtekio Ave, 2040 Vilnius, Lithuania.

Doctor of Science (chemistry), Vilnius University, 1978. First degree in Analytical Chemistry, Vilnius University, 1970. Employment: senior researcher, Vilnius University, 1978 - 1980; Associate Professor (1993), senior lecturer (1980 - 1993). Teaching: chemistry and theory of combustion processes. Publications: author of 3 study guides and 30 scientific articles. Research interests: environmental pollution.

**Halina KULINIČ.** Master of Engineering, doctoral student, Vilnius Gediminas Technical University (VGTU, formerly VTU), 11 Saulėtekio Ave, 2040 Vilnius, Lithuania.

Master of Engineering (building materials and articles), VTU, 1995. Doctoral student, VGTU, 1995. First degree in Civil Engineering, VTU, 1993. Research interests: materials science, technology of building materials from local raw materials, influence of physical-chemical factors on the structure and properties of building materials.

**Violeta MILČIŪNIENĖ.** Master of Engineering, doctoral student, Vilnius Gediminas Technical University (VGTU, formerly VTU), 11 Saulėtekio Ave, 2040 Vilnius, Lithuania.

Master of Engineering (building materials and articles), VTU, 1995. Doctoral student, VGTU, 1995. First degree in Civil Engineering, VTU, 1993. Research interests: materials science, technology of building materials from local raw materials, technology of mineralogical and organic compounds.