

BADANIE CERAMIKI WYTWORZONEJ Z DODATKIEM SZLAMU POGALWANICZNEGO Z PROCESU OŁOWIOWANIA

TADEUSZ STEFANOWICZ, MAŁGORZATA OSIŃSKA,
STEFANIA NAPIERALSKA-ZAGOZDA

Politechnika Poznańska, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Pracownia Neutralizacji Ścieków
i Utylizacji Odpadów, Zakład Elektrochemii Stosowanej, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań

Keywords: ceramics, admixture, electroplating sludge, lead.

INVESTIGATION OF CERAMICS ADMIXTURED WITH WASTE SLUDGE FROM LEAD ELECTROPLATING

Clay was admixed with 1, 2, 3 and 10% of waste sludge precipitated from lead electroplating fluoroborate electrolyte. The sludge contained, besides 60.7% of lead, 3.7% of fluorine. Small standardized ceramic bricks were burnt at 980°C and then tested for physical and mechanical features (contraction, water soaking, freeze resistance, compressive strength) and for leaching with water saturated with carbon dioxide. The tests showed that 1% of added sludge did not change properties of ceramic bricks and leaching of lead and fluorine is not hazardous, while the larger admixtures result in spoiling of quality features. On burning fluorine is emitted to exhaust gases.

Streszczenie

Domieszkowano do ceramiki odpadowy szlam pogalwaniczny z ołowiowania fluoroborowego, zawierający oprócz 60,7% ołowiu 3,7% fluoru (w przeliczeniu na pierwiastki). Kształtki z domieszkami 1, 2, 3 i 10% szlamu wypalone w temperaturze 980°C poddano badaniom fizyko-mechanicznym (pod względem skurczliwości, nasiąkliwości, mrozoodporności, wytrzymałości na ściskanie) oraz próbom wymywalności wodą nasycaną dwutlenkiem węgla. Badania wykazały, że dodatek 1% szlamu nie zmienia własności wyrobów, a wymywalność ołowiu i fluoru nie stwarza zagrożenia. Wyższe domieszki w miarę ich zwiększania pogarszają wskaźniki jakościowe. Podczas wypalania występuje emisja fluoru do gazów odlotowych.

WPROWADZENIE

Próby domieszkowania wodorotlenku miedzi oraz chromianu ołowiu do ceramiki omówiono w poprzednich artykułach [10, 12]. W niniejszej pracy przedstawiono badania dotyczące domieszkowania do ceramiki szlamu pogalwa-

nicznego powstałego w Zakładach Naprawy Taboru Kolejowego (ZNTK) w Pile podczas eksploatacji elektrolitu fluoroboranowego do elektrochemicznego nakładania powłok ołowianych.

Ze względu na niejednorodność szlamu, do wstępnego określenia wilgotności, odczynu pH i przeprowadzenia uśrednionej analizy pobrano średnią próbkę z kilku warstw szlamu. Próbkę uśrednioną, wysuszoną w temperaturze 105°C, wykazała wilgotność 22,5%. W celu określenia odczynu szlamu próbkę 10 g wilgotnego osadu zalano 100 cm³ wody destylowanej, mieszając powstałą zawiesinę mieszadłem magnetycznym przez 24 godziny [3]. Odczyn pH tej zawiesiny wynosił 6,4. Całą partię szlamu wysuszono w temperaturze pokojowej, a następnie w temperaturze 105°C w suszarce laboratoryjnej i zmielono w młynie tarczowym. Powstały szary pylisty proszek uśredniono w laboratoryjnym młynie kulowym.

W celu przeprowadzenia analizy szlamu naważkę 5 g tak przygotowanego suchego szlamu zalano stężonym roztworem kwasu solnego cz.d.a. (34%) i poddano gotowaniu przez okres kilku godzin. Po ostudzeniu roztwór z resztką zawiesiny rozcieńczono i przefiltrowano. Nierozpuszczona pozostałość stanowiła 6,4% s.m. badanej próbki. Filtrat poddano analizie na obecność ołowiu oraz innych metali ciężkich metodą spektrometrii absorpcji atomowej [4].

Stężenie wolnych jonów fluorkowych oznaczono potencjometrycznie jonometrem „Orion” przy użyciu elektrody jonoselektywnej [5]. Oznaczenie fluoru ogólnego oraz boru ogólnego wykonano zgodnie z normą zakładową stosowaną w Poznańskich Zakładach Chemicznych im. Romana Maya do pośredniego oznaczania fluoroboranu oraz kwasu borowego [9].

W filtracie nie stwierdzono obecności chromu, kobaltu oraz kadmu. Głównym składnikiem szlamu był ołów — stanowił on ponad 60% suchej masy szlamu. Skład szlamu zestawiono w tabeli 1.

Materiałem podstawowym do wytwarzania domieszkowanej szlamem ceramiki była glina otrzymana z cegielni „Pyszca” w Śremie Wielkopolskim, pochodząca ze złoża iłów pliczeńskich (poznańskich). Jakość złoża charakteryzuje się następującym składem granulometrycznym [1]:

- frakcja piaszczysta (2–0,05 mm) 26–32%;
- frakcja pyłowa (0,05–0,002 mm) 33–45%;
- frakcja iłowa (poniżej 0,002 mm) 27–41%.

Zawartość marglu wynosi średnio 0,468%, zawartość wody zarobowej — 23,5–35,5%, zawartość siarczanów rozpuszczalnych w wodzie (w przeliczeniu na SO₄) 0,008–1,00%.

Skład chemiczny gliny:

Al ₂ O ₃	–	13,12–17,9%
SiO ₂	–	58,78–67,9%
Fe ₂ O ₃	–	5,04–6,57%
CaO	–	3,10%
MgO	–	1,39%
Na ₂ O	–	0,35%

Tabela 1. Zawartość metali, fluoru i boru ogólnego w szlamie pogalwanicznym domieszkowanym do ceramiki (% s.m.)

Metals, total fluorine and total boron content (given as % of dry mass) in the electroplating sludge admixed to ceramics

Składnik Component [%]	Zawartość Content [%]
Pb	60,7
Fe	2,8
Ca	0,18
Mn	0,03
Ni	0,02
Zn	0,02
Cu	0,01
Fluor ogólny Total fluorine	3,7
Bor ogólny Total boron	2,5
Substancje nierozpuszczalne Insoluble substances	6,4

Do schudzania surowca ilastego stosuje się łupek powęglowy „Haldex” lub żużel z elektrocieplowni „Szczecin” dodawany w ilości do 30%.

Według danych cegielni „Pysząca”, ceramika wypalona z powyższej gliny charakteryzuje się następującymi wskaźnikami [8]:

- nasiąkliwością 5,9 – 13,7%;
- skurczliwością liniową suszenia 6,4 – 13,2%;
- wytrzymałością na ściskanie 12,9 – 17,1 MPa.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

Glinę z bieżącej produkcji stosowaną do wyrobu pustaków ceramicznych (z dodatkiem schudzającym) wysuszono i rozdrobniono w kruszarce tarczowej, po czym domieszkowano do niej wysuszony, zmielony i ujednolicony szlam pogalwaniczny, stosując dodatki 1, 2, 3 i 10%. Następnie do jednorodnego materiału dodawano stopniowo odpowiednią ilość wody zarobowej (w zakresie 22 – 25%). Masę dokładnie wyrobiono, a następnie, zgodnie z praktyką laboratoryjną stosowaną w cegielni, uplastyczniano wielokrotnie zrzucając materiał z wysokości 50 cm na płaszczyznę stołu [8]. Uplastyczniony materiał zawijano w wilgotną tkaninę oraz folię i kondycjonowano przez dobę. Z tak przygotowanej masy formowano kształtki stosowane następnie w badaniach.

Do badania cech fizykomechanicznych tworzywa ceramicznego, zgodnie z techniką stosowaną w zakładzie [6], przygotowywano kształtki o określo-

nych wymiarach (w zależności od badanych cech fizykomechanicznych), stosując odpowiednie formy metalowe wyposażone w stemple do wypychania uformowanych kształtek. Formy wypełniano materiałem plastycznym, ubijając go młotkiem gumowym, zdejmując następnie nadmiar materiału nożem z równoczesnym wygładzaniem powierzchni kształtki.

SUSZENIE WILGOTNYCH KSZTAŁTEK

Kształtki po wyjęciu z form rozkładano na stole i suszono w temperaturze pokojowej przez okres kilkunastu dni w miejscu nie narażonym na silne nagrzewanie lub gwałtowny przewiew powietrza. Suszenie prowadzono do czasu, aż z koloru kształtki można było wnioskować, iż jest sucha.

Następnie kształtki umieszczano w suszarce laboratoryjnej, tak by się ze sobą nie stykały, i prowadzono suszenie podnosząc stopniowo temperaturę do 110°C, w której suszono je przez 8 godzin.

WYPALANIE

Wypalanie prowadzono w elektrycznym piecu sylitowym, dbając by kształtki w czasie podwyższania temperatury nagrzewały się stopniowo i możliwie równomiernie. W obszarze temperatur 500–600°C stosowano powolny przyrost temperatury, gdyż w tym zakresie temperatur kształtki mają tendencję do pęknięcia wskutek raptownej utraty resztek wody krystalizacyjnej.

Stosowano następujący program wypału:

20°C → 200°C	– czas 3 godziny
200°C → 500°C	– czas 2 godziny
500°C → 600°C	– czas 4 godziny
600°C → 800°C	– czas 1,5 godziny
800°C → 980°C	– czas 1,5 godziny
980°C	– czas 3 godziny
980°C → 350°C	– czas 10 godzin

Gazy odlotowe z pieca odprowadzono za pomocą pompki ssącej przez dwie płuczki absorpcyjne z wodą w celu określenia wielkości emisji metali i fluorków w czasie wypalania.

PRZEBIEG BADANIA CECH FIZYKOMECHANICZNYCH

Zgodnie z wymaganiami norm [6, 8], badania każdej cechy wykonuje się na co najmniej trzech kształtkach, za wynik przyjmując średnią arytmetyczną z poszczególnych pomiarów. Do badania wytrzymałości na ściskanie wykonywano kształtki prostokątne o wymiarach 60 × 60 × 60 mm, do badania pozostałych cech – kształtki o wymiarach 80 × 40 × 25 mm. Sposoby obliczania poszczególnych wskaźników charakteryzujących cechy fizykomechaniczne przedstawiono w tabeli 2, natomiast otrzymane wyniki w tabeli 3.

OZNACZENIE WODY ZAROBOWEJ

Kształtki o wymiarach 80 × 40 × 25 mm po uformowaniu ważono, po czym suszono do stałej masy, początkowo w temperaturze pokojowej, a następnie w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 110°C, i ponownie ważono, obliczając zawartość wody zarobowej zgodnie ze wzorem przedstawionym w tabeli 2.

Tabela 2. Zestawienie metod oznaczania: zawartości wody zarobowej, straty masy podczas wypalania, skurczliwości liniowej suszenia, skurczliwości całkowitej i skurczliwości liniowej wypalania
Set of the methods used for determination of plasticizing water content, linear contraction during drying, total contraction, linear contraction during burning and loss of the mass during burning

Oznaczana cecha Feature to be determined	Zawartość wody zarobowej Plasticizing water content [%]	Skurczliwość liniowa suszenia Linear contraction of drying [%]	Skurczliwość całkowita Total contraction [%]	Skurczliwość liniowa wypalania Linear contraction of burning [%]	Strata masy podczas wypalania Loss of mass during burning [%]
Wzór do obliczenia Calculation formula	$W_z = \frac{G_p - G_s}{G_s}$	$S_s = \frac{L_p - L_s}{L_p}$	$S_c = \frac{L_p - L_w}{L_p}$	$S_w = S_c - S_s$	$M_w = \frac{G_s - G_w}{G_s}$
Operacja Operation	Suszenie w 110°C przez 8 h Drying at 110°C for 8 h	Suszenie w 110°C przez 8 h Drying at 110°C for 8 h	Wypalanie 980°C przez 3 h Burning at 980°C for 3 h	Obliczenie różnicy Subtraction	Wypalanie 980°C przez 3 h Burning at 980°C for 3 h
Parametr oznaczany Measured parameter	Masa [g] Mass [g]	Długość bruzd po przekątnej [mm] Length [mm] of diagonal groove	Długość bruzd po przekątnej [mm] Length [mm] of diagonal groove	%	Masa [g] Mass [g]
Przed operacją Before operation	G_p	L_p	L_p	S_s	G_s
Po operacji After operation	G_s	L_s	L_w	S_c	G_w

SKURCZLIWOŚĆ LINIOWA SUSZENIA

Na kształtkach o wymiarach 80 × 40 × 25 mm, po uformowaniu odcisnięto (na największej płaszczyźnie) znacznikiem po przekątnej dwa odcinki o długości 50 mm. Kształtki wysuszono tak jak jest to wymagane przed wypalaniem (łącznie z suszeniem w suszarce w temperaturze 110°C w ciągu 8 godzin), a następnie zmierzono suwmiarką długość odcisniętych odcinków. Jako wynik przyjęto średnią z pomiaru obu odcinków. Badania przeprowadzono na 3 kształtkach.

Tabela 3. Wyniki oznaczania zawartości wody zarobowej, skurczliwości liniowej suszenia, skurczliwości całkowitej, skurczliwości wypalania i strat masy podczas wypalania

Determination results related to: water content, linear contraction during drying, total contraction, contraction when burning and loss of the mass during burning

Wielkość domieszki Admixture of sludge [%]	Zawartość wody zarobowej Water content [%]	Skurczliwość liniowa suszenia Linear shrinkage when drying [%]	Skurczliwość całkowita Total shrinkage [%]	Skurczliwość wypalania Shrinkage when burning [%]	Strata masy podczas wypalania Loss of the mass during burning [%]
0	21,2–32,0	6,4–13,2	10,4–11,7	0,7–2,2	6,6–9,41
1	23,05	9,76	12,40	2,64	11,78
2	21,57	9,60	10,87	1,27	12,17
3	23,99	10,87	11,33	0,46	11,91
10	23,44	10,86	(a)	(a)	12,94

(a) – ze względu na zdeformowanie kształtek oznaczenie nie było możliwe

(a) – determination could not be performed due to deformation of bricks

SKURCZLIWOŚĆ CAŁKOWITA

Po wypaleniu i wystudzeniu kształtek do temperatury pokojowej ponownie zmierzono długości odcinków odcisniętych na kształtkach (Tab. 2 i 3). W przypadku kształtek z domieszką 10% szlamu skurczliwości całkowitej nie dało się określić – wszystkie trzy kształtki uległy zdeformowaniu i linie odcisnięte znacznikiem nie były widoczne.

SKURCZLIWOŚĆ LINIOWA WYPALANIA

Oznaczenie polegało na obliczeniu różnicy między skurczliwością liniową całkowitą, a skurczliwością liniową suszenia:

$$S_w = S_c - S_s$$

Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 3. W przypadku 10% domieszki, ze względu na deformacje kształtek po wypaleniu, wyznaczenie skurczliwości liniowej wypalania nie było możliwe.

STRATY MASY PODCZAS WYPALANIA

Badanie przeprowadzono na kształtkach o wymiarach 80 × 40 × 25 mm. Straty masy podczas wypalania obliczano z różnicy mas między kształtkami wysuszonymi i wypalonymi w % (Tab. 2 i 3).

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE

W tym przypadku badania wykonuje się na kształtkach o wymiarach 60 × 60 × 60 mm – po wypaleniu.

Przed wykonaniem oznaczenia mierzono średnią powierzchnię poddawaną działaniu siły ściskającej. Ściskanie wykonywano na prasie hydraulicznej typu P125 produkcji ZSRR, mierząc siłę, która spowodowała zniszczenie kształtki (badanie przeprowadzono na 3 kształtkach, za wynik ostateczny przyjmując średnią arytmetyczną). Sposób obliczenia przedstawiono w tabeli 4, a wyniki w tabeli 5.

Tabela 4. Zestawienie metod oznaczania wytrzymałości na ściskanie, nasiąkliwości w wodzie zimnej i w wodzie wrzącej

Methods used for determination of compressive strength, soaking in cold and in boiling water

Oznaczana cecha Feature to be determined	Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength [MPa]	Nasiąkliwość w zimnej wodzie Soaking in cold water [%]	Nasiąkliwość w wodzie wrzącej Soaking in boiling water [%]
Wzór do obliczenia Calculation formula	$R_c = \frac{F}{S}$	$N_z = \frac{G_N - G_w}{G_w}$	$N_{NG} = \frac{G_{NG} - G_w}{G_w}$
Operacja Operation performed	Ściskanie prasą hydrauliczną Compression with hydraulic press	Nasiąkanie w zimnej wodzie przez 48 h Soaking in cold water for 48 h	Nasiąkanie we wrzącej wodzie przez 3 h Soaking in boiling water for 3 h
Parametr oznaczany Measured parameter	F – siła niszcząca [MN] S – powierzchnia kształtki [m ²] F – destructive force [MN] S – brick surface [m ²]	Masa [g] Mass [g]	Masa [g] Mass [g]
Przed operacją Before operation	X	G_w (kształtka wypalona) G_w (burnt brick)	G_w (kształtka wypalona) G_w (burnt brick)
Po operacji After operation	X	G_N (po nasączeniu) G_N (after soaking)	G_{NG} (po nasączeniu) G_{NG} (after soaking)

NASIĄKLIWOŚĆ NA ZIMNO BADANA METODĄ ZATAPIANIA

Do oznaczania nasiąkliwości metodą zatapiań (na zimno) stosuje się kształtki o wymiarach 80 × 40 × 25 mm. Kształtki po wypaleniu i wystygnięciu do temperatury pokojowej umieszcza się w szklanym naczyniu, ustawiając je na boku o wymiarach 40 × 25 mm. Do naczynia nalewa się wodę o temperaturze pokojowej, tak aby sięgała do 1/3 wysokości kształtek. Po 2 godzinach dolewa się tyle wody, by kształtki zostały zanurzone do 2/3 wysokości. Po

Tabela 5. Wytrzymałość na ściskanie, nasiąkliwość w wodzie zimnej i w wodzie wrzącej kształtek domieszgowanych różnymi dawkami szlamu

Compressive strength, soaking in cold and in boiling water of ceramic bricks admixed with different batches of the sludge

Wielkość domieszki Admixture [%]	Wytrzymałość na ściskanie (R_c) Compressive strength [MPa]	Nasiąkliwość w wodzie zimnej Soaking in cold water [%]	Nasiąkliwość w wodzie wrzącej Soaking in boiling water [%]
0	12,9–17,1*	5,9–13,7*	13,89–15,74*
1	21,21	9,92	14,20
2	22,01	10,27	15,45
3	18,71	9,09	13,44
10	14,75	8,56	18,17

* Zakres charakterystyczny dla gliny nie domieszowanej.

* The unadmixed clay characteristic range [8].

dalszych 2 godzinach dolewa się wodę do całkowitego pokrycia kształtek, tak by nad nimi utrzymywała się warstwa wody ok. 3 cm. Nasycanie prowadzi się w ciągu 48 godzin. Po upływie tego czasu kształtki wyjmują się z wody, osusza się lekko szmatką, tak by z powierzchni nie spływała woda. Po wykonaniu powyższego toku działań nasiąkliwość oblicza się według wzoru przedstawionego w tabeli 4.

Badanie przeprowadzono na 3 kształtkach, za wynik ostateczny przyjmując średnią arytmetyczną (wyniki zestawiono w tabeli 5).

NASIĄKLIWOŚĆ BADANA METODĄ ZATAPIANIA I GOTOWANIA

Po określeniu nasiąkliwości na zimno kształtki przenosi się do naczynia emaliowanego i zalewa wodą do całkowitego zanurzenia z 5 cm warstwą wody nad powierzchnią kształtki. Naczynie podgrzewa się do zagotowania wody i podtrzymuje się stan wrzenia w ciągu 3 godzin, zwracając uwagę, aby kształtki były ciągle całkowicie zanurzone w wodzie. Po ostudzeniu do temperatury pokojowej, kształtki osusza się szmatką, waży i oblicza nasiąkliwość według wzoru przedstawionego w tabeli 4 (wyniki w tabeli 5).

ANALIZA WODY PO BADANIU NASIĄKLIWOŚCI METODĄ ZATAPIANIA NA ZIMNO

Wodę po badaniu nasiąkliwości na zimno poddano analizie na zawartość jonów Pb, Fe oraz F (stężeń pozostałych składników szlamu nie badano ze względu na niskie ich zawartości w szlamie). Wyniki przedstawiono w tabeli 6. Takiej samej analizie poddano wodę stosowaną do badania nasiąkliwości na gorąco (tabela 7). O ile w wodzie użytej do badania nasiąkliwości na zimno w żadnym przypadku nie stwierdzono obecności żelaza, to przy 10% domieszkach analiza wykazała nieznaczne stężenia ołowiu, a także jonów fluorkowych. Z kolei w wodzie stosowanej do badania nasiąkliwości na gorąco stwierdzono

Tabela 6. Stężenie ołowiu oraz fluorków w wodzie po badaniu nasiąkliwości w wodzie zimnej kształtek ceramicznych domieszkowanych różnymi dawkami szlamu (obecności Fe nie stwierdzono)

Lead and fluorine concentration in water after the ambient-water soaking test of ceramic bricks admixed with different batches of sludge (Fe was not found)

Wielkość domieszki Admixture [%]	Masa kształtki Mass of brick [g]	Objętość wody Water volume [cm ³]	Stężenie Concentration [mg/dm ³]	
			Pb	F
1	335,7	612	0	0,1
2	339,3	624	0	0,03
3	335,8	638	0	0,04
10	340,4	564	3,5	0,06

jedynie pewne ilości jonów fluorkowych (Tab. 7), jednak bez widocznej prawidłowości. Brak metali w tym przypadku można tłumaczyć tym, że zostały one wymyte z zewnętrznej warstwy kształtek przy poprzedzającym badaniu nasiąkliwości na zimno.

Tabela 7. Stężenie fluorków w eluacie po badaniu nasiąkliwości w wodzie gorącej kształtek ceramicznych domieszkowanych różnymi dawkami szlamu (obecności Pb oraz Fe nie stwierdzono)

Fluorine concentration in water after the boiling-water soaking test of ceramic bricks admixed with different batches of sludge (Pb and Fe were not found)

Wielkość domieszki Admixture [%]	Masa kształtki Mass of brick [g]	Objętość wody Water volume [cm ³]	Stężenie fluorków Fluorine concentration [mg/dm ³]
1	335,7	588	0,007
2	339,3	500	0,75
3	335,8	602	0
10	340,4	350	0,002

BADANIE MROZODPORNOŚCI

Kształtki poddano próbom mrozoodporności, które polegają na kolejnych zamrożeń do temperatury -15°C i rozmrożeń do temperatury pokojowej zanurzonych w wodzie kształtek z 20-krotnym powtórzeniem tych operacji [6, 8] Kształtki z domieszkami szlamu 1, 3 i 10% okazały się mrozoodporne – po 20 cyklach zmian temperatury nie stwierdzono żadnych zmian, pęknięć lub odprysków. Z kolei w jednej z kształtek z domieszką 2% szlamu po 3 cyklu wystąpił odprysk, co zgodnie z przyjętą zasadą oceny dyskwalifikuje całą partię badanego rodzaju kształtek.

BADANIE WYMYWALNOŚCI METODĄ TVA AS 1991 [11]

Próby dwustopniowej wymywalności Pb, Fe oraz fluorków z kształtek ceramicznych domieszkowanych szlamem w ilości 1, 2, 3 i 10% (s.m.) prowadzono wodą nasycaną dwutlenkiem węgla w stosunku masowym wody do kształtki 10:1 według metody szwajcarskiej TVA AS 1991 [2] (szczegółowy opis metody przedstawiono w pracy [11]). W tym przypadku stosowano kształtki wykonane w postaci wałeczków. Każdy stopień wymywania prowadzono świeżą porcją wody nasycanej CO₂. Stężenia Pb, Fe oraz fluorków w eluatach po pierwszym i drugim wymywananiu kształtek ceramicznych o różnej zawartości domieszki szlamu przedstawiono w tabeli 8 (obecności niklu nie stwierdzono w żadnym przypadku).

Tabela 8. Wyniki badania dwustopniowej wymywalności Pb, Fe oraz F z kształtek ceramicznych domieszkowanych różnymi dawkami szlamu (obecności niklu nie stwierdzono w żadnym eluacie).

Badania wymywalności prowadzono metodą TVA AS 1991 (wodą nasycaną CO₂)

Results of two-stage leaching of Pb, Fe and F from ceramic bricks admixed with different batches of sludge (nickel was not found in either of eluats). Leaching tests were performed according to TVA AS 1991 method (with water saturated with CO₂)

Wielkość domieszki Admixture [%]	Masa kształtki Mass of brick [g]	Czas wymywania Leaching time [h]	Stężenie Pb Pb concentration [mg/dm ³]	Stężenie Fe Fe concentration [mg/dm ³]	Stężenie F F concentration [mg/dm ³]
1	32,8	pierwsze	0	< 1,0	0,01
2	32,2	24 h	3,5	< 1,0	0,008
3	34,0	first	3,5	< 1,0	0,005
10	34,7	24 h	3,5	1,0	0,04
1	32,8	następne	0	0	0,009
2	32,2	24 h	0	0	0,042
3	34,0	second	0	< 1,0	0,009
10	34,7	24 h	0	1,0	0,008

ANALIZA PŁUCZEK Z POCHŁANIANIA GAZÓW ODLOTOWYCH Z PIECA PODCZAS WYPALANIA

Podczas wypalania kształtek domieszkowanych taką samą dawką szlamu gazy odlotowe powstające w laboratoryjnym piecu sylitowym, dzięki zastosowaniu pompki ssącej na końcu układu, przechodziły kolejno przez dwie laboratoryjne płuczki wodne, zawierające od 100 do 200 cm³ wody destylowanej. Po każdorazowym wypaleniu tego samego rodzaju kształtek wodę z obu płuczek analizowano pod względem stężenia ołowiu, żelaza oraz fluorków [mg/dm³] (Tab. 9), obliczając następnie % zawartość fluorków wyemitowanych z gazami, w stosunku do ich masy zawartej w kształtkach przed wypalaniem (Tab. 10).

Tabela 9. Stężenia ołowiu, żelaza oraz fluorków [mg/dm³] w płuczkach 1 i 2, stosowanych do absorbowania gazów odlotowych odsysanych z pieca sylvitowego podczas wypalania kształtek zawierających różnej wielkości domieszki szlamu

Lead, iron and fluorine concentrations [mg/dm³] in washer 1 and 2 used for absorption of exhaust gases sucked from furnace when burning bricks with different sludge admixtures

Wielkość domieszki Admixture [%]	Masa kształtek Mass of brick [g]	Objętość płuczki Washer volume		Pb		Fe		F	
		1 [cm ³]	2 [cm ³]	1	2	1	2	1	2
1	1598,0	162	58	4	0	0,75	< 1,0	90	25
2	1609,3	98	57	0	0	< 1,0	2,0	400	73
3	1598,3	128	57	0	3,5	< 1,0	1,5	300	418
10	1606,2	162	62	4	6	1,75	1,5	400	454

Tabela 10. Emisja fluorków do atmosfery podczas wypalania kształtek ceramicznych w odniesieniu do ich ilości początkowej, zawartej w materiale przygotowanym do wypalania

Fluorine emission to atmosphere during burning of ceramic material with reference to its initial content in the clay prepared for burning

Wielkość domieszki szlamu w ceramice Sludge admixture in ceramics [%]	Masa wypalanej ceramiki Mass of the burnt ceramic bricks [%]	Masa szlamu w ceramice Mass of the sludge in ceramic bricks [g]	Masa jonów fluorkowych w ceramice przed wypalaniem Mass of fluoride ions in ceramic before burning [g]	Jony fluorkowe zatrzymane w płuczkach Fluoride ions absorbed in washers	
				pod względem masy by mass [g]	w stosunku do początkowej zawartości w ceramice with reference to initial content [%]
1	1598,0	16	0,2176	0,01603	7,37
2	1609,3	32	0,4352	0,043361	9,96
3	1598,3	48	0,6528	0,062226	9,53
10	1606,2	160	2,176	0,092948	4,27

OCENA CECH ZEWNĘTRZNYCH WYPALONYCH KSZTAŁTEK

Badania prowadzono zgodnie z Polską Normą PN-70/B-12016 „Wyroby ceramiki budowlanej. Badania techniczne”.

Kształtki z 1% dodatkiem odpadów pogalwanicznych z ZNTK wyglądem nie różniły się od kształtek wykonanych z gliny nie domieszkowanej.

Wszystkie kształtki z 2% domieszką po wypaleniu były odkształcone (napuchnięte) z ciemnymi szklistymi naciekami (szczególnie widocznymi na kształtkach o wymiarach 60 × 60 × 60 mm).

Kształtki z 3% domieszką miały miejscami ciemne szkliste nacieki, ale nie były zdeformowane.

Kształtki z 10% domieszką niemal na całej powierzchni były bardzo ciemne (lub czarne), szkliste, napuchnięte, zdeformowane i popękane.

WNIOSKI

Wymywalność metodą TVA AS 1991 we wszystkich przypadkach była bardzo niska – stężenie ołowiu w pierwszym eluacie wynosiło $3,5 \text{ mg/dm}^3$ (we wszystkich przypadkach), a w eluacie drugim obecności ołowiu w ogóle nie stwierdzono. Stężenie fluorków było również bardzo niskie – nawet przy 10% domieszce szlamu w pierwszym eluacie wynosiło zaledwie 0,04%. Porównując ten rezultat z emisją fluorków podczas wypalania (Tab. 9) można domniemywać, że zostało to spowodowane najprawdopodobniej usunięciem fluorków do atmosfery nie tylko podczas wypalania, ale i podczas wcześniejszego suszenia.

Domieszkowanie do ceramiki 1% szlamu pochodzącego z kąpeli do fluoroboranowego ołowiowania nie wykazało ujemnego wpływu zarówno pod względem wymywalności, jak i cech fizykomechanicznych; uzyskane wyniki były zbliżone do wyników uzyskanych z ceramiką nie domieszkowaną, a pod względem wytrzymałości na ściskanie były nawet lepsze niż w przypadku ceramiki nie domieszkowanej.

Kształtki z domieszkami powyżej 1%, mimo że pod względem poszczególnych cech fizykomechanicznych w zasadzie spełniały wymagania, to pod względem wyglądu powinny być ocenione negatywnie albo z powodu deformacji kształtu, albo czarnych plam na powierzchni, a w przypadku domieszki 2% również z powodu niezadawalającej mrozoodporności. Emisja fluorków podczas wypalania zachodziła w przypadku wszystkich domieszkowanych kształtek.

Porównanie wytrzymałości na ściskanie wskazuje, że kształtki domieszkowane w zakresie 1 i 2% mieszczą się w klasie „200” (Tab. 11) [7], podczas gdy kształtki nie domieszkowane oraz domieszkowane w zakresie 3 i 10% mieszczą się w klasie „150”. Z tego wynika, że pod względem wytrzymałości na ściskanie niewielkie domieszki szlamu mogą się okazać nawet korzystnym dodatkiem.

Tabela 11. Wymagania odnośnie do cech fizykomechanicznych cegły pełnej w zależności od klasy (zgodnie z Polską Normą PN-75/B-12001 [7])

Physical and mechanical requirements for bricks depending on their class (according to Polish Standard PN-75/B-12001 [7])

Własność Feature	Klasa cegły Class of the brick				
	„200”	„150”	„100”	„75”	„50”
Wytrzymałość na ściskanie nie mniejsza niż $[\text{MN/m}^2]$ Compression strength not less than $[\text{MN/m}^2]$	19,6	14,7	9,8	7,3	4,9
Nasiąkliwość badana metodą moczenia [%] Soaking in water [%]	4 ÷ 22		6 ÷ 24		nie mniej niż 6 not less than 6

Pod względem nasiąkliwości metodą zatapiania wszystkie kształtki (domieszkowane i nie domieszkowane) mieściły się w normie klasy „200”.

Badania skurczliwości nie wykazały istotnych pod względem praktycznym odchyżeń. Jest oczywiste, że im mniejsza skurczliwość, tym lepsze zachowanie pierwotnego kształtu i objętości. Przy domieszkowaniu w zakresie 0 – 3% skurczliwość była zbliżona, domieszka w wysokości 10% okazała się natomiast domieszką zdecydowanie niekorzystną – spowodowała deformację kształtki, tym samym definitywnie dyskwalifikując wyrób.

Oceniając wpływ domieszkowania do ceramiki budowlanej szlamu odpadowego z kąpieli do fluoroboranowego ołowiowania, należy stwierdzić, że ten specyficzny rodzaj odpadu pogalwanicznego może być bez szkody dla walorów użytkowych domieszkowany jedynie w dawce do 1%. Wynika to zarówno z cech fizykomechanicznych wyrobu, estetyki wyglądu, jak i wymywalności.

Pod względem emisji zanieczyszczeń do atmosfery podczas wypalania zagrożenie może stwarzać fluor i z tego względu w przypadku domieszkowania tego rodzaju odpadów powinno się brać pod uwagę celowość oczyszczania gazów metodą absorpcji w skruberach.

Badania przeprowadzono w ramach Działalności Statutowej (temat DS 31-540/98) na zlecenie Komitetu Badań Naukowych.

LITERATURA

- [1] Dokumentacja geologiczna w kat. C1 z określeniem jakości kopaliny w kat. B złoża ilów stosowanych do produkcji w Poznańskim Przedsiębiorstwie Ceramiki Budowlanej „Pysząca”, zatwierdzona na podstawie decyzji Prezesa CUG z dn. 10.04.1981 przez Ministerstwo Budownictwa i Przemysłu Ceramiki Budowlanej.
- [2] Norma: „Technische Verordnung uber Abfälle”, (TVA) AS.1991 vom 10 Dezember 1990, Der Schweizerische Bundesrat.
- [3] Ostrowska A., S. Gawliński, Z. Szczubiałka: *Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin*, Katalog, Wyd. Instytutu Ochrony Środowiska, Warszawa 1991.
- [4] Pinta M.: *Absorpcyjna spektrometria atomowa – zastosowanie w analizie chemicznej*, PWN, Warszawa 1977.
- [5] Polska Norma PN-78/C-04588. Badanie zawartości związków fluoru.
- [6] Polska Norma PN-70/B-12016. Wyroby ceramiki budowlanej. Badania techniczne.
- [7] Polska Norma PN-75/B-12001. Cegła pełna wypalana z gliny – zwykła.
- [8] Poznańskie Przedsiębiorstwo Ceramiki Budowlanej, Zakład Pysząca: „Rygor technologiczny dla produkcji pustaków ceramicznych ściennych pionowo drążonych”, Poznań 1989.
- [9] Poznańskie Zakłady Chemiczne, Norma Zakładowa ZN/83/MPCH-N291. Oznaczanie fluoroboranu potasu.
- [10] Stefanowicz T., M. Dudka, M. Osińska: *Badanie ceramiki domieszkowanej chromianem ołowiu*, Chemik, **6**, 155 (1998).
- [11] Stefanowicz T., S. Napieralska-Zagozda, M. Osińska, S. Szwankowski: *Test wymywalności zanieczyszczeń jako kryterium oceny szkodliwości składowanych odpadów przemysłowych*, Arch. Ochr. Środ., **1–2**, 177 – 194 (1994).
- [12] Stefanowicz T., M. Osińska: *Badanie ceramiki domieszkowanej wodorotlenkiem miedzi*, Arch. Ochr. Środ., **4**, 175 (1998).