

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ПРОЧНОСТЬ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

ВПЛИВ ДОБАВОК ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД НА ФАЗОВИЙ СКЛАД І МІЦНІСТЬ КЕРАМІЧНИХ ВИРОБІВ.

EFFECT OF THE ADDITION OF SEWAGE SLUDGE ON THE PHASE COMPOSITION AND STRENGTH OF CERAMICS.

Приходько А. П., Шпирько Н. В., Сторчай Н. С. (Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры), **Зорина О. А.** (Луганский национальный аграрный университет), **Погостнов А. П.** (Луганский государственный институт жилищно-коммунального хозяйства и строительства), **Гришко А. Н., Богданов Р. В.** (Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры)

Приходько А. П., Шпирько Н. В., Сторчай Н. С.(Придніпровська державна академія будівництва та архітектури), **Зоріна О. А.** (Луганський національний аграрний університет), **Погостнов А. П.** (Луганський державний інститут житлово-комунального господарства і будівництва), **Гришко А. М., Богданов Р. В.** (Придніпровська державна академія будівництва та архітектури)

Prikhodko A. P., Shpirko N. V., Storchay N. S. (Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture), **Zorina O. A.** (Lugansk National Agrarian University), **Pogostnov A. P.** (Lugansk State Institute of Housing and Construction), **Grishko A. N., Bogdanov R. V.** (Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture)

Освещены вопросы снижения максимальной температуры обжига на 100...150°C керамических стеновых изделий и повышения прочности путем введения в керамические массы органоминеральных осадков сточных вод, содержащих поверхностно-активные вещества и легкоплавкие соединения.

Висвітлено питання зниження максимальної температури випалу на 100...150°C керамічних стінових виробів і підвищення міцності шляхом введення в керамічні маси органомінеральних осадів стічних вод, що містять поверхнево-активні речовини та легкоплавкі з'єднання.

The questions of reducing the maximum firing temperature of 100...150°C ceramic wall products and increase strength by introducing a ceramic mass of organic sludge containing surfactants and low-melting compounds.

Ключевые слова:

Осадки сточных вод, керамические изделия, температура обжига, фазовый состав, легкоплавкие соединения.

Осадки стічних вод, керамічні вироби, температура випалу, фазовий склад, легкоплавкі з'єднання.

Sewage sludge, pottery, baking temperature, phase composition, low-melting compounds.

Введение. Снижение материалоемкости и энергозатрат в производстве керамических стеновых изделий, при обеспечении их качества, способствует увеличению конкурентоспособности в этой продукции. С этой целью в природное глинистое сырье вводится топливосодержащий компонент, например, отходы углеобогащения позволяющие экономить до 70% топлива при обжиге изделий [10]. Недостатком такого сырья является высокая температура обжига изделий (970°C...1050°C).

Актуальность. В тоже время в городах Украины на очистных сооружениях и в хранилищах скопилось большое количество органоминеральных отходов (около 50 млн. т) – осадков сточных вод (ОСВ), характеризующихся удельной теплотой сгорания до 15400 кДж/кг.

ОСВ содержат поверхностно-активные вещества, легкоплавкие соединения и электролиты.

Поэтому ОСВ можно рассматривать как топливосодержащую добавку, пластификатор керамической массы и, корректирующую добавку, снижающую температуру обжига изделий.

Анализ публикаций. Использование ОСВ в сельском хозяйстве как удобрения для внесения в почву запрещено [3], ввиду содержащихся в них болезнетворных бактерий, а в дорожном строительстве и др. безобжиговых материалах – нецелесообразно, т.к. топливосодержащая и порообразующая часть остается неиспользованной.

Способ утилизации ОСВ сжиганием, практикуемый в странах Западной Европы нецелесообразен, так как при сжигании отходов [4, 5] частицы менее 1,0мкм не улавливаются фильтрами и тяжелые металлы и их соединения (Pb, Cd, Ni, Ps, Cr и др.) выносятся в окружающую среду, что представляет серьёзную угрозу для здоровья людей и животных.

В предлагаемых нами обжиговых технологиях решаются вопросы нейтрализации болезнетворных бактерий, а также связывание тяжелых металлов в нерастворимые соединения при спекании и их депонировании в керамическом черепке [7, 9, 14].

Анализ последних работ [6, 8, 12, 13] показывает, что в них не достаточно исследованы вопросы влияния добавок ОСВ на фазовый состав и улучшение структуры, а также снижение максимальной температуры обжига керамического кирпича.

Цель и задачи исследований. Обоснование получения керамических изделий с повышенными показателями прочности и снижением температуры их обжига путем модификации сырьевой смеси органоминеральными добавками осадков сточных вод, содержащих легкоплавкие вещества, электролиты, поверхностно-активные вещества.

Методы исследований. В исследованиях сырья и керамических образцов применялся комплекс физико-химических методов анализа (рентгено-фазовый, дифференциально-термический (ДТА), электронно-микроскопический и химический анализы).

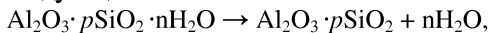
При определении показателей физико-механических свойств керамических образцов применялись стандартные методы испытаний.

Сырьё и материалы. В исследованиях использованы глина, отходы углеобогащения (ОУ), осадки сточных вод (ОСВ) г. Луганска. Минералогический состав глины представлен глинистыми минералами каолиновой группы, кварцем, кальцитом, альбитом; отходы углеобогащения – глинистыми минералами, каолиновой группы, кварцем, кальцитом, глауконитом, микроклином; осадки сточных вод – кварцем, кальцитом, магнетитом, пиритом. ОСВ идентичны по химическому составу глинам и ОУ. Они представляет собой дисперсный материал, высушенный порошок и отобранный с иловых площадок «Горводоканала» г.Луганска следующего среднего химического состава %: SiO₂ – 26,6; Al₂O₃ – 9,45; Fe₂O₃ – 6,56; P₂O₅ – 3,44; TiO₂ – 0,23; CaO+MgO – 15,4; NaO и K₂O – 3,2; SO₃ – 3,22; содержание органики – 33,40.

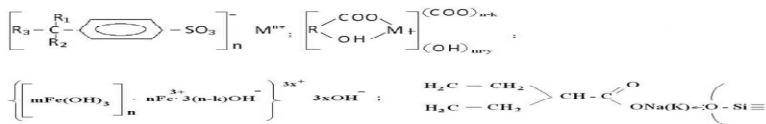
Результаты исследований. При определении влияния ОСВ на структуру и температуру обжига проводили термографические исследования сырьевых масс из чистых глины и ОУ, а также с добавками ОСВ.

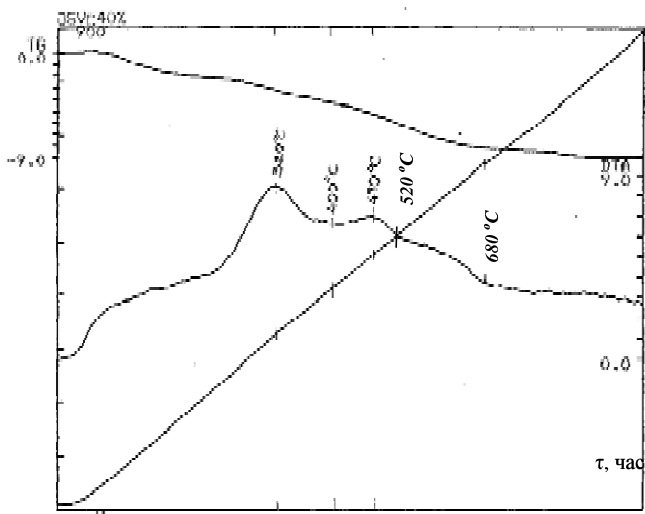
В интервале температур 500-700°С происходит дегидратация глинистых минералов определенная по незначительным эндоэффектам при 520°С и 680°С на кривых ДТА сырьевых смесей (рис. 1).

В процессе дегидратации глинистые минералы разлагаются с выделением гидратной воды по следующей схеме:

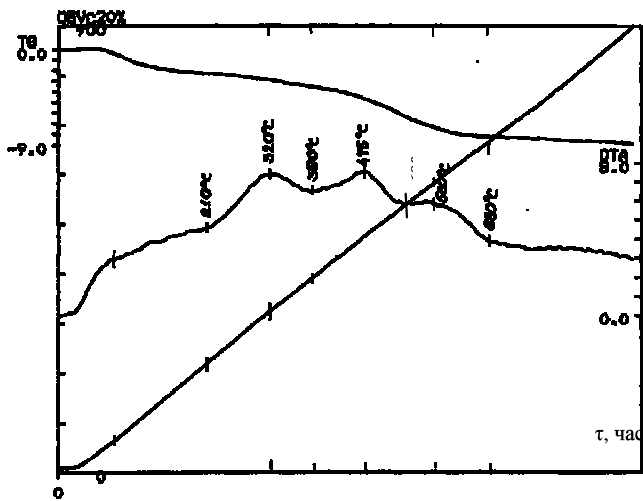


В интервале температур 400-700°С происходит выгорание органической части ОСВ, в том числе, наиболее характерных летучих комплексов и соединений металлов.





а)



б)

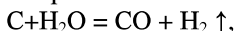
Рис. 1. Термограммы сырьевой смеси включающие:
а) 70% глины и 30% ОСВ,
б) 70 ОУ и 30% ОСВ

После выгорания органической части, приведенных летучих комплексов образуются высокодисперсные локальные неорганические соединения типов $M^{n+}SO_4^{2-}$, $M^{n+}CO_3$, $M^{n+}O^-$, адсорбирующиеся на поверхности частиц кварца и дегидратированных глинистых частиц. Металлы M^{n+} - в приведенных соединениях представлены в основном Fe^{3+} , Na^+ , K^+ и значительно в меньшем количестве [7] цинком (Zn^{2+}), хромом (Cr^{3+}), никелем (Ni), кадмием (Cd) и др.

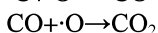
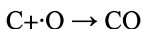
На процессы, протекающие при обжиге, большое влияние оказывает газовая среда в печи, которая может быть окислительной, нейтральной или восстановительной.

В интервале температур 400-700°C для интенсивного выгорания органических веществ, присутствующих в сырьевых смесях, содержание кислорода должно составлять в пределах 8-11% [10].

При температурах выше 500°C, выделяющаяся при дегидратации глинистых минералов вода, способствует окислению углерода, образующегося после выгорания органической части ОСВ и ОУ по реакции:



Кроме того с повышением температуры углерод окисляется кислородом присутствующим в газовой среде по схемам:



В результате реализации приведенных схем восстановительная среда при обжиге материала с повышением температуры увеличивается.

В восстановительной среде высокодисперсные локально адсорбированные на поверхности частиц кварца и дегидратированных глинистых частицах $M^{n+}SO_4^{2-}$, $M^{n+}CO_3$, $M^{n+}O^-$, восстанавливаются до сернистых соединений или оксидов низшей валентности.

В результате восстановления вышеприведенных высокодисперсных локально адсорбированных соединений на поверхности частиц кварца и дегидратированных глинистых частицах, образуются высокодисперсные локальные флюсы, температура плавления которых на поверхности ниже, чем в объеме.

В результате этого в изделиях из сырьевых смесей, содержащих ОСВ, на поверхностях частиц кварца и дегидратированных глинистых частицах появляются локальные островки расплава, выполняющего роль флюсов. Эти локальные островки расплава растворяют поверхности частиц кварца, и дегидратированных глинистых частиц и взаимодействуют с ними при более низких температурах, чем это происходит в изделиях только из глины или ОУ. При взаимодействии в жидких фазах флюсов с минералами частиц, находящимися в поверхностных слоях образуются новые соединения, в том числе и с тяжелыми металлами, которые благодаря своей энергии поверхностного натяжения, сближая, уплотняя и объединяя частицы формируют керамический черепок. На процесс формирования керамического

черепка влияют химический и гранулометрический состав сырья, соотношения компонентов в массе, а также температурно-газовый режим. Температурный режим должен быть таким, чтобы реакции дегидратации, окисления и восстановления отдельных компонентов сырья не налагались бы на реакции образования легкоплавких эвтектик.

Исходя из предыдущих исследований оптимальное количество ОСВ во всех сырьевых смесях составляло 30% [9].

При нагреве проб из приведенных сырьевых смесей до 200^oC выделяется незначительное количество гигроскопической воды, которое на термограммах характеризуется небольшим эндозффектом. Однако выделение тепловой энергии в результате конденсационных процессов, протекающих между частицами в сырьевых смесях, в интервале температур 50-210^oC в большем количестве, чем затрачиваемая энергия на испарение гигроскопической воды перекрывает вышеприведенный эндозффект экзозффектом (рис. 1).

При нагреве сырьевых смесей в интервале температур 210-680^oC происходят процессы окисления органических и неорганических соединений сырьевых смесей, характеризующиеся широким экзозффектом в этом интервале температур. При этом на общий широкий экзозффект накладывается экзозффекты характерные для окисления железа.

Так экзозффект с максимумом при 320^oC характерный для смесей содержащих ОСВ свидетельствует о том, что в сырьевую смесь вносится железо в двухвалентном состоянии.

Экзозффекты характерные для сырьевых смесей содержащих глину или отходы углеобогащения и ОСВ с максимумами при 320, 470, 580^oC свидетельствуют о содержании железа, как в двух- так и в трёхвалентном состоянии в виде магнетита (экзозффекты при 320 и 580^oC).

Для определения влияния температуры обжига на прочность материалов из сырьевых смесей, включающих глину, глину и ОСВ, ОУ и ОСВ проводили исследования прочности образцов материала в виде кубов с размером ребра 5 см, изготовленных из приведенных смесей и обожженных при различных температурах в интервале 600-1100^oC.

В результате проведенных исследований установлено, что практически одинаковая прочность образцов из глины и ОСВ достигается в процессе обжига при 840-850^oC, а только из глины при 950^oC. Также практически одинаковая прочность образцов из ОУ и ОСВ, достигается при 850-880^oC, а образцов только из ОУ при 1000^oC (рис. 2). При этом прочность образцов из ОУ и ОСВ, на 25% выше, чем материала из глины и ОСВ. Поэтому использование сырьевой смеси из ОУ и ОСВ более целесообразно, чем из глины и ОСВ в производстве эффективных стеновых изделий. С целью определения минералогических составов образцов с добавкой 30% ОСВ, формирующихся в процессе их обжига при 850^oC был проведен рентгенофазовый анализ, результаты которого представлены на рис. 3, 4.

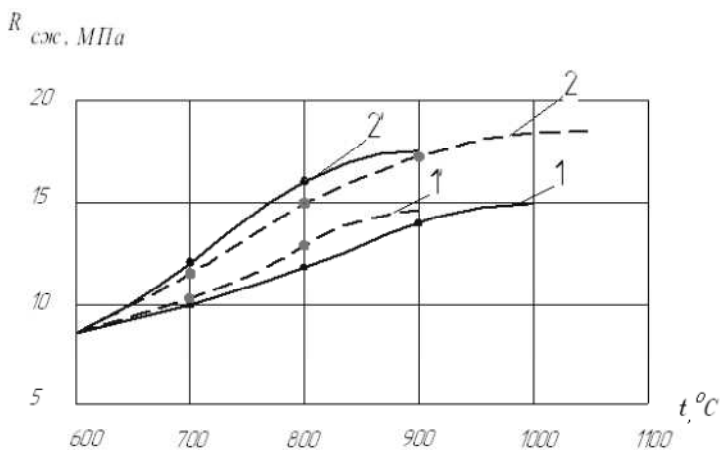


Рис. 2. Прочность материала в зависимости от температуры обжига:

- 1 – из глины, 1' – из 70% глины и 30% ОСВ;
 2 – из ОУ; 2' – из 70% ОУ и 30% ОСВ

Результаты исследований свидетельствуют о том, что в образцах, изготовленных с использованием ОСВ как на сырьевой смеси из глины, так и из ОУ, присутствуют соединения в виде силикатов натрия, полученные в результате взаимодействия флюсов с частицами кварца в жидкой фазе, а также незначительное количество стеклофазы представленное галло в интервале углов 2Θ (16-37)°. В то же время дифракционные максимумы характерные для силикатов натрия отсутствуют на дифрактограммах глины и ОУ без ОСВ.

Исследования микроструктуры материалов полученных в результате обжига при температуре 850°С из глины и ОСВ, ОУ и ОСВ на растровом электронном микроскопе представлены на рис. 5, 6.

Представленные на этих рисунках микроструктуры керамического черепка полученных в результате обжига при 850...880°С свидетельствуют о том, что введение в сырьевые смеси из глины или ОУ модифицирующей добавки ОСВ, содержащей поверхностно-активные вещества и летучие соединения металлов приводит к формированию дискретных новообразований, объединяющих минеральные частицы в монолит.

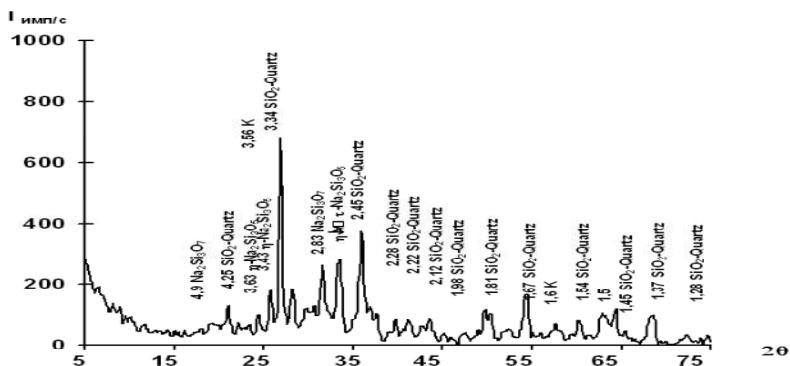


Рис. 3 Дифрактограмма образцов обожженных при температуре 850 °С из глины и ОСВ

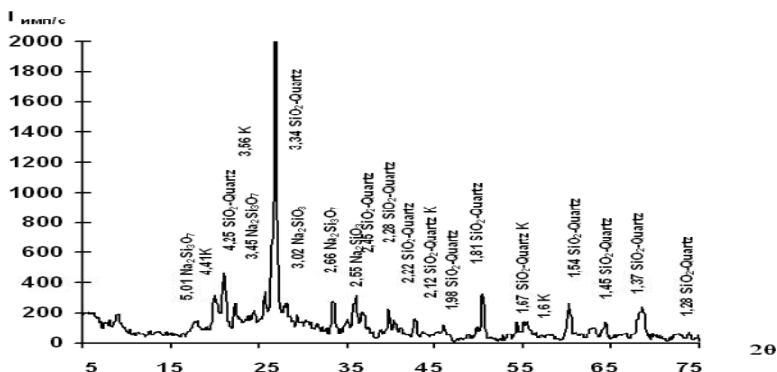
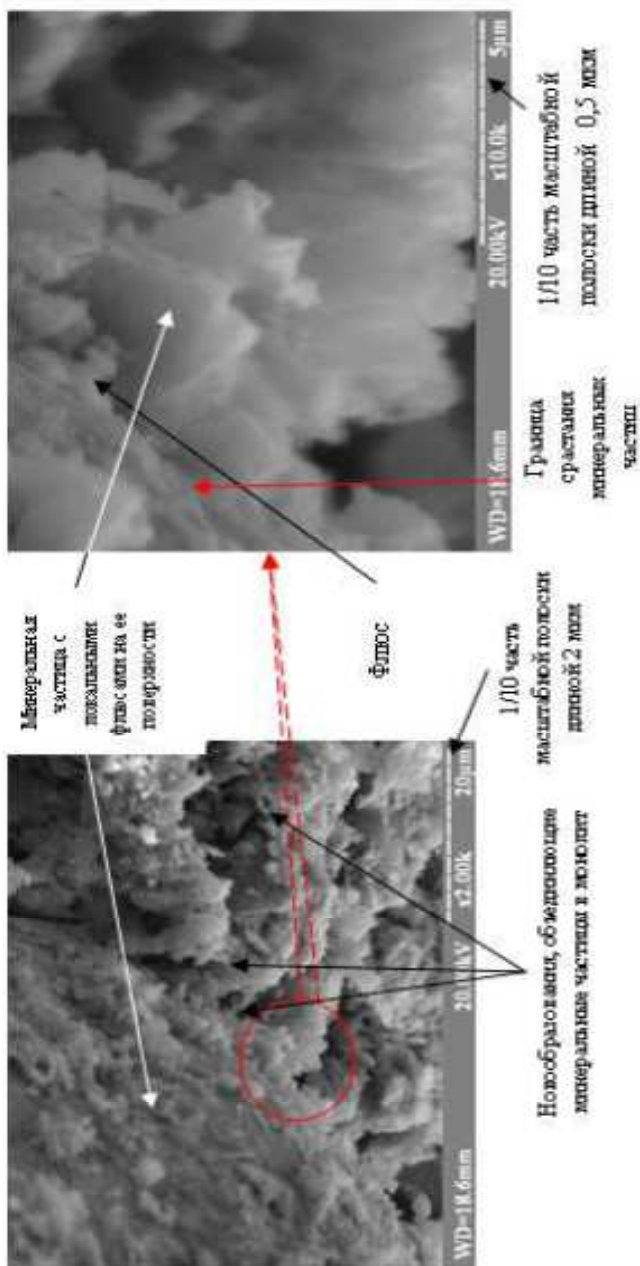
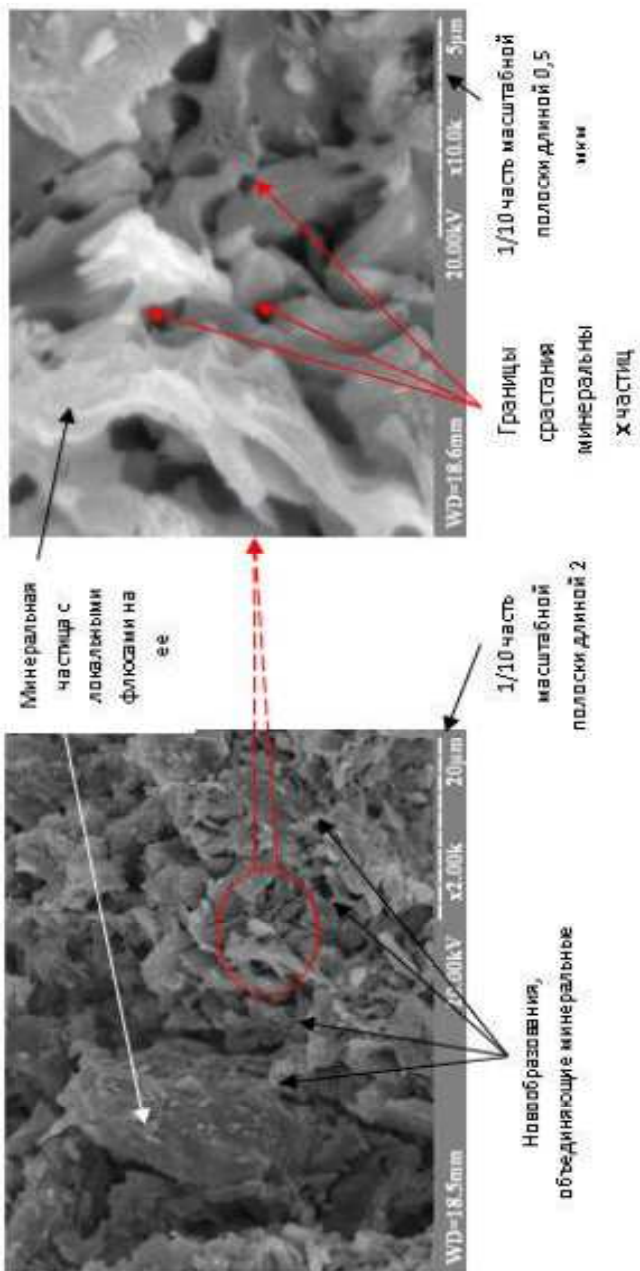


Рис. 4 Дифрактограмма образцов обожженных при температуре 850 °С из ОУ и ОСВ

Выводы. Экспериментально установлено, что введение 30% добавки ОСВ в керамическую глинистую смесь снижает максимальную температуру обжига с 950°С до 830...850°С при прочности материала 14,8МПа, в керамическую смесь из отходов углеобогащения с 1000°С до 850...880°С при прочности образцов 17,5МПа.

Снижение температуры обжига сырьевой смеси содержащей ОСВ достигается за счет образования при нагреве ПАВ и летучих соединений. При этом неорганическая часть последних в восстановительной среде, переходит в высокодисперсные локальные флюсы, адсорбирующиеся на поверхности минеральных частиц, температура плавления которых на поверхности минеральных частиц значительно ниже, чем в их объеме.





В результате этого на поверхности минеральных частиц появляются локальные островки флюсующего расплава, который растворяя поверхность частиц и взаимодействуя с ее компонентами, образует новые соединения. Эти соединения объединяют минеральные частицы в монолит, а в последующем формируют керамический черепок при температурах на 100-150°C ниже, чем в материалах только из глины или ОУ.

В результате проведенных исследований и теплотехнических расчетов также установлено, что топливоёмкость процесса обжига керамических изделий может быть снижена на 50...80% при получении изделий высокого качества.

1. Августиник А.И. Керамика /Августиник А.И. – Л.: Стройиздат, – 1975. – 592 с.
2. Будников П.П. Химия и технология строительных материалов и керамики /П.П. Будников – М.: Издат-во лит-ры по строительству, – 1966. – 607с.
3. Закон України „Про відходи” // Вісник Верховної Ради. – 1998. – № 187/98 – С. 3–4.
4. Паёнок Т. Законодательство Европейского союза в области утилизации осадков / Т. Паёнок //Водоснабжение и сантехника. – 2003. – №1. – С.37–41.
5. Данута Круль Анализ процессов иммобилизации металлов в твердых продуктах сжигания отходов / Данута Круль, Януш Вандрам. // Известия Академии Промышленной экологии. – 1985. – № 3. – С. 81–85.
6. Дрозд Г.Я. О возможности переработки осадков сточных вод в строительные материалы / Г.Я. Дрозд, В.И. Братчун, Т.Ф. Литвинов // Водоснабжение и сантехника. – 1992. – № 4. – С. 8–9.
7. Зорина О.А. Обоснование экологической безопасности утилизации осадков канализационных сточных вод в керамических стеновых изделиях. / О.А. Зорина, Н.С. Сторчай // Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб.науч. трудов. Вып. №60. – Дн-вск., ПГАСА, 2011. – С.171-176.
8. Коренькова Е.А. Научно-практические основы применения осадков сточных вод в керамических изделиях. дисс....кандидата техн.. наук. 05.23.05 / Коренькова Елена Анатольевна. – Самара, 2006. – 189с.
9. Сторчай Н.С. Пористая стеновая керамика с добавкой осадков сточных вод полифункционального действия / Н.С. Сторчай, О.А. Зорина //Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. науч. трудов. Вып. 58. – Дн-вск., ПГАСА, 2011. – С.666-673.
10. Швайка Д.И. Энергосберегающие технологии производства стеновой керамики. / Д.И. Швайка, А.П. Виговская, О.Ф. Шкарлинский. – К.: «Будівельник», 1987. – 115с.
11. Туровский Н.С., Обработка осадков сточных вод / Туровский Н.С. – М.: Стройиздат, 1988. – 256с.
12. Евилевич А.З. Утилизация осадков сточных вод. / А.З. Евилевич, М.А. Евилевич. – Л.: Стройиздат, 1988. – 167 с.
13. Кучерова Э.А. Утилизация осадков сточных вод машиностроительных предприятий в производстве строительной керамики / Э.А. Кучерова, А.Ю. Падичев, С.В.Федорова// Очистка производства сточных вод и утилизация осадков машиностроительной промышленности. – М.: 1968.
14. Пат.2176224. Российская федерация, МПК С 04 В 33/10. Керамическая масса для изготовления стеновых изделий, преимущественно кирпича керамического / А.В. Корнилов [и др.]; опубл. 27.11.2001.
15. Andriychuk N. Utilization of sewage during the production of wall wares / N. Andriychuk, A. Pogostnov, J. Ivaschenko, N. Storchay, O. Zorina // 52nd international scientific conference of Riga technical university. X.7.2011, Riga, C.19-20.