

## Galvaninio padengimo chromu nuotekų dumblo priedo įtaka keraminės šukės savybėms

J. Pileckaitė, V. Valančienė, A. Minikauskas, G. Denafas

Kauno technologijos universitetas

Radvilėnų pl. 19, LT-50254, Kaunas, Lietuva

El. paštas pileckaitė.justina@gmail.com

**crossref** <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ct.65.1.8714>

Gauta 2014 m. gegužės 08 d.; priimta spaudai 2014 m. birželio 3 d.

Šio darbo tikslas – įvertinti galvaninio padengimo chromu nuotekų (GPN) dumblo panaudojimo statybinės keramikos dirbinių gamyboje galimybes ir nustatyti šio priedo įtaką keraminės šukės iš lengvai lydus hidrožerutinio molio savybėms. Ištirta, kad molis su 5 % GPN dumblo priedu 900–1025 °C temperatūrų intervale sukepa panašiai kaip ir Girininkų molis. Keraminės šukės su 5 % GPN dumblo priedu bendrasis susitraukimas, atsižvelgiant į degimo temperatūrą ir trukmę, yra 1,49–8,72 % mažesnis, o vandens įmirkis 0,28–6,63 % didesnis negu šukės be priedų. Kuo didesnė galvaninio dumblo priedo koncentracija, tuo keraminė šukė sukepa prasčiau. Po 1 h degimo 1050 °C temperatūroje keraminė šukė su 10 % GPN priedu įgeria 16,30 % daugiau vandens negu šukė iš Girininkų molio. Chromo jonų koncentracija filtrate iš šukės su 5 % galvaninio dumblo priedu, degtos 1000–1050 °C temperatūroje 4 h, yra mažesnė už ribinę chromo koncentraciją gamtinėje aplinkoje. Pagal keraminės šukės sukepimo ir chromo jonų išsiplovimo iš keraminės šukės su dumblo priedu rezultatus galvaninio padengimo chromu dumblas gali būti naudojamas kaip priedas statybinėje keramikoje, vidinių mūrų gamyboje.

**Reikšminiai žodžiai:** galvaninio padengimo dumblas, keraminė šukė, sukepimas, vandens įmirkis, susitraukimas.

### Įvadas

Nuolat tobulėjant intensyvios pramoninės veiklai, susidaro dideli, įvairaus pavojingumo laipsnio atliekų kiekiai. Šios atliekos turi neigiamą poveikį aplinkai, todėl turi būti atitinkamai apdorojamos ir šalinamos. Metalų gaminių pramonėje, vykstant galvaninio padengimo chromu procesui, susidaro nuotekos, kurios paprastai apdorojamos derinant fizikinius ir cheminius metodus. Pirmiausia vykdoma cheminė  $\text{Cr}^{6+}$  redukcija iki  $\text{Cr}^{3+}$  divalentės geležies sulfatu ar sulfitiniais sieros junginiais esant  $\text{pH} \leq 2,5$ . Toliau nuotekos neutralizuojamos natrio hidroksido tirpalu arba kalkių pienu tam, kad  $\text{Cr}^{3+}$  (ir kiti metalai) nusėstų netirpaus hidroksido pavidalu. Vykstant tokiam apdorojimui susidaro dumblas, kurio sudėtyje yra chromo ir kitų sunkiųjų metalų, pasižyminčių dideliu judrumu [1]. ES šalyse iš 4000 metalo paviršiaus paruošimo pramonės įmonių per metus susidaro maždaug 150 000 t dumblo [2]. Chromo koncentracija šiame dumble svyruoja maždaug nuo 1 iki 23 % [3]. Susidariusį galvaninį dumblą bandoma imobilizuoti neorganinėse matricose: stikle, cemento klinkeryje ir ypač keramikoje [4]. Šią dumblo šalinimo alternatyvą siekiama pritaikyti pramonėje dėl žemos kainos ir nesudėtingos technologijos, tačiau dominuojantis dumblo stabilizavimo proceso mechanizmas ir parametrai, turintys įtakos šio proceso efektyvumui, iki šiol vis dar nėra pakankamai išanalizuoti [5]. J. M. F. Ferreira ir kt. [6] teigia, jog molio mineralams būdinga aukšta katijonų mainų geba, todėl jie gali pritraukti sunkiuosius metalus. Anot J. M. Magalhãeso [5], santykinai aukštoje temperatūroje lengvai išsiplauantys junginiai, pvz., metalų hidroksidai, skyla ir suformuoja stabilesnius oksidus. Mokslininkai, atlikę

eksperimentinius bandymus, teigia, kad sunkieji metalai, esantys pavojingame dumble, yra gerai imobilizuojami keraminėje šukėje jai degant [6–8]. Be to, nustatyta, kad dėl dumblo priedo didėja keraminių gaminių stiprumas [8].

Be sunkiųjų metalų, metalo paruošimo metu susidarancio dumblo sudėtyje yra geležies, šarminių ir žemės šarminių metalų, kurie skatina lydalo susidarymą [9]. Todėl tikėtina, kad hidrožeručiai, esantys molio su dumblo priedu sudėtyje, pradėtų skilti žemesnėje temperatūroje, t. y. sumažėtų gaminių sukepimo temperatūra. Be to, geležies junginiai galėtų keisti keraminės šukės spalvą [10].

Siekiant naudoti galvaninį dumblą kaip priedą statybinės keramikos dirbinių gamyboje, svarbu ne tik įvertinti, kokią įtaką šis priedas turės šukės sukepimui, bet ir nustatyti sunkiųjų metalų išsiplovimą iš išdegto keraminės šukės. Todėl darbo tikslas – įvertinti galvaninio padengimo chromu nuotekų dumblo priedo įtaką keraminės šukės iš lengvai lydus hidrožerutinio molio savybėms ir nustatyti chromo jonų išsiplovimą iš šios šukės.

### Medžiagos ir tyrimų metodikos

Tyrimams naudotas galvaninio padengimo chromu nuotekų dumblas (GPN), išdžiovinamas 105–110 °C temperatūroje ir sumaltas rutuliniame malūne iki mažesnių kaip 0,1 mm rusvų miltelių pavidalo dalelių. Dumblo miltelių vidutinė cheminė sudėtis pateikta 1 lentelėje. Mineralinės sudėties kitimui nustatyti degimo metu dumblo milteliai degti laboratorinėje krosnyje SNOL 30/1300 su programuojamu kontrolieriu E5CK-T, užtikrinančiu ne didesnę kaip  $\pm 1$  °C temperatūros

paklaidą. Temperatūra 200 °C/h greičiu buvo didinama iki 120 °C, joje išlaikoma 20 min, paskui 500 °C/h greičiu – iki pasirinktos temperatūros. Dumbblas degtas 900–1050 °C temperatūroje išlaikant joje 1 h.

Girininkų telkinio molis buvo išdžiovintas 105–110 °C temperatūroje, paskui susmulkintas žiauniniu trupintuvu ir dismembratoriumi iki mažesnių kaip 1 mm dydžio grūdelių. Molio vidutinė cheminė sudėtis pateikta 1 lentelėje.

**1 lentelė.** Galvaninio padengimo chromu nuotekų dumblo ir Girininkų molio cheminė sudėtis, %

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	ZnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K. N.
GPN dumbblas	–	–	5,06	15,61	14,73	–	6,25	5,00	–	26,51	1,82	26,63
Girininkų molis	47,69	0,76	13,35	6,19	9,05	0,06	3,59	0,96	3,32	–	–	11,90

Suformuoti ir išdžiovinti bandiniai degti laboratorinėje krosnyje (temperatūros paklaida ne didesnė nei ± 3 °C). Bandiniai degti 900 °C, 1000 °C, 1025 °C temperatūrose išlaikant 1 ir 4 h ir 1050 °C temperatūroje išlaikant 1 h.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA) atlikta difraktometru DRON-6 pagal Brago ir Brentano geometriją, naudojant CuK<sub>α</sub> spinduliuotę, Ni filtrą ir grafito monochromatorių, 30 kV darbinę įtampą ir 20 mA spinduliuavimo srovę. Skenavimo žingsnio amplitudė 5–70° (2θ) pakopomis po 2θ = 0,02°.

Infraraudonojo spektro (IR) molekulinė absorbcinė spektrinė analizė atlikta spektrometru *Perkin Elmer FTIR System Spectrum X*. Mėginiai paruošti maišant 1 mg bandinio su 200 mg KBr. Spektrinė analizė atlikta infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone nuo 4000 iki 400 cm<sup>-1</sup> esant 1 cm<sup>-1</sup> spektrinei rezoliucijai.

Chromo jonų išsiplovimas iš bandinių nustatytas pagal standartą DIN 38414-S4. Bandiniai užpilti 100 ml distiliuoto vandens ir mirkyti 24 valandas, o tada nufiltruoti per stiklo pluošto filtravimo popierių. Chromo jonų kiekis filtrate analizuotas atominiu absorbciniu spektrometru SHIMADZU AA – 6800, naudojant 357,9 nm bangos ilgį, kuris būdingas chromo jonų absorbcijai. Pagal išmatuotą absorbciją apskaičiuota chromo koncentracija filtrate.

Cheminė žaliavų sudėtis nustatyta skenuojamosios elektroninės mikroskopijos būdu, naudojant *FEI Quanta 200 FEG* skenuojamąjį elektroninį mikroskopą, kuriame įmontuotas „Bruker“ firmos rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometras XFLASH 4030.

Keraminės šukės bendrasis susitraukimas ir vandens įmirksis nustatytas taikant TS 5970087-06-94 ir TS 5970087-07-94 standartines metodikas.

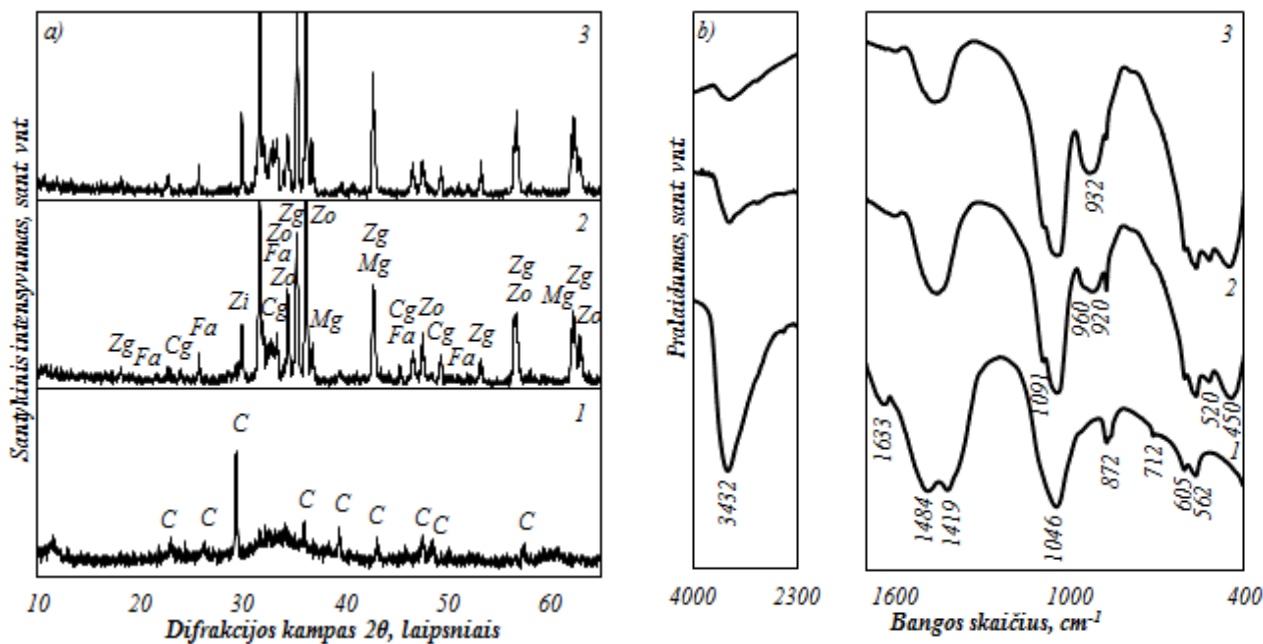
## Rezultatai ir jų aptarimas

Atlikus GPN priedo RSD analizę, nustatyta, kad šiam priedui būdinga amorfinė struktūra, jame aptinkama tik nedidelė kristalinės fazės dalis (1 pav., a, 1 kr.). Rentgenogramoje nustatytos tik kalcitui CaCO<sub>3</sub> (*d* –

Ruošiant molio su dumblo priedu bandinius, sausi molio ir dumblo milteliai buvo maišomi mechaninėje maišyklėje 30 min, vėliau užmaišyti vandeniu ir paruošta 19–25 % drėgnio plastiška formavimo masė. Išsistovėjusioje formavimo masėje tolygiai pasiskirsčius drėgmei iš jos suformuotos 60×30×10 mm dydžio plokštelės.

0,303, 0,187, 0,191, 0,228 nm) būdingos smailės (1 pav. a, 1 kr.). Dėl mažo chromo oksido kiekio dumblo milteliuose (1,82 %) junginiai, turintys šį elementą, atliekant rentgeno difrakcinę analizę nenustatyti, taip pat rentgenogramoje nepastebėtos junginių, kurių struktūroje būtų Zn, smailės, nors cinko oksido kiekis šio dumblo milteliuose gana didelis (26,63 %). Kadangi nusodinant nuotekas kalkių pienu daugelis metalų nusėda hidroksidų pavidalu, todėl tikėtina, kad Zn yra įsiterpęs į amorfinio Zn(OH)<sub>2</sub> struktūrą. Išdegus dumblą 900 °C temperatūroje dar matomos mažo intensyvumo CaCO<sub>3</sub> būdingos smailės (1 pav., a, 2 kr.). Vadinasi, kalcitas šioje temperatūroje yra beveik suskilęs. Taip pat pastebėta, kad dumblo miltelių sudėtyje yra fluorapatito Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F (*d* – 0,279, 0,270, 0,277, 0,344 nm) (1 pav., a, 2–3 kr.). Nustatyta, kad 900 ir 1050 °C temperatūrose degtuose dumblo milteliuose susidaro cinko oksidas ZnO (*d* – 0,247, 0,281, 0,260, 0,162 nm) ir keli špinelio struktūros junginiai: CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (*d* – 0,268, 0,271, 0,279, 0,194 nm), MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (*d* – 0,211, 0,149, 0,243, 0,121 nm) ir ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (*d* – 0,254, 0,298, 0,149, 0,162 nm) (1 pav. a, 2–3 kr.). Dumblo, išdegto 1050 °C temperatūroje, cinko oksidui būdingų smailių intensyvumas mažėja, nes dalis Zn iš oksido pereina į ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> struktūrą (1 pav., a, 2–3 kr.).

IR analizės rezultatai (1 pav., b, 1–3 kr.) rodo mineralinę dumblo miltelių sudėtį, kuri buvo nustatyta atliekant rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę. Nekaitintų dumblo miltelių IR spektre valentinių OH<sup>-</sup> grupių svyravimų 2800–3600 cm<sup>-1</sup> dažnių srityje matoma plati absorbcijos juosta 3423 cm<sup>-1</sup> srityje (1 pav., b, 1 kr.), kuri apibūdina OH<sup>-</sup> grupių, sujungtų tarpusavyje vandeniliniiais ryšiais, svyravimus. Ši ir 1633 cm<sup>-1</sup> juostos (1 pav., b, 1 kr.) būdingos kristalizaciniam vandeniui ir parodo, jog nekaitinto dumblo milteliuose yra didelis kiekis metalų hidroksidų [11–12]. Išdegus dumblo miltelius 900 °C temperatūroje, minėtos juostos praktiškai visai išnyksta ir tai byloja apie metalų hidroksidų skilimą. Svyravimai 1484–1419 cm<sup>-1</sup> ir 872 cm<sup>-1</sup> dažnių srityse (1 pav., b, 1–3 kr.) priskiriami CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> grupės valentinėms vibracijoms, o 712 cm<sup>-1</sup> dažnių srityje – deformaciniams virpesiams [12–13].



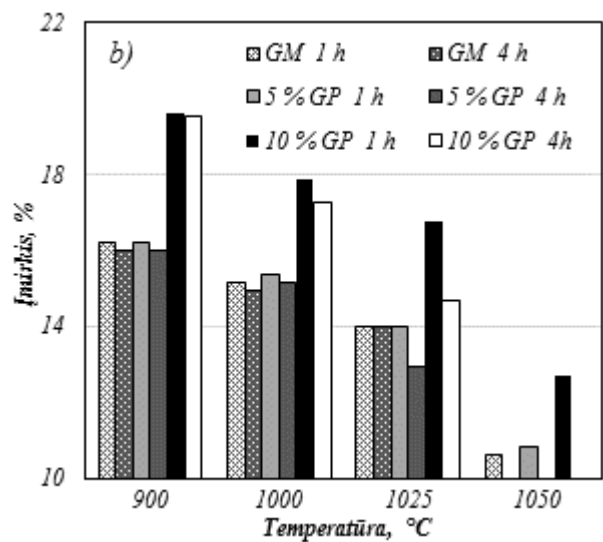
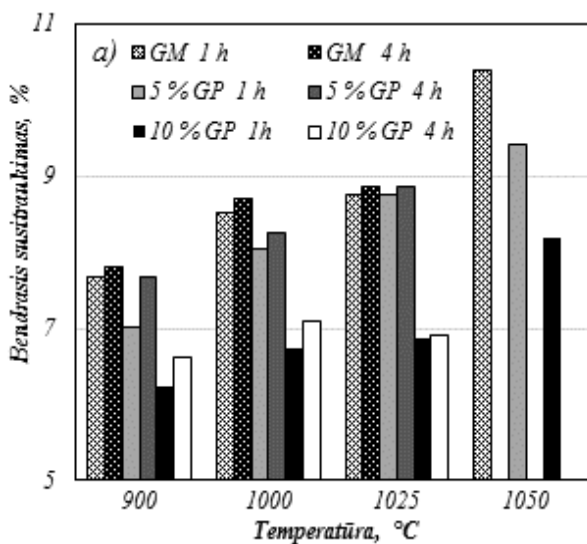
**1 pav.** GPN dumblo miltelių priedo rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės (a) ir FT-IR kreivės (b): neapdorotų dumblo miltelių (1) ir išdegtų 900 °C (2) bei 1050 °C (3) temperatūrose 1 h. *Žymėjimai:* C – kalcitas, Zo – cinko oksidas, Fa – fluorapatitas, Cg – kalcio geležies oksidas, Mg – magnio geležies oksidas, Zg – cinko geležies oksidas

Įdomu tai, kad išdegtų 900 °C ir net 1050 °C temperatūrose dumblo miltelių spektruose išlieka gana aiškios karbonatams būdingos absorbcinės juostos, kurios parodo, jog šiose temperatūrose jie dar nėra visiškai suskilię. Kaip teigia O. Nafisah [14], likę karbonai visiškai gali suskilti aukštesnėse nei 1100 °C temperatūrose. Plati absorbcijos juosta 1100–1000 cm<sup>-1</sup> ir 960 cm<sup>-1</sup> dažnių srityje priskiriama valentinėms [PO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> tetraedrinės struktūros vibracijoms, o dvi mažesnės juostos 605 ir 562 cm<sup>-1</sup> dažnių srityje (1 pav., b, 1–3 kr.) būdingos deformacinėms [PO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> vibracijoms apatito struktūroje [8, 15]. Dumblo miltelių, išdegtų 900 ir 1050 °C temperatūrose, spektruose absorbcijos juosta 450–500 cm<sup>-1</sup> dažnių srityje (didžiausias intensyvumas ties 450 cm<sup>-1</sup>) yra būdinga Zn–O ryšiui ir patvirtina RSD analizės rezultatus, kad šiose temperatūrose dumblo milteliuose susidaro Zn oksidas (1 pav., b, 2–3 kr.). Absorbcijos juosta ties 520 cm<sup>-1</sup> (1 pav., b, 2–3 kr.), būdinga Fe–O valentiniams virpesiams, gali būti priskirta ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [16–18].

Keraminės šukės savybių tyrimo rezultatai parodė, kad keraminės šukės savybės priklauso nuo dumblo priedo koncentracijos, degimo temperatūros ir trukmės. Nustatyta, kad kuo didesnė priedo koncentracija keraminėje šukėje, tuo ji mažiau traukiasi ir prasčiau sukepa. Molis su 5 % GPN dumblo miltelių priedu 900–1025 °C temperatūrose sukepa panašiai kaip ir Girininkų molis (2 pav., a ir b). Keraminės šukės su 5 % GPN dumblo miltelių priedu bendrasis susitraukimas, atsižvelgiant į degimo temperatūrą ir trukmę, 1,49–8,72 % mažesnis, o vandens įmirkis 0,28–6,63 % didesnis

negu šukės be priedų. Padidinus priedo koncentraciją nuo 5 iki 10 %, keraminė šukė, degta 1 h 900 °C temperatūroje, susitraukia maždaug 10,84 % mažiau, o vandens įgeria 15,10 % daugiau (2 pav., a ir b). Didėjant bandinių degimo temperatūrai nuo 900 iki 1025 °C (degimo trukmė 1 h), skirtumas tarp bendrojo susitraukimo ir vandens įmirkio verčių keraminės šukės su 5 ir 10 % dumblo priedu didėja atitinkamai iki 21,49 ir 16,65 % (2 pav., a ir b). Po 1 h degimo 1050 °C temperatūroje keraminės šukės su 10 % GPN dumblo miltelių priedu vandens įmirkis 16,30 % didesnis negu iš Girininkų molio (2 pav., a ir b).

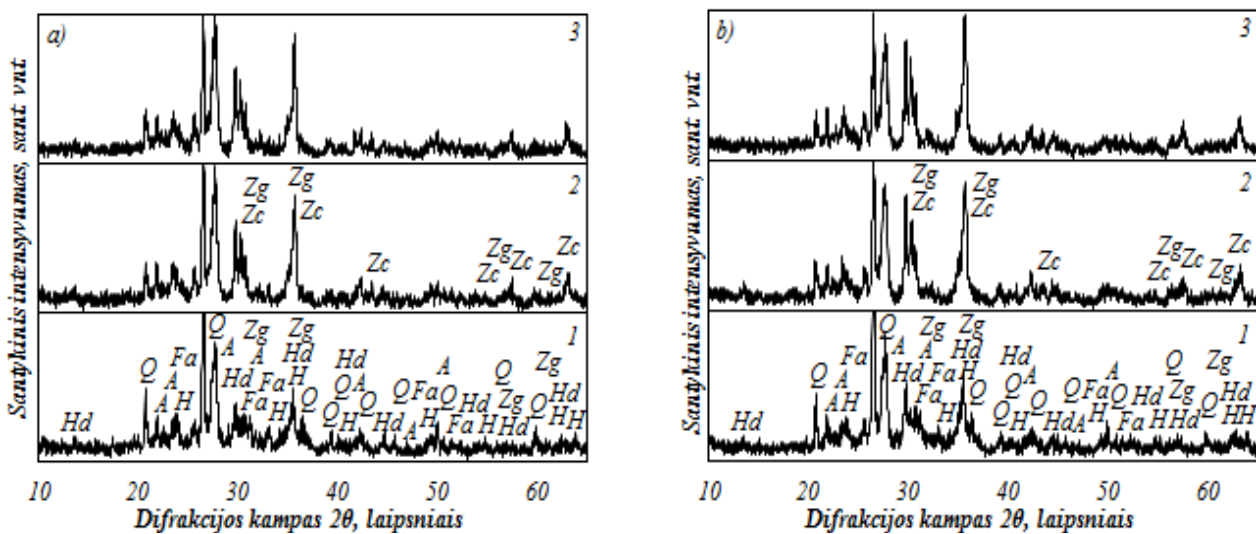
Didėjant bandinių degimo trukmei nuo 1 iki 4 h, molis sukepa šiek tiek geriau. Keraminė šukė su 5 % GPN priedu, degta 4 h 900–1025 °C temperatūrų intervale, susitraukia nuo 2,42 iki 8,60 % daugiau, o su 10 % GPN priedu – 0,48–5,73 % daugiau, nei degta 1 h (2 pav. a). Teigiamą įtaką keraminės šukės sukepimui turi ir degimo temperatūros didinimas. Pavyzdžiui, padidinus ją nuo 900 iki 1050 °C (degimo trukmė 1 h), keraminės šukės tiek su 5 %, tiek su 10 % GPN dumblo miltelių priedu vandens įmirkis sumažėja apie 35 % (2 pav., b). Nustatyta, kad intensyviausiai 1 h degtas molis su GPN dumblo miltelių priedu sukepa 1025–1050 °C temperatūrų intervale: vandens įmirkis sumažėja nuo 22,4–24,22 % (2 pav., b). Keraminės šukės, degtos 4 h, vandens įmirkis, didinant temperatūrą nuo 900 iki 1000 °C ir nuo 1000 iki 1025 °C, mažėja tolygiai (maždaug 12–15 %), degant 1050 °C temperatūroje, bandinys deformuojasi.



2 pav. Girininkų molio keraminės šukės ir šukės su 5 % ir 10 % GPN dumblo miltelių priedu, degtos skirtingose temperatūrose 1 ir 4 h, bendrasis susitraukimas (a) ir vandens įmirktis (b)

Bandinių bendrojo susitraukimo ir vandens įmirkties rezultatus atskleidžia rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatai. Nustatyta, kad didėjant priedo koncentracijai ir degimo temperatūrai keraminės šukės su 5 ir 10 % GPN dumblo miltelių priedu mineralinė sudėtis nuo 1000 °C temperatūros praktiškai nekinta, o kinta tik susidariusiems junginiams būdingų smailių intensyvumas (3 pav., a ir b, 1–3 kr.). Rentgenogramose aiškiai matomos kvarcui  $\text{SiO}_2$  ( $d = 0,425, 0,334, 0,246, 0,182$  nm) būdingos smailės, kurių intensyvumas didėjant degimo temperatūrai mažėja, nes kvarcas aukštesnėse degimo temperatūrose intensyviai dalyvauja molio sukepimo procese, taip pat termiškai stabilių junginių anortito  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  ( $d = 0,318, 0,320, 0,319, 0,404$  nm) bei hedenbergito  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$  ( $d = 0,300, 0,254, 0,252, 0,297$  nm) susidarymo procese (3 pav., a ir b, 1–3 kr.). Kuo mažesnė priedo koncentracija ir aukštesnė degimo

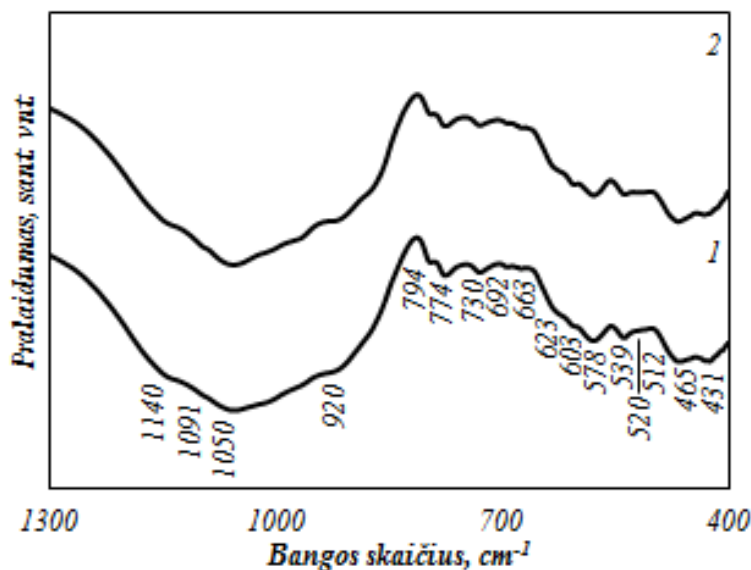
temperatūra, tuo daugiau anortito susidaro, vadinasi, toks molis sukepa geriau. Kaip ir dumblo milteliuose, taip ir keraminėje šukėje, išdegoje 900–1050 °C temperatūrose, susidaro fluorapatitas ir cinko geležies oksidas. Keraminėje šukėje, degoje šioje temperatūroje, susidaro ir nedidelis kiekis hematito  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $d = 0,270, 0,251, 0,169, 0,184$  nm). Tačiau, didėjant degimo temperatūrai ir priedo kiekiui, hematito kiekis mažėja, nes daugiau geležies įsiterpia į  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  struktūrą (3 pav., a ir b, 1–3 kr.). 1000 °C temperatūroje išdegoje šukėje su 5 bei 10 % GPN dumblo miltelių susidaro dar vienas špinelio struktūros oksidas – cinko chromitas  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  ( $d = 0,251, 0,294, 0,147, 0,160$  nm), kurio kiekis, kaip ir  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , didėja didėjant dumblo priedo koncentracijai ir degimo temperatūrai (3 pav., a ir b, 2–3 kr.).



3 pav. Keraminės šukės su 5 % (a) ir 10 % (b) GPN dumblo miltelių priedu, degtos 900 °C (1), 1000 °C (2) ir 1050 °C (3) temperatūrose 1 h, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės. Žymėjimai: Q – kvarcas, A – anortitas, Hd – hedenbergitas, H – hematitas, Fa – fluorapatitas, Zg – cinko geležies oksidas, Zc – cinko chromitas

Atlikus keraminės šukės su 5 ir 10 % GPN dumblo miltelių priedu, degtos 1050 °C temperatūroje, IR analizę, nustatytos absorbcijos juostos Si–O ryšio valentinių svyravimų 800–1200 cm<sup>-1</sup> dažnių srityje: 1050 cm<sup>-1</sup>, 794,

774 cm<sup>-1</sup> (dubletas), ir deformacinių svyravimų srityje: 692 cm<sup>-1</sup> būdingos [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> tetraedrų vidiniams svyravimams ir parodo, kad keraminėje šukėje yra kvarco (4 pav., 1–2 kr.) [19–20].



4 pav. Keraminės šukės su GPN dumblo miltelių priedu, išdegtos 1050 °C temperatūroje 1 h, FT–IR kreivės: 1 – su 5 % dumblo, 2 – su 10 % dumblo

Absorbcinės juostos 730 ir 578 bei 539 cm<sup>-1</sup>, būdingos [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> tetraedrų vidinėms deformacijoms, ir 920 cm<sup>-1</sup> petys simetrinių ir asimetrinių valentinių Si–O svyravimų srityje rodo anortito susidarymą (4 pav., 1–2 kr.). Anortitui būdingi virpesiai intensyvesni šukėje su 5 % GPN priedu ir dar kartą parodo geresnį šio molio sukepimą [21–22]. Hedenbergito susidarymą keraminėje šukėje patvirtina 663 cm<sup>-1</sup> absorbcinė juosta, nes juostos, apibūdinančios simetrinius ir asimetrinius valentinius Si–O ryšių svyravimus 800–1200 cm<sup>-1</sup> dažnių srityje, būdingos daugeliui silikatinių junginių ir šioje IR spektro dalyje nustatyti hedenbergitą sudėtinga (4 pav., 1–2 kr.) [23]. Absorbcinės juostos 539 cm<sup>-1</sup>, 520 cm<sup>-1</sup> ir 465 cm<sup>-1</sup> dažnių srityje būdingos Fe–O virpesiams ir parodo, kad keraminėje šukėje susidaro hematitas ir cinko geležies oksidas (4 pav., 1–2 kr.) [19–20]. Nedidelės absorbcijos juostos ties 512 ir 623 cm<sup>-1</sup> būdingos cinko chromitui [24]. Kaip ir gryname dumblyje esanti absorbcijos juosta 605 cm<sup>-1</sup> dažnių srityje būdinga asimetrinėms [PO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> deformacijoms [11] ir parodo, kad keraminėse šukėse yra fluorapatito.

Įvertinus tyrimų rezultatus galima teigti, kad galvaninio padengimo chromu nuotekų dumbblas gali būti naudojamas kaip priedas statybinių keraminių dirbinių, skirtų vidiniams mūro darbams, gamyboje, nes šukės su šiuo priedu vandens įmirksis didesnis nei 5 % [25]. Tačiau dumblo sudėtyje yra sunkiųjų metalų. Daugelis jų degant keraminei šukei įsiterpia į tam tikrų junginių struktūrą, tačiau bendrai nesutariama dėl chromo stabilizavimo keramikoje [6–7]. Todėl prieš pradėdant naudoti šį dumblą keraminių dirbinių gamyboje būtina įsitikinti, ar chromas yra stabilizuojamas junginių, kurie susidaro degant keraminei šukei, struktūroje. Šiuo tikslu buvo

atlikti chromo jonų išsiplovimo iš keraminės šukės su dumblo miltelių priedu tyrimai. Nustatyta, kad kuo aukštesnė degimo temperatūra ir ilgesnė išlaikymo joje trukmė, tuo mažiau chromo jonų išsiplauna iš keraminės šukės su dumblo priedu (2 lentelė). Atsižvelgiant į chromo jonų koncentracijos filtrate rezultatus, pastebėta, kad chromo jonų koncentracija filtrate iš keraminės šukės su 5 % GPN dumblo miltelių priedu, degtos 1000 °C temperatūroje tiek 1 h (0,18 mg/l), tiek 4 h (0,10 mg/l), neviršija nuotekų tvarkymo reglamente nurodytos didžiausios leidžiamos koncentracijos (DLK) gamtinėje aplinkoje (0,5 mg/l) [25], o degant 4 h neviršija ir ribinės koncentracijos gamtinėje aplinkoje (0,1 mg/l) [26]. Esant 1050 °C degimo temperatūrai, koncentracija filtrate net 3,3 karto mažesnė už ribinę koncentraciją gamtinėje aplinkoje.

Tačiau nustatyta, kad po 4 h degimo 1025 °C temperatūroje chromo koncentracija filtrate iš keraminės šukės su 10 % GPN dumblo miltelių priedu viršija tiek DLK, tiek ribinę koncentraciją. Degant tokius pačius bandinius 1050 °C temperatūroje 1 h, chromo koncentracija filtrate (0,47 mg/l) yra 4,7 karto didesnė už ribinę koncentraciją gamtinėje aplinkoje, bet neviršija nurodytos DLK. Tai, kad mažėja chromo jonų koncentracija, galima paaiškinti netirpauš ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> susidarymu ir jo kiekio didėjimu didėjant degimo temperatūrai (3 pav., a ir b, 2–3 kr.). Apibendrinant chromo jonų išsiplovimo iš keraminės šukės rezultatus, galima teigti, kad statybinės keramikos gaminiai su 5 % galvaninio dumblo priedu gali būti gaminami degant juos 4 h 1000–1050 °C temperatūrų intervale.

2 lentelė. Chromo jonų koncentracija filtrate, mg/l

Degimo temperatūra, °C	Koncentracija, mg/l			
	5 % dumblo (1 h)	5 % dumblo (4 h)	10 % dumblo (1 h)	10 % dumblo (4 h)
900	0,63	0,52	5,48	5,17
1000	0,18	0,10	1,64	1,45
1025	0,12	0,06	1,15	0,56
1050	0,03	–	0,47	–

## Išvados

1. Nustatyta, kad galvaninio padengimo chromu dumblas gali būti naudojamas kaip statybinių keraminių dirbinių priedas. Rekomenduojamas ne didesnis kaip 5 % dumblo priedas, 1050 °C degimo temperatūra ir 4 h degimo trukmė. Naudojant šį degimo režimą, chromo jonų koncentracija filtrate iš keraminės šukės su 5 % galvaninio dumblo miltelių priedu, degtos 4 h 1000–1050 °C temperatūrų intervale, yra mažesnė už 0,1 mg/l ribinę chromo koncentraciją gamtinėje aplinkoje.
2. Galvaninio padengimo chromu dumblo miltelių cheminėje sudėtyje esantis sunkusis metalas Cr (iš dalies) keraminėje šukėje su GPN dumblo miltelių priedu yra stabilizuojamas  $ZnCr_2O_4$  junginio struktūroje. Kuo temperatūra aukštesnė, tuo šio junginio susidaro daugiau.

## Literatūra

1. **Magalhães J. M., Silva J. E., Castro F. P., Labrincha J. A.** Role of the mixing conditions and composition of galvanic sludges on the inertization process in clay-based ceramics // *Journal of Hazardous Materials*. 2004. Vol. 106. N 2–3. P. 169–176. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.11.011>
2. **Magalha J., Silva J.** Physical and chemical characterisation of metal finishing industrial wastes // *Journal of Environmental Management*. 2005. Vol. 75. N 1. P. 157–166. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2004.09.011>
3. **Twidwell L., Dahnke D.** Treatment of metal finishing sludge for detoxification and metal value // *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*. 2001. Vol. 1. N 2. P. 76–88.
4. **Minikauskas A., Denafas G.** Fosfatavimo dumblo imobilizavimo neorganinėse matricose galimybės // *Cheminė technologija*. 2011. Vol. 57. N 1 (2). P. 5–11.
5. **Magalhães J. M., Silva J. E., Castro F. P., Labrincha J. A.** Effect of experimental variables on the inertization of galvanic sludges in clay-based ceramics // *Journal of Hazardous Materials*. 2004. Vol. 106. N 2–3. P. 139–147. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.11.001>
6. **Ferreira J. M. F., Alves H. M., Mendonca A. M.** Inertization of galvanic sludges by its incorporation in ceramic products // *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 1999. Vol. 38. N 2. P. 127–131. <http://dx.doi.org/10.3989/cyv.1999.v38.i2.977>
7. **Karlovic E., Dalmacija B., Tamas Z., Prica M., Ranogajec J.** Preliminary evaluation of galvanic sludge immobilization in clay-based matrix as an environmentally safe process // *Journal of Environmental Science and Health*. 2008. Vol. 43. N 5. P. 528–537. <http://dx.doi.org/10.1080/10934520701796531>
8. **Ducman V., Kopar T.** The influence of different waste additions to clay-product mixtures // *Materials and Technology*. 2007. Vol. 41. N 6. P. 289–293.
9. **Šiaučiūnas R.** Keraminių medžiagų technologija. Kaunas, Technologija, 2001. 174 p.
10. **Valančienė V.** Mineralinės sudėties įtaka keraminės šukės spalvai ir fizikinėms mechaninėms savybėms (Doctor thesis). Kaunas, 2006. 31 p.
11. **Montazeri N., Jahandideh R., Biazar E.** Synthesis of fluorapatite-hydroxyapatite nanoparticles and toxicity investigations // *International Journal of Nanomedicine*. 2011. Vol. 6. P. 197–201.
12. **Berzina-Cimdina L., Borodajenko N.** Research of calcium phosphates using fourier transform infrared spectroscopy // *Infrared Spectroscopy – Materials Science*. 2012. P. 123–148. <http://dx.doi.org/10.5772/36942>
13. **Teleb S., Nassr D., Nour E.** Synthesis and infrared spectra of alkaline earth metal carbonates formed by the reaction of metal salts with urea at high temperature // *Bulletin of Materials Science*. 2004. Vol. 27. P. 483–485. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02707272>
14. **Osman N., Talib I., Hamid H.** Heat treatment and characterization of Yb doped barium cerate prepared via sol-gel method (Rawatan Haba dan Pencirian Barium Serat Terdop Yb yang disediakan Melalui Kaedah Sol-Gel) // *Sains Malaysiana*. 2009. Vol. 38. N 1. P. 103–107.
15. **Williams Q., Knittle E.** Infrared and Raman spectra of  $Ca_5(PO_4)_3F_2$  – fluorapatite at high pressures: compression-induced changes in phosphate site and davydov splittings // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1996. Vol. 57. N 4. P. 417–422. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(95\)00285-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(95)00285-3)
16. **Wang Z., Zhang H., Zhang L.** Low-temperature synthesis of ZnO nanoparticles by solid-state pyrolytic reaction // *Nanotechnology*. 2003. Vol. 14. P. 11–15. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/14/1/303>
17. **Ghosh S.** Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles by Sol-Gel Process (Doctor thesis). Rourkela, 2012. 31 p.
18. **Melo V., Lameirasa F., Tolentino E.** Conversion of sandy tailing from banded iron formation exploitation into glass-ceramic materials // *Materials Research*. 2012. Vol. 15. N 1. P. 15–20. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392011005000098>
19. **Ravisankara R., Kirubab S., Naseerutheenc A., Chandrasekarand A., Maheswaran C.** Estimation of firing temperature of some ancient potteries of Tamilnadu, India by FT-IR spectroscopic technique // *Der Chemica Sinica*. 2011. Vol. 2. N 1. P. 157–163.
20. **Viruthagiri G., Ponnarasi K., Gandhimathi G., Rajamannan B.** Evaluation of dried marine sludge-based ceramic tiles by using spectroscopy techniques //

Advances in Applied Science Research. 2011. Vol. 2. N 4. P. 251–258.

21. **Benedetto G.E., Laviano R., Sabbatini L., Zambonin P. G.** Infrared spectroscopy in the mineralogical characterization of ancient pottery // *Journal of Cultural Heritage*. 2002. N 2. P. 177–186.  
[http://dx.doi.org/10.1016/S1296-2074\(02\)01178-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1296-2074(02)01178-0)
22. **Ojima J.** Determining of crystalline silica in respirable dust samples by infrared spectrophotometry in the presence of interferences // *Journal of Occupation Health*. 2003. Vol. 45. P. 94–103.  
<http://dx.doi.org/10.1539/joh.45.94>
23. **Buzatu A., Buzgarn N.** The Raman study of single-chain silicates // *Al. I. Cuza – Seria Geologie*. 2010. Vol. 1. P. 107–125.
24. **Elizario S.A.** Pigmentos de Estrutura Espinélio à Base de Cromo Trivalent (Doctor thesis). João Pessoa, 2007. 50 p.
25. **J. Malaiškienė, R. Žurauskienė, O. Kizinievič.** Efektyvi statybinė keramika: mokomoji knyga. Vilnius, Technika, 2012. 246 p.  
<http://dx.doi.org/10.3846/1429-S>
26. **Valstybės žinios.** Prioritetinių pavojingų medžiagų didžiausia leidžiama koncentracija (DLK) nuotekose ir aplinkos kokybės standartai (AKS). 2006-05-25. Nr. 59–2103. 1 priedas.

J. Pileckaitė, V. Valančienė, A. Minikauskas, G. Denafas

## INFLUENCE OF CHROMIUM ELECTROPLATING WASTEWATER SLUDGE ADDITIVE ON THE PROPERTIES OF CLAY BODY

### Summary

This study focuses on estimating the possibility to use chromium electroplating wastewater sludge (GPN) as an additive to ceramic products. The influence of electroplating sludge addition on the properties of clay body from easily fusible clay was investigated. It was determined that clay sintering with a 5 % GPN sludge additive fired at 900–1025 °C was similar to that of the Girininkai clay. The total shrinkage of this ceramic body, depending on a sample firing temperature and time, is by 1.49–8.72 % less than that of clay body without additives. Water absorption is higher by 0.28–6.63 % than that of the Girininkai clay ceramic body. With increasing the additive concentration, the sintering of clay is getting worse. After firing at 1050 °C for 1 h, a ceramic body with the 10 % GP addition absorbs by 16.30 % more water than the Girininkai clay body does. Chromium ion concentration in the leachate from a ceramic body with 5 % the sludge additive fired at 1000–1050 °C for 4 h is less than the concentration limit to the natural environment. According to the results of clay body sintering and the chromium concentration in the leachate from this ceramic body, galvanic electroplating sludge could be used as an additive to building ceramic manufacturing.

**Keywords:** electroplating sludge, ceramic clay body, sintering, water absorption, shrinkage.