

ПОРИСТАЯ СТЕНОВАЯ КЕРАМИКА С ДОБАВКОЙ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ

*к.т.н., Сторчай Н.С., **асс., Зорина О.А.

*ГВУЗ «Приднепровская государственная академия
строительства и архитектуры»

**Луганский национальный аграрный университет

Пористая керамика, осадки сточных вод, отходы углеобогащения

Постановка проблемы

В производстве стеновых материалов доля энергозатрат составляет более 25%, снижение которых является важным условием конкурентноспособности керамических изделий на внутреннем и на мировом рынке.

Уменьшение теплопотерь и энергозатрат при изготовлении стеновых материалов достигается путем создания пористой керамики способом выгорания органических веществ, содержащих, например, в отходах углеобогащения (ОУ) и городских осадках сточных вод (ОСВ).

ОСВ на территории Украины накоплено более 50 млн.т по сухому веществу, а ежегодный выход отходов углеобогащения составляет более 73 млн.т. Следует отметить, также что в директивах ЕС (№86/278 ЕЕС по охране окружающей среды) единственно возможным способом переработки осадков остается термическая утилизация [1]. Поэтому направление исследований по использованию ОСВ, как порообразующей и топливосодержащей добавки в керамических материалах, является актуальным.

Анализ последних исследований и публикаций

ОСВ образуются из бытовых и промышленных стоков. После очистки на песколовках и жирословках ОСВ проходят осаждение и обеззараживание и хранятся открыто на иловых площадках.

В ОСВ содержатся моющие гидрофобные вещества, и хлористые соли, и минеральные и органические вещества, поэтому ОСВ – органико-минеральная добавка обладает полифункциональным действием [4, 5, 6], введение которой в керамическую массу позволит:

- создать внутренний источник тепла, из-за чего происходит равномерный прогрев изделий и в результате снижается температура спекания;
- обеспечить поризацию изделий;
- снизить адгезию и пластическую вязкость [2].

Органо-минеральная добавка ОСВ относится к группе легкоплавких материалов с низкой температурой плавления. Она содержит карбонаты, силикаты натрия, калия и кальция, и оксиды железа, алюмосиликаты натрия и калия – легкоплавкие вещества. Совместно с щелочеземельными металлами и алюмосиликатами они образуют расплав во время обжига, способствуя спеканию массы при понижении температуры на 80...120°C [3].

Авторами [2] установлено, что обжиг керамики содержащей значительное количество Fe_2O_3 , в восстановительной атмосфере позволяет снизить тем-

пературу обжига на 50...100°С по сравнению с обжигом в окислительной среде.

Добавки таких минерализаторов как фториды, хлориды и карбонаты натрия и калия – повышают прочность керамического черепка и снижают температуру спекания [6, 7].

Формулировка целей и задачи исследований

Создание обыкновенной, условно-эффективной и эффективной пористой керамики с добавкой ОСВ полифункционального действия с возможным понижением температуры спекания.

1. Изучить сырьё и материалы, ОСВ, ОУ, глины (химико-минералогический гранулометрический составы).
2. Установить функциональные зависимости физико-механических свойств керамики от содержания ОСВ.
3. Установить составы керамических масс для обыкновенного, условно-эффективного и эффективного кирпича марок 75...125.

Результаты исследований

В исследованиях применяли отходы углеобогащения Луганской обогатительной фабрики и глину Луганского карьера. В качестве добавки применяли сброженные осадки сточных вод станций биологической очистки (СБО).

Таблица 1

Гранулометрический состав применяемого сырья

Размер, фракций, мм	Частные остатки на ситах, %			
	ОСВ станций		отходы ЦОФ Луганской обогатительной фабрики	глина Луганского карьера
	Вергунской СБО	Октябрьской СБО		
более 1,25	5,6...13,5	4,7...14,2	2,1	3,6
1,25...0,63	2,2...7,3	1,4...6,7	5,0...6,2	4,7...6,1
0,63...0,315	22,0...43,3	24,5...41,4	2,3...3,1	7,4...8,0
0,315...0,160	6,2...8,4	4,7...6,1	35,0...45,4	36,0...47,5
менее 0,160	остальное	остальное	остальное	остальное

Гранулометрический состав после помола глины Луганского карьера, ОСВ отходов гравитационного углеобогащения в шахтной мельнице характеризуется содержанием фракций, мас., % табл. 1. Обезвреженные осадки городских сточных вод очистных сооружений, отобранные с иловых площадок, (после длительного хранения), представляют собой частично обезвоженную рыхлую массу (с $\omega=30...50\%$) в виде ила, который легко распадается в порошок.

Результаты исследований химического состава применяемого сырья представлены в табл. 2.

Как следует из результатов табл.2. осадки сточных вод по химическому составу близки к традиционно используемым глинам для строительной керамики. Обращает на себя внимание повышенное содержание в ОСВ Fe_2O_3 , что положительно может сказаться на процессе обжига и температуре спекания керамических изделий.

Таблица 2

Химический состав сырьевых материалов

Виды сырья	Оксиды металлов % по массе								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O+ Na ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅
отходы углеобогащения	52,9	21,3	11,4	0,93	3,32	1,99	3,3	2,73	1,1
ОСВ	35,1	9,79	16,0	0,43	16,5	2,72	1,82	4,2	6,3
глина Луганская	54,0	18,4	11,5	0,64	6,30	2,60	1,60	1,20	0,20

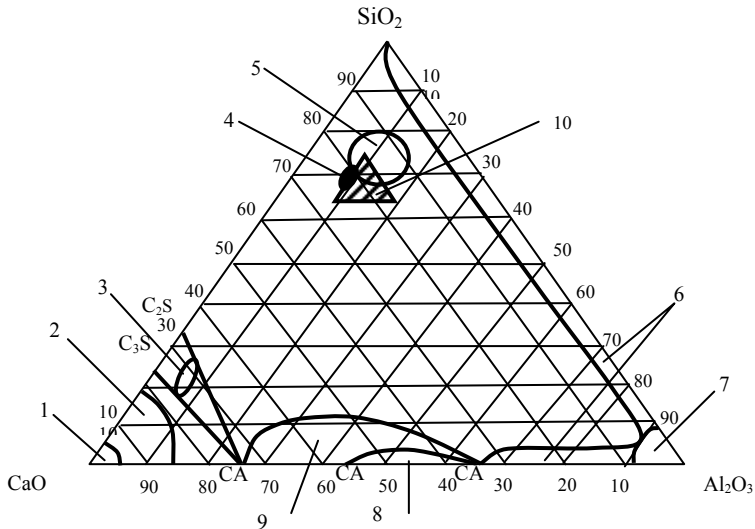


Рис. 1. Области основных строительных материалов и осадков сточных вод на диаграмме SiO₂ – Al₂O₃ – CaO

- 1 – воздушная известь; 2 – гидравлическая известь;
- 3 – портландцемент; 4 – керамзит; 5 – керамический кирпич;
- 6 – огнеупорные заполнители; 7 – огнеупорные порошки;
- 8 – высокоглиноземистый порошок;
- 9 – высокоглиноземистый цемент; 10 – область осадков сточных вод

Рассматривая возможную область применения ОСВ, рис. 1. для изготовления различных материалов на диаграмме в системе $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$, следует отметить, что по химическому составу они совпадают с областью применения составов для керамзита (4) и керамического кирпича (5).

Органическая часть средней пробы ОСВ включает: серу общую S^d – 1,31%, углерод общий C_t^d – 11,8% и водород H_t^d – 1,18%. Зольность ОСВ составляет – 76,1%.

Органическая часть отходов углеобогащения Луганской ЦОФ состоит из серы S^d – 3,2%, углерода C_t^d – 8,9%, водорода H_t^d – 2,2%. Зольность равна A^d – 81,8%.

Отходы углеобогащения соответствуют требованиям ТУ Украины 5023-92 «Сырьё органо-минеральное из отходов угледобычи и углеобогащения для керамических изделий».

Таблица 3

Влияние добавок ОСВ на свойства керамического черепка

№ партии образцов	Содержание добавки ОСВ, %	Средняя плотность, ρ_m , кг/м ³	Теплопроводность, λ , Вт/м·К	Предел прочности при сжатии, $R_{сж}$, МПа	Пористость, Π_0 , %
а) Образцы на глине					
1	10	2000	0,95	12,50	20,0
2	20	1820	0,86	11,40	27,2
4	40	1610	0,79	8,76	31,6
6	60	1500	0,67	6,24	40,0
8	80	1280	0,58	3,80	49,0
б) Образцы на отходах углеобогащения					
1	10	1630	0,76	17,00	34,0
2	20	1550	0,68	15,00	38,0
4	40	1350	0,62	11,20	44,4
6	60	1250	0,60	8,80	48,5
8	80	1160	0,55	5,00	54,8

В экспериментах при определении влияния органо-минеральной добавки ОСВ в двухкомпонентных керамических массах на среднюю плотность ρ_m , кг/м³, предел прочности при сжатии $R_{сж}$, МПа, пористость Π_0 , % и теплопроводность, λ , Вт/м·К на образцах размерами 5x5x5см, изготовленных из отходов углеобогащения и местных глин. Количество ОСВ варьировали в пределах от 10 до 80%. Образцы обжигали по режиму 1,5+2+3 часа, при температуре 800...850°С.

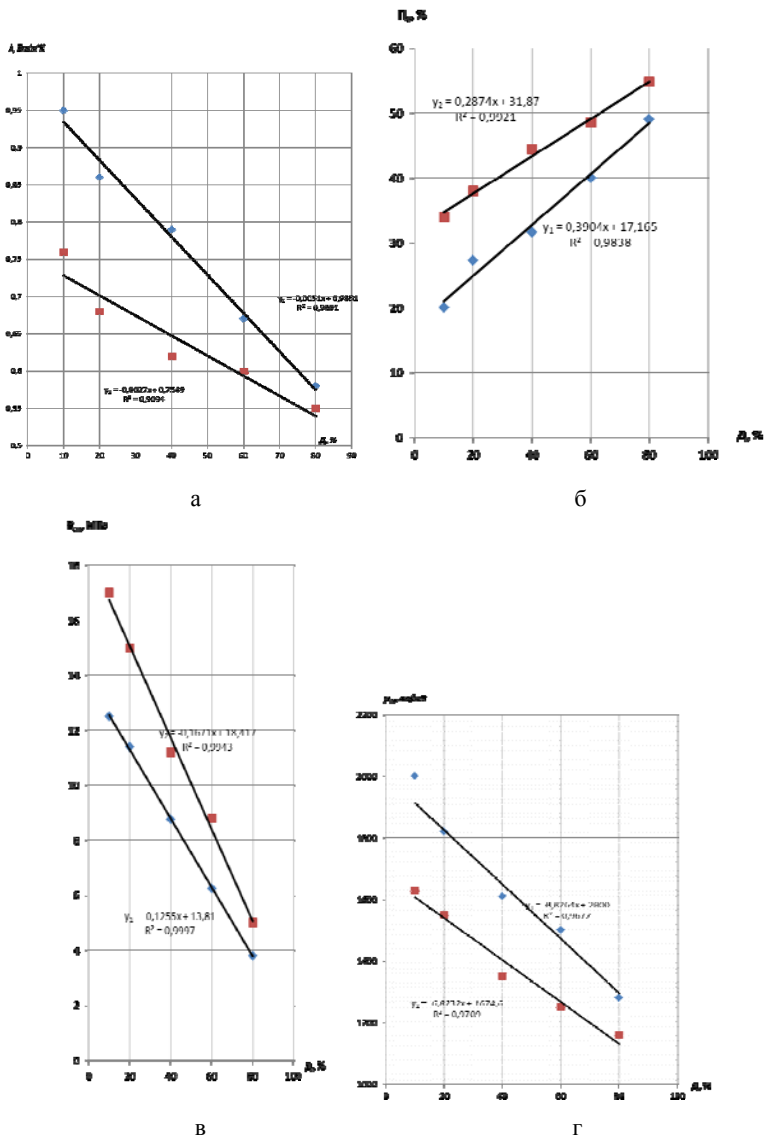


Рис.2. Влияние добавки ОСВ на: а) теплопроводность (λ , Вт/м·К), б) пористость (Π_0 , %), в) предел прочности при сжатии керамического черепка ($R_{сж}$, МПа) и г) на среднюю плотность (ρ , кг/м³). Составы: нижний – глина с добавкой ОСВ (%); верхний – отходы углеобогащения с добавкой ОСВ (%)

Анализ результатов исследований показал следующее:

- введение полифункциональной добавки ОСВ в керамическую массу возможно как на глине, так и на ОУ от 10 до 80% без нарушения сплошности массы при формировании образцов;
- общая пористость керамического черепка достигла 49...55% и увеличилась в 3 раза по сравнению с глинистыми образцами без добавки ОСВ.
- теплопроводность керамических образцов при максимальном количестве ОСВ, уменьшилась в 1,8 раза и составляла 0,55...0,58Вт/м·К.
- предел прочности при сжатии составил 5,0...17,0МПа, средняя плотность 1000...1400кг/м³ и более.
- при выпуске пористо-пустотелой керамики с пустотностью до 25%, средняя плотность изделий уменьшается до 1050...1200кг/м³ и условно-эффективная керамика, например, переходит в класс эффективных изделий. Это значительно повышает теплотехнические показатели стеновых материалов.

В работе нами рассмотрена также возможность получения условно-эффективной и эффективной керамики в целях замены глин на ОУ и ОСВ из трехкомпонентной керамической массы.

Оптимизация составов керамической массы состоящей из глины (x_1), отходов углеобогатения (x_2), и ОСВ (x_3) выполнена по схеме треугольной решетки Шеффе.

В качестве критериев оптимизации приняты предел прочности при сжатии ($R_{сж}$) и средняя плотность керамических образцов (ρ_m), по которым в основном определяют область применения керамического кирпича (табл.4).

Таблица 4

Матрица планирования и результаты эксперимента

№ опытов	Значения переменных, %			Критерии оптимизации	
	x_1	x_2	x_3	$R_{сж}$, МПа	ρ_m , г/см ³
1	100	0	0	10,85	1,75
2	0	100	0	15,48	1,67
3	0	0	100	2,85	1,21
4	50	50	0	17,63	1,71
5	0	50	50	5,42	1,40
6	50	0	50	4,20	1,44
7	33,3	33,3	33,3	8,93	1,50
8	50	30	20	9,85	1,60
9	20	50	30	9,01	1,55

Примечание: Опыты 7, 8, 9, проведены для проверки адекватности модели. Для обеспечения формовочной способности сырца на ОСВ в составы введена добавка 10% глины.

Уравнения регрессии при решении задачи имеют следующий вид:

$$R_{сж} = 10,85x_1 + 15,48x_2 + 2,85x_3 + 17,86x_{1,2} - 5,72x_{1,3} - 19,86x_{2,3} - 221,6x_{1,2,3}$$

$$\rho_m = 1,75x_1 + 1,67x_2 + 1,21x_3 - 0,32x_{1,3} - 0,21x_{1,2,3}$$

Диаграмма, выражающая эти зависимости представлена – на рис.3. При наложении диаграмм (рис.3.) выражающих зависимости $R_{сж} = f(x_1, x_2, x_3)$ и $\rho_m = f(x_1, x_2, x_3)$ определены рациональные составы керамической массы, которые могут быть рекомендованы для производственных испытаний (табл.5), при изготовлении керамических изделий:

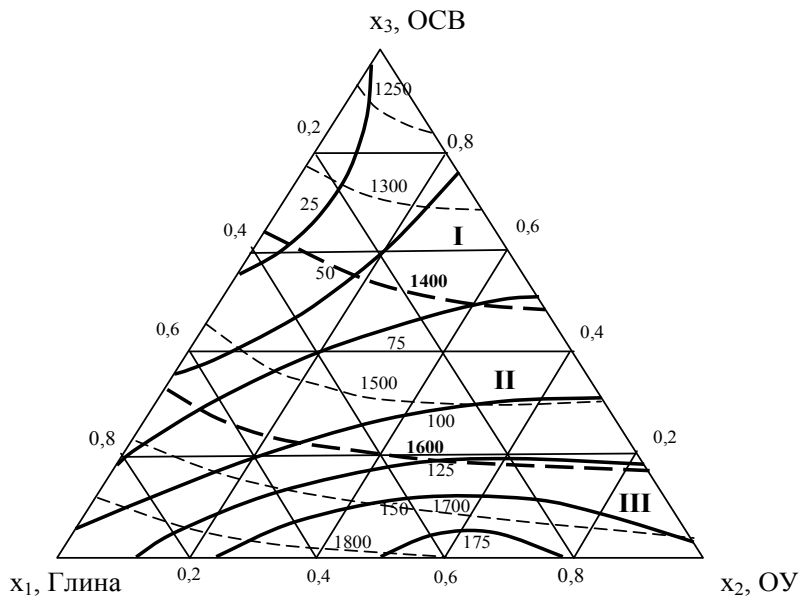


Рис.3. Диаграмма выражающая зависимость пределов прочности при сжатии образцов ($R_{сж}$) МПа и средней плотности (ρ_m) кг/м³ от составов керамической массы

Таблица 5

Рациональные составы 3-х компонентной керамической массы

Вид керамических изделий	ОСВ, %	Отходы углеобогащения, %	Глина, %
I. Обыкновенные	20	40	40
II. Условно-эффективные	20...40	30...40	30...40
III. Эффективные	70	15	15

Выводы:

1. В керамическую массу из глины или отходов углеобогащения введение порообразующей, топливосодержащей добавки ОСВ возможно до 80% без нарушения сплошности сырца и отсутствия трещин при сушке и обжиге образцов. Температура обжига составляла не выше 800...850°С.

2. Возможная область применения стеновой керамики и количество утилизируемых ОСВ (в соответствии с ДСТУ БВ.2.7-61-97 «Цегла та камені керамічні рядові і ліцьові. Технічні умові» на кирпич керамический):

I. обыкновенные керамические кирпичи марок 100...125 с плотностью 1600кг/м³ и более (содержание в керамической массе ОСВ до 20%).

II. условно-эффективные керамические кирпичи марок 75...100 с плотностью 1400...1600кг/м³ (содержание ОСВ 20...40%).

III. эффективные керамические кирпичи марок 50...75 с плотностью менее 1400кг/м³ (содержание ОСВ 50...70%).

При этом достигаются следующие эффекты:

- экономия топлива и природного сырья до 80%;

- температура обжига образцов с добавками ОСВ составляла не выше 800...850°С, выше которой образцы с добавкой ОСВ теряли форму и плавись. Это связано, по-видимому, с особенностью химико-минералогического состава осадков сточных вод содержащих легкоплавкие вещества, снижающие температуру спекания.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Паёнок. Законодательство Европейского Союза в области утилизации осадков. // Водоснабжение и сантехника., 2003, №1, с.37 – 41.
2. Шевченко А.Т. Эффективные режимы обжига стеновых керамических материалов из углесодержащего сырья. /А.Т. Шевченко, А.А. Крупа, С.А. Бондаренко// Строительные материалы. 1978 - №5 – с.4-6.
3. Швайка Д.И. Энергосберегающие технологии производства стеновой керамики. /Д.И.Швайка, А.П. Виговская, О.Ф.Шкарлинский, Киев «Будівельник» 1987., с.119.
4. Погостнова О.А. Эффективная пористая керамика из топливосодержащих отходов /Зб.наукових прац. Луганського національного аграрного університету №28(40), Технічні науки. – Луганськ: ЛНАУ, 2003. – с.82-88.
5. Декларационний патент № u 200504246 от 04.05.2005г. Керамическая масса для изготовления стеновых изделий. Дрозд Г.Я., Погостнова О.А., Погостнов А.П., Акулов А.И.
6. Коренькова Е.А. Научно-практические основы применения осадков бытовых сточных вод в керамических материалах. Самара, 2006., с.182.
7. Стефанов С. Применение добавок в производстве кирпича. // Строительство, - 1986, №12 – с.26-38. – Болгария.
8. Августиник А.И., Керамика. – Стройиздат, Л., 1975, - с.592