

ИЗГОТОВЛЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

А.П. Платонов, А.В. Гречаников, А.С. Ковчур,
С.Г. Ковчур, П.И. Манак

УДК 691

РЕФЕРАТ

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ОТХОДЫ ТЕПЛОЭЛЕКТРОЦЕНТРАЛЕЙ, ЛЕГКОПЛАВКАЯ ГЛИНА, КИРПИЧ КЕРАМИЧЕСКИЙ, ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ

Разработан новый состав сырья для изготовления керамического кирпича с использованием неорганических отходов, образующихся при водоподготовке на теплоэлектроцентралях. Определён химический состав железосодержащих отходов. Содержание тяжёлых металлов определялось с помощью атомно-эмиссионного анализа. На ОАО «Обольский керамический завод» изготовлена опытная партия керамического кирпича. В лаборатории проведены испытания керамического кирпича, содержащего от 5 до 25 % (масс.) железосодержащих отходов вместо глины. Установлено, что кирпич, содержащий неорганические отходы, соответствует требованиям СТБ 1160–99 «Кирпич и камни керамические. Технические условия». Исследовано влияние содержания в исходном сырье железосодержащих неорганических отходов на процессы структурообразования, происходящие в керамическом кирпиче. Изучено влияние гранулометрического состава отходов на процесс формования изделий.

ABSTRACT

INORGANIC WASTE OF COMBINED HEAT AND POWER PLANTS, FUSIBLE CLAY, BRICK CERAMIC, STRENGTH CHARACTERISTICS, STRUCTURIZATION PROCESSES

The new structure of raw materials is developed for production of a ceramic brick with use of the inorganic waste which is formed at water treatment on combined heat and power plants. The chemical composition of the calcinated ferriferous waste is defined. The content of heavy metals decided on the help of the nuclear and issue analysis. On JSC «Obolsky Ceramic Plant» the pilot batch of a ceramic brick is made. Tests of the ceramic brick containing from 5 to 25 % (masses are carried out to laboratories.) ferriferous waste instead of clay. It is established that the brick containing the inorganic calcinated waste conforms to requirements of STB 1160–99 «A brick and stones ceramic. Specifications». Influence of the contents in initial raw materials of ferriferous inorganic waste on the structurization processes happening in a ceramic brick is investigated. Influence of particle size distribution of waste on process of formation of products is studied.

Рациональное использование природных ресурсов в настоящее время приобретает особое значение. Решение этой актуальной народнохозяйственной задачи предлагает разработку эффективных безотходных технологий за счёт комплексного использования сырья, что одновременно приводит к ликвидации огромного экологического ущерба, оказываемого хранилищами отходов. Большинство отходов промышленного производства отходами не являются, поскольку могут заменить природные ресурсы, а во многих случаях по своим качественным по-

казателям являются уникальным сырьём [1, 2]. Годовой экономический ущерб от загрязнения окружающей среды отходами производства и потребления оценивается на уровне 10 % ВВП. Наиболее рациональным направлением утилизации промышленных отходов является их использование как техногенного сырья при получении продукции строительного назначения. Важнейший резерв ресурсосбережения в строительстве – использование вторичных материальных ресурсов, которыми являются отходы производства. Одно из наиболее перспектив-

ных направлений утилизации промышленных отходов – их использование в производстве строительных материалов, что позволяет удовлетворить потребности в сырье до 40 %. Применение отходов промышленности позволяет на 10 – 30 % снизить затраты на изготовление строительных материалов по сравнению с их производством из природного сырья [3].

Цель настоящего исследования – разработка нового состава сырья для изготовления керамического кирпича с использованием неорганических отходов станций обезжелезивания или шлама продувочной воды теплоэлектроцентралей.

Вода, подающаяся потребителям (населению, предприятиям), предварительно очищается от солей жесткости и минеральных примесей на водоочистительных станциях (станциях обезжелезивания). При этом образуются неорганические отходы (шлам с полей фильтрации), снимаемые с фильтров на станциях обезжелезивания. Периодически, не реже одного раза в год, на водозаборах производят чистку ёмкостей, и накопившийся шлам сливают в специальные отстойники. Один раз в 2 – 3 года отстойники освобождают от шлама и вывозят его на свалку. В результате непроизводительно используется техника и ухудшается экологическая ситуация. На некоторых водозаборах шлам не собирают, а периодически сбрасывают в реку, что приводит к заилению и обмелению рек. На станциях обезжелезивания, собирающих шлам с полей фильтрации, накапливается большое количество отходов, содержащих соли железа, кальция, магния. Перед подачей на четыре станции обезжелезивания г. Витебска жёсткость воды колеблется от 10 до 18 мг-экв/л. На четырёх водозаборах ежегодно образуется 100 – 120 тонн отходов. Такое же положение и в других крупных городах Республики Беларусь. Например, в Минске самая крупная действующая станция обезжелезивания имеется на водозаборе № 6, где накопилось около 2000 тонн неорганического шлама.

Ежегодно на теплоэлектроцентралях (ТЭЦ) образуются тысячи тонн отходов, которые состоят в основном из нерастворимых оксидов, гидроксидов, карбонатов железа, кальция, магния и являются ценным химическим сырьём. Вопрос утилизации отходов ТЭЦ, образующихся

после водоподготовки, в Республике Беларусь до сих пор не решён. 40 – 50 лет назад в качестве топлива на теплоэлектроцентралях использовали уголь. Технология утилизации отходов, образующихся при сгорании каменного угля (золы-уноса), разработана и внедрена в производство. 30 – 40 лет назад в качестве топлива на ТЭЦ начали использовать мазут, а с 1998–1999 гг. в качестве топлива используют газ. Поэтому шлам обмывочной воды (после сжигания мазута) не образуются, но не решён вопрос утилизации отходов, образующихся после осветления воды. Такие отходы называются шламом продувочной воды. Согласно данным Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды, ежегодно на ТЭЦ, входящих в состав РУП «Минскэнерго», образуется 3700–3800 тонн железосодержащих отходов (Минские ТЭЦ № 3, № 4, № 5). На котельной «Южная» ОАО «Витязь» накопилось около 800 тонн железосодержащих отходов. По данным Витебского областного комитета природных ресурсов и охраны окружающей среды на территории области накопилось около 7000 тонн железосодержащих отходов, имеющих 3 класс опасности.

В настоящей работе в качестве железосодержащих отходов выбраны неорганические отходы, образующиеся при водоподготовке на котельной «Южная» ОАО «Витязь». Отходы (шлам водоподготовки) имеют следующий состав, в пересчёте на сухое вещество, масс. %:

$Fe_2(SO_4)_2$	12,8–14,2
SiO_2	41,9–44,5
$CaSO_4$	2,4–2,6
органические вещества	остальное

Содержание в отходах тяжёлых металлов определялось с помощью атомно-эмиссионного анализа на спектрографе PGS–2. Результаты анализа приведены в таблице 1.

Содержание тяжёлых металлов (микроэлементов) не превышает допустимых санитарных норм.

Состав сырья для изготовления кирпича керамического методом полусухого прессования с использованием отходов ТЭЦ разработан в соответствии с требованиями ГОСТ 1160–99 «Кирпич и камни керамические» и СТБ 1286–2001

Таблица 1 – Содержание тяжёлых металлов в неорганических отходах водозабора № 4 г. Витебска

Элемент	Чувствительность метода, мг/кг	Содержание, мг/кг
<i>Ti</i>	10	10
<i>Cu</i>	4	8
<i>Pb</i>	8	24
<i>Mo</i>	1	–
<i>Zn</i>	200	–
<i>Ba</i>	50	50
<i>Mn</i>	10	30
<i>V</i>	10	–
<i>Ni</i>	5	–
<i>Co</i>	4	–
<i>Be</i>	1	–
<i>Bi</i>	10	–
<i>As</i>	200	–
<i>Sr</i>	100	–
<i>Cd</i>	10	–
<i>Cr</i>	6	–

«Кирпич керамический». Кирпич керамический лицевой применяется для кладки наружных и внутренних стен зданий и сооружений и должен отвечать следующим основным требованиям:

предел прочности при сжатии	от 7,5 до 30 МПа
предел прочности при изгибе	от 1,4 до 3,4 МПа
морозостойкость	от 15 до 75 циклов (попеременного замораживания и оттаивания)
водопоглощение	не менее 8 %
удельная эффективная активность естественных радионуклидов	не более 370 Бк/кг
масса	не более 3,8 кг

По содержанию основных химических составляющих глинистая порода должна состоять из:

диоксида кремния SiO_2	не более 85 % по массе, в том числе свободного кварца – не более 60 %;
суммы оксидов алюминия и титана ($Al_2O_3 + TiO_2$)	не менее 7 %
суммы оксидов кальция и магния ($CaO + MgO$)	не более 20 %;
суммы оксидов железа ($FeO + Fe_2O_3$)	не более 14 %
суммы оксидов калия и натрия ($K_2O + Na_2O$)	не более 7 %
суммы соединений серы в пересчёте на SO_3	не более 2 %

Содержание в глинистой породе тонкодисперсной фракции менее 1 мкм должно быть около 15 %, фракции менее 10 мкм – не более 30 % по массе, содержание фракции 0,01–0,05 мм не регламентируется. Содержание в глинистой породе крупнозернистых (размером частиц

свыше 0,5) включений не должно превышать 5 % по массе. Водопоглощение, характеризующее спекаемость, должно быть не менее 8 %. Глинистое сырьё должно обеспечивать механическую прочность кирпича не ниже 75.

Для изготовления керамического кирпича полусухого прессования на ОАО «Обольский керамический завод» применяется глинистое сырьё месторождения «Заполье». Глинистая порода светло-коричневого цвета. Структура – крупнодисперсная, легко поддаётся дроблению, хорошо размокает в воде, бурно вскипает, обработанная 10 % раствором *HCl*. В таблице 2 приведён состав легкоплавкой глины.

Неорганические отходы теплоэлектростанций по своему химическому составу и техническим характеристикам близки к глинистому сырью, их применение в производстве строительных материалов является одним из основных направлений снижения материалоемкости этого многотоннажного производства.

Новый состав сырья для изготовления керамического кирпича с использованием неорганических железосодержащих отходов котельной «Южная» ОАО «Витязь» внедрён на ОАО «Обольский керамический завод» без изменения заводского технологического регламента в соответствии с требованиями ГОСТ 1160–99 «Кирпич и камни керамические», СТБ 1286–2001 «Кирпич керамический». На испытательном комплексе ОАО «Обольский керамический завод» проведены испытания кирпича керамического рядового полнотелого одинарного КРО 150, содержащего от 5 до 25 % (масс.) железосодержащих отходов вместо глины. Результаты испытаний приведены в таблице 3.

Образцы кирпича керамического рядового полнотелого одинарного пластического формования с добавлением железосодержащих отходов соответствуют требованиям СТБ 1160–99 «Кирпич и камни керамические. Технические условия». Оптимальное содержание неоргани-

Таблица 2 – Состав легкоплавкой глины

Компонент	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	примеси
Доля в масс, %	55,70	14,00	6,07	0,68	7,23	2,40	0,15	1,45	2,83	9,49

Таблица 3 – Результаты испытаний

Наименование показателя, единицы измерения	Номер пункта ТНПА, устанавливающего требования к продукции	Нормированное значение показателей, установленных ТНПА	Среднее значение показателей для пяти образцов				
			Содержание отходов (масс. %)				
			5	10	15	20	25
1. Морозостойкость, циклы	СТБ 1160–99 п. 4.5 п. 5.5	не менее 15	19	19	20	20	18
2. Предел прочности, МПа	СТБ 1160–99 п. 4.4 п. 5.3 табл. 4						
2а) при сжатии, МПа		15,0-17,5	15,0	16,5	19,9	15,8	18,8
2б) при изгибе, МПа		1,5-3,1	1,5	2,0	2,9	3,2	1,6
3. Водопоглощение, %	СТБ 1160–99 п. 5.4	не менее 8	17	18	16,5	16,8	17

ческих отходов ТЭЦ: 15-20 % (масс.).

В лаборатории проведены испытания сырья и керамического кирпича по показателям радиационной безопасности. Испытывались образцы: 1 – бой кирпича керамического рядового полного одинарного пластического формования, кирпича керамического рядового пустотелого утолщённого пластического формования, кирпича керамического рядового пустотелого одинарного пластического формования, камня керамического рядового; 2 – глина, карьер «Заполье»; 3 – пресспорошок (глина порошкообразная); 4 – неорганические железосодержащие отходы ТЭЦ. В таблице 4 приведены результаты испытаний.

Условия проведения испытаний: температура окружающего воздуха: 18,9–21,2 °С; относительная влажность воздуха: 63,0–65,2 %; мощность эквивалентной дозы гамма-излучения: 0,110–0,124 мкЗв/ч; атмосферное давление: 100,7–100,8 кПа.

Все образцы по проверенным показателям соответствуют ГОСТ 30108–94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной

эффективной активности естественных радионуклидов».

Для исследования влияния добавок неорганических железосодержащих отходов на структурно-механические свойства керамического кирпича изготовлены образцы, содержащие 15 % (масс.) отходов вместо легкоплавной глины. На рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruher AXS (Германия) изучена кристаллическая структура образцов кирпича. На сканирующем электронном микроскопе JSM-5610LV с системой химического анализа EDX JED-2201 (SEOL, Япония) изучена микроструктура и химический состав образцов. В таблице 5 приведён состав образца, без добавок отходов, по элементам и оксидам.

На рисунках 1–2 приведена кристаллическая структура образцов кирпича.

Неорганические отходы ТЭЦ могут служить в качестве отошающих добавок в производстве керамического кирпича на основе глинистых пород. В качестве отошающих добавок на предприятии используют шамот (молотый кирпич с фракциями от 0,5 до 5 мм или керамзиты) в

Таблица 4 – Испытания по показателям радиационной безопасности

№ образца	Наименование показателей безопасности по ТНПА, единица измерения	Значение показателей безопасности по ТНПА	Фактическое значение показателей безопасности
1	Удельная эффективная активность естественных радионуклидов, Бк/кг	до 370 – 1 класс	186,0 ± 14,1 177,3 ± 14,6 180,6 ± 14,3 175,4 ± 14,4 180,5 ± 14,0
2	Удельная эффективная активность естественных радионуклидов, Бк/кг	до 370 – 1 класс	177,0 ± 13,9 181,3 ± 14,1 173,6 ± 13,4 183,6 ± 14,1 174,5 ± 13,9
3	Удельная эффективная активность естественных радионуклидов, Бк/кг	до 370 – 1 класс	182,7 ± 13,9 185,9 ± 13,6 182,1 ± 13,6 184,5 ± 13,6 180,7 ± 13,4
4	Удельная эффективная активность естественных радионуклидов, Бк/кг	до 370 – 1 класс	181,6 ± 13,8 182,3 ± 13,8 178,0 ± 13,4 184,5 ± 13,6 180,4 ± 13,5

Таблица 5 – Состав керамического кирпича (без отходов)

Элемент	Содержание в масс. %	Погрешность, %	Оксиды	Содержание в масс. %
<i>O</i>	39,62	0,29	<i>Na₂O</i>	1,30
<i>Na</i>	1,04	0,14	<i>MgO</i>	2,84
<i>Mg</i>	1,86	0,09	<i>Al₂O₃</i>	17,04
<i>Al</i>	9,92	0,08	<i>SiO₂</i>	59,37
<i>Si</i>	31,05	0,08	<i>K₂O</i>	3,72
<i>K</i>	3,49	0,09	<i>CaO</i>	7,08
<i>Ca</i>	5,73	0,11	<i>TiO₂</i>	1,29
<i>Ti</i>	0,87	0,13	<i>FeO</i>	7,36
<i>Fe</i>	6,42	0,22	–	–

количестве от 12 до 18 % в составе кирпича. Неорганические отходы, как отощающая добавка, уменьшают пластичность глины, связывают воду. В результате изделие легче формируется, повышается качество продукции, в частности, морозостойкость. Эффективность действия добавок зависит от их дисперсности и зернового состава. Мелкозернистая добавка неорганических отходов, ухудшая сушильные свойства сырья, вместе с тем повышает прочность готовых изделий, спекаясь с глинистой породой при обжиге. Исследовано влияние содержания в исходном сырье железосодержащих неорганических отходов на процессы структурообразования, происходящие в керамическом кирпиче. Изучено влияние гранулометрического состава отходов на процесс формирования изделий. Кирпич, изготовленный с

добавками шлама, обладает стабильной прочностью, высокой морозостойкостью, кислотостойкостью и низкой истираемостью. Отходы содержат красящие оксиды (пигменты) – сурик и охру, что регулирует и улучшает цветовую гамму и внешний вид изделия – его товарный вид. За счёт использования в составе сырья отходов стоимость керамического кирпича снижается на 10–15 %. Новый состав сырья важен в плане ресурсосбережения, импортозамещения, поскольку предприятие импортирует часть глины из России. В результате проведённых исследований установлено, что неорганические железосодержащие отходы, образующиеся при водоподготовке на теплоэлектроцентралях, могут использоваться в составе сырья для изготовления керамического кирпича.

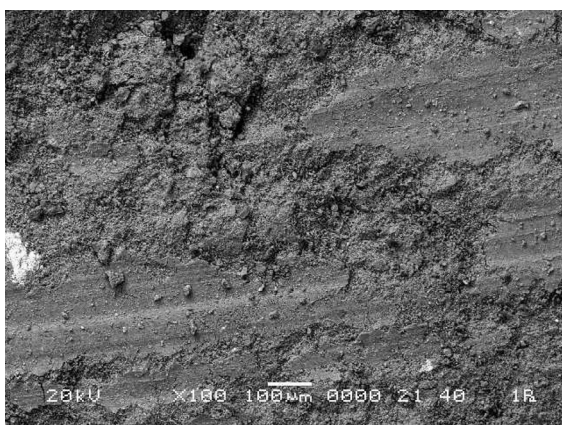


Рисунок 1 – Увеличение в 100 раз

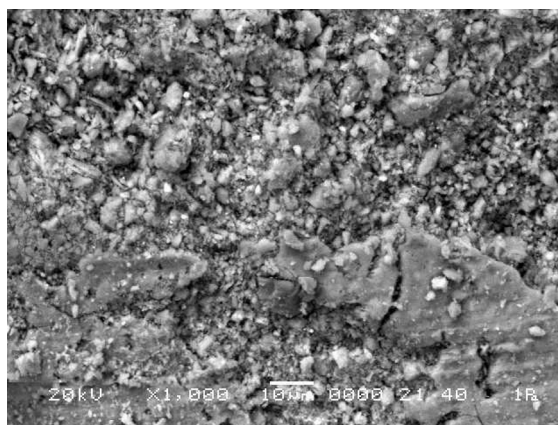


Рисунок 2 – Увеличение в 1000 раз

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ
ИСТОЧНИКОВ

1. Бусел, А.В. (1994), Использование крупно-тоннажных бытовых и промышленных отходов, *Строительные материалы*, 1994, № 9, С. 7–9.
2. Дворкин, Л.И., Дворкин, О. Л. (2007), *Строительные материалы из отходов промышленности*, Ростов-на-Дону, Феникс, 2007, 368 с.
3. Киушкин, Э.В. (2002), *Разработка экологически безопасной технологии утилизации шлама химводоподготовки ТЭЦ*, автореф. дис. ... канд. техн. наук: 250036, Нижегород. гос. арх. строит. ун-т, Н.Новгород, 2002, 21 с.

REFERENCES

1. Busel, A.V. (1994), Use of large-capacity household and industrial wastes [Ispol'zovanie krupnotonnazhnyix byitovyix i promyshlennyix otxodov], *Construction materials*, 1994, № 9, pp. 7–9.
2. Dvorkin, L.I., Dvorkin, O.L. (2007), *Stroitel'nyie materialyi iz otxodov promyshlennosti: uchebno-spravochnoe posobie* [Construction materials from waste of the industry: educational handbook], Rostov-na-Dony, Phoenix, 368 p.
3. Kiushkin, E.V. (2002), *Razrabotka ekologicheski bezopasnoy texnologii utilizatsii shlama ximvodopodgotovki TETS: avtoref. dis. ... kand. texn.nauk: 250036* [Development of ecologically safe technology of utilization of slime of chemical water treatment of combined heat and power plant: abstract. diss. cand. tech. sci.: 250036], N.Novgorod, Nizhny Novgorod state architectural and construction university, 21 p.

Статья поступила в редакцию 24. 03. 2015 г.