

УДК 53.01.94+666.3/7

УТИЛИЗАЦИЯ ОСАДКОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СТОЧНЫХ ВОД В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА

Старостина И.В., Симонов М.М., Федорина М.Ю.

ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»,
Белгород, e-mail: starostinairinav@yandex.ru

В работе отмечается, что, несмотря на множество разработок по утилизации шламов нейтрализации сточных вод, доля их использования остается незначительной. Поэтому одним из актуальных направлений природоохранной деятельности, рационального использования природных ресурсов является разработка технологий переработки этих отходов и вовлечение их в производство полезной продукции. Проведены исследования химического, минералогического и гранулометрического составов шламового отхода нейтрализации сточных вод ОАО «ЕВРАЗ Ванадий Тула». Предложено использовать отходы для получения керамического кирпича. Показано влияние содержания шламового отхода – железосодержащего концентрата и температуры обжига на окраску и основные физико-механические свойства образцов керамического кирпича. Показано, что без снижения физико-механических характеристик получаемой стеновой керамики использование шлама в составе сырьевой смеси возможно в количестве не более 3 % по массе при условии термообработки материалов при температуре 950 °С – 1000 °С.

Ключевые слова: шлам, железосодержащий концентрат, оксид железа, жидкая фаза, прочность на сжатие, пористость, водопоглощение, усадка

DISPOSAL OF SLUDGE EFFLUENT NEUTRALIZATION IN PRODUCTION OF CERAMIC BRICKS

Starostina I.V., Simonov M.M., Fedorina M.Y.

Belgorod Shukhov State Technological University, Belgorod, e-mail: starostinairinav@yandex.ru

The article points out that in spite of many projects of sludge effluent neutralization, the proportion of its application is rather small. So, one of the relevant sectors of environmental activity and rational use of natural resources is developing a technology of processing this waste and including it into manufacturing useful products. The chemical, mineral and granulometric composition of sludge waste effluent neutralization of "Eurasia Vanadium Tula" has been researched. It was suggested to use this waste for producing ceramic bricks. Shows the effect of the content of sludge waste – ferrous concentrates and firing temperature on color and basic physical and mechanical properties of the samples of ceramic bricks. It has been shown that, without reducing the physical-mechanical characteristics of the resulting ceramics possible using a mixture of raw sludge is not more than 3 % by weight, the heat treatment at a temperature materials 950 °C – 1000 °C.

Keywords: slurry, concentrate of an iron, iron oxide, a liquid phase, compressive strength, porosity, water absorption, shrinkage

Проблема переработки и утилизации твердых шламовых отходов, образующихся в результате обезвреживания промышленных стоков машиностроительной, электротехнической и других отраслей промышленности, приобретает в настоящее время большое значение. В качестве нейтрализующего агента наиболее часто используются известьсодержащие материалы, что определяет химический и минералогический состав формирующихся шламов. Структура образующихся осадков в сильно пересыщенных растворах зависит от соотношения скоростей агрегации и ориентации молекул, а потому может быть аморфной, кристаллической или смешанной. Кроме того, они характеризуются значительным содержанием тяжелых металлов, так, для гальваношламов характерно наличие ионов никеля, хрома, кадмия, цинка, меди, олова и других, в зависимости от особенностей технологического производства.

Из-за сложности химического и минералогического составов, повышенной

токсичности, обусловленной наличием тяжелых металлов, переработка подобных шламовых образований для предприятий становится обременительной, поэтому они после нейтрализации для обезвреживания и долгосрочного хранения направляются в шламонакопители. Однако это не решает проблемы сохранения окружающей среды, поскольку и после нейтрализации, находясь в виде малорастворимых соединений, шламы являются в той или иной степени токсичными.

В процессе постоянного складирования шлама в шламонакопителе формируется характерный для подобного гидротехнического сооружения безнапорный фильтрационный поток, оказывающий неблагоприятное воздействие и на его основание и на окружающую среду [1]. Возможно обводнение отдельных элементов шламонакопителя (дамб обвалования), нарушение работы дренажной системы, а также пылевидное загрязнение прилегающей территории при высыхании шламов, накопление в почвах

тяжелых металлов и т.д. Вместе с тем при отсутствии надежного экранирования основания шламонакопителя возможно проникновение фильтрационного потока в основание и смыкание его с грунтовыми водами прилегающей территории, что в результате приводит к гидрохимическому загрязнению подземных вод [2]. Таким образом, применяемые технологии долгосрочного хранения шламовых отходов предполагают постоянный отвод и отчуждение значительных площадей земельных участков и их последующего полного загрязнения без возможности дальнейшего ее использования. Все это указывает на то, что разработка новых способов утилизации шламовых материалов с целью снижения объемов их хранения является очень актуальной задачей.

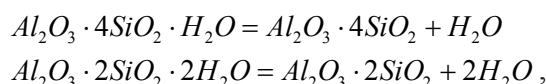
Цель работы

Целью данной работы является рассмотрение возможности использования шламового отхода – железосодержащего концентрата (ЖСК), образующегося в результате нейтрализации кислых сточных вод производства пентаоксида ванадия (ОАО «ЕВРАЗ Ванадий Тула»), в составе сырьевой шихты производства керамического кирпича. В соответствии с этим были сформулированы следующие задачи:

- определить основные характеристики шлама ЖСК;
- оценить влияние содержания шлама ЖСК в составе сырьевой смеси на цветовую гамму получаемых образцов керамического кирпича;
- изучить влияние содержания шлама ЖСК в составе сырьевой шихты на физико-механические характеристики образцов керамического кирпича.

Материалы и методы исследования

Шлам ЖСК образуется при нейтрализации стоков известью, что предопределяет его высокую дисперсность (табл. 1).



а также слюдистых минералов:

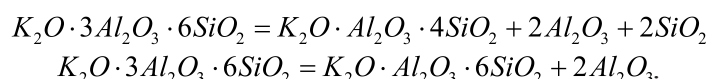


Таблица 1

Некоторые технологические характеристики ЖСК

№ п/п	Характеристика	Величина
1	Насыпная плотность, кг/м³	1020–1100
2	Истинная плотность, кг/м³	2150–2200
3	Удельная поверхность, см²/г	3160–3300
4	рН водной вытяжки	4,5–5,2

Химический состав шлама ЖСК представлен в табл. 2. По результатам рентгенофазового анализа [3], шлам ЖСК представляет собой полиминеральный материал, включающий соединения железа – Fe_2O_3 , FeO , высокосульфатную форму гидросульфогеррита кальция – $3CaO \cdot FeO_2 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$, гипс, $CaCO_3$ и $Ca(OH)_2$.

Образцы-цилиндры керамического кирпича диаметром и высотой 30 мм готовили методом пластического формования из сырьевой смеси, состоящей из глинистого материала и шламового отхода ЖСК, содержание которого изменяли от 3 до 30 % по массе. Сушку отформованных образцов проводили при температуре 20 °С, затем до постоянной массы при температуре 105 °С, обжиг образцов производили в электрической печи в течение 1 часа при температурах – 950 °С и 1000 °С. Выбранный интервал обжига был определен особенностями сырья и тем, что именно при этих температурах достигаются необходимые для стеновой керамики свойства и подавляющее большинство заводов работают именно в этом интервале температур.

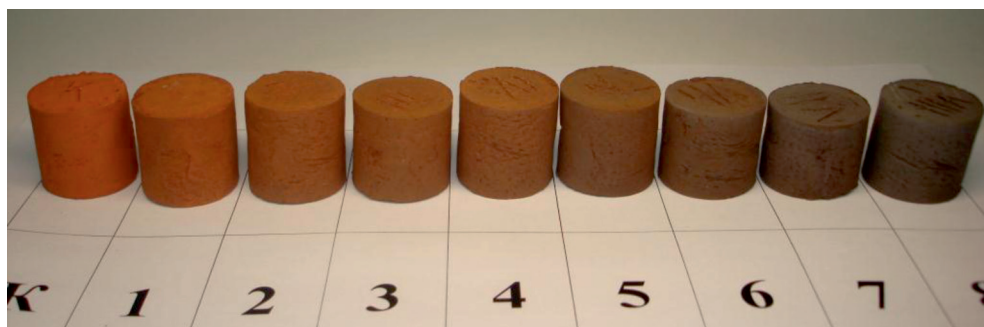
Результаты исследования и их обсуждение

Использование шламового материала ЖСК приводит к изменению цветовой гаммы получаемых образцов – от красно-коричневого до черно-коричневого, что связано с увеличением общего содержания соединений железа в сырьевой шихте за счет вводимого шлама (рис. 1). В интервале температур 950–1000 °С происходят реакции дегидратации и разложения основных глинистых минералов сырья – монтмориллонита и каолинита:

Таблица 2

Химический состав железосодержащего концентрата, мас. %

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	TiO ₂
16,68	11,01	2,20	32,48	0,88	4,38	3,00	19,11	0,23	6,83



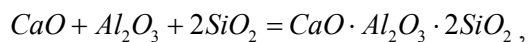
а)



б)

Рис. 1. Цветовая гамма образцов керамического кирпича с содержанием ЖСК, мас. %:
 К – 0, контроль; 1 – 3; 2 – 5; 3 – 7; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 25; 8 – 30; температура обжига:
 а – 950 °С; б – 1000 °С, длительность 1 час

Происходит образование устойчивой модификации анортита по схеме:



который как и муллит, улучшает физико-механические показатели изделий.

Вводимый шлам ЖСК за счет высокого содержания железа проявляет минерализующие и флюсующие свойства. Минерализующая роль оксидов железа в керамических массах исследована во многих работах [4–6], отмечается, что оксид железа является одной из наиболее эффективных добавок. В работе [4] показано, что ввод оксида железа в керамическую массу как химически чистого, так и в виде железосодержащего компонента позволяет при температурах 1000–1050 °С получать черепок с водопоглощением менее 10%. Закисные соединения железа, обладая высокой реакционной способностью, вызывают раннее плавление, интенсивно образуют железистые силикатные расплавы, стекла, способствуя тем самым сильному уплотнению (спеканию) керамического черепка [4, 5].

В данном случае при температуре обжига 950 °С происходят следующие преобразования компонентов шлама: разложение CaCO_3 с образованием CaO и газообразного CO_2 , дегидратация гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с об-

разованием безводного сульфата кальция, многоступенчатая дегидратация и разложение $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ с образованием CaO , Fe_2O_3 и CaSO_4 . Это сопровождается незначительным газовыделением и появлением жидкой фазы. Содержание ЖСК в количестве до 5 % в составе керамических образцов не оказывает значительного влияния на физико-механические свойства – прочность на сжатие и плотность образцов в пределах контрольных значений – 21 МПа и 1880–1910 кг/м³ (рис. 2).

Дальнейшее повышение содержания ЖСК приводит к увеличению газообразования, поризации структуры (увеличивается водопоглощение), что сопровождается снижением прочностных свойств получаемых изделий.

Увеличение температуры обжига образцов до 1000 °С при содержании ЖСК 3 % способствует интенсификации процесса образования жидкой фазы на поверхности зерен сырьевой смеси, которая, проникая в капилляры, формирующиеся в результате незначительного газовыделения, выполняет роль цементирующего связующего, образуя тонкие пленки на контактах фаз. Происходит также захватывание газов расплавом и закрепление

пор. В результате формируется более пористая структура нежели в контроле, что сопровождается увеличением водопоглощения с 12,8% (в контроле) до 13,31% (3% ЖСК) при некотором повышении прочности на сжатие – с 22,0 до 24,1 МПа (рис. 2) соответственно. Формирующаяся пористость по водопоглощению близка к верхнему пределу допустимых значений – 14%.

Значения величины усадки полученных образцов представлены в табл. 3.

Увеличение содержания шлама ЖСК приводит к дальнейшей интенсификации образования жидкой фазы, сопровождающейся значительным газообразованием, что способствует поризации структуры и снижению прочностных свойств образцов. Хотя пористая структура керамического кирпича способствует снижению его теплопроводности, что отражается на улучшении теплофизических свойств готовых изделий, но может стать в перспективе причиной пониженной морозостойкости.

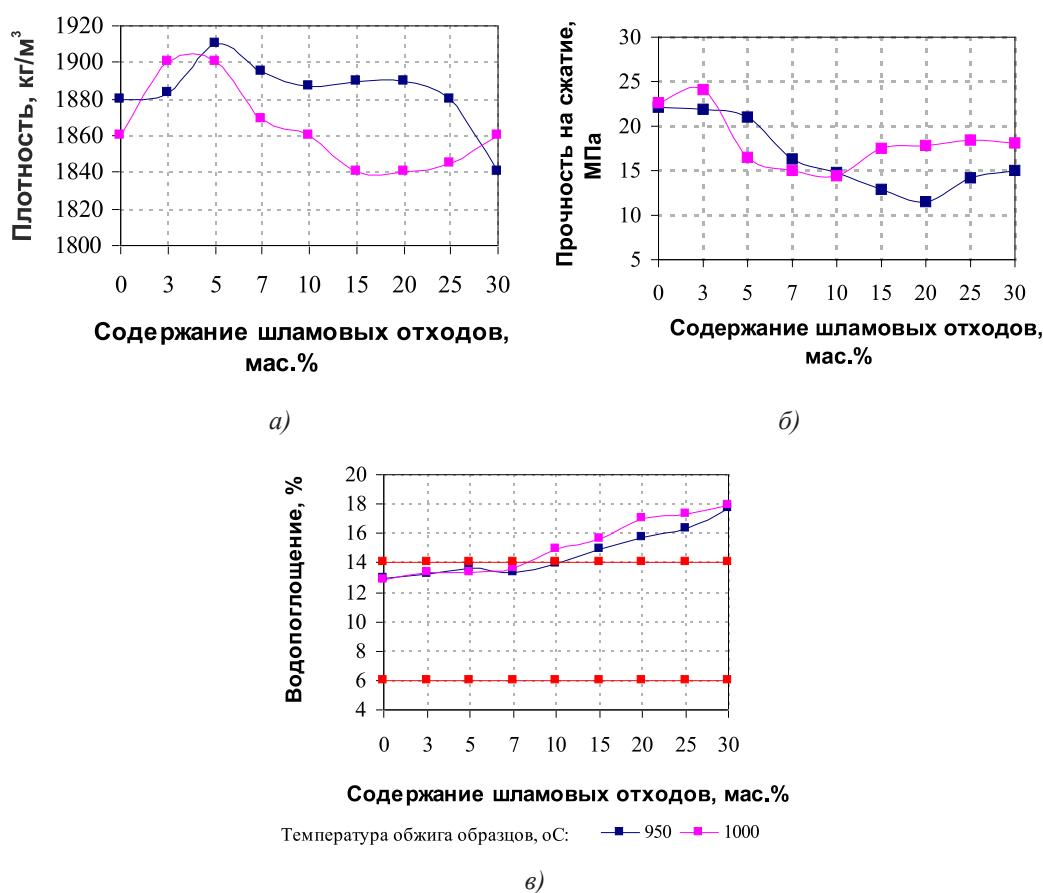


Рис. 2. Изменение физико-механических свойств образцов стеновой керамики с использованием шлама ЖСК при различных температурах обжига: а – плотности; б – прочности на сжатие; в – водопоглощения

Таблица 3
Влияние содержания ЖСК в сырьевой шихте на величину усадки* образцов

Температура обжига, °C	Содержание отхода в составе сырьевой смеси, масс. %								
	0	3	5	7	10	15	20	25	30
950	<u>3,97</u> 1,05	<u>3,58</u> 1,86	<u>3,74</u> 0,71	<u>5,64</u> 1,11	<u>4,67</u> 1,11	<u>3,41</u> 0,61	<u>4,39</u> 1,25	<u>4,15</u> 1,49	<u>2,28</u> 1,25
1000	<u>3,37</u> 0,40	<u>2,34</u> 1,54	<u>1,72</u> 1,38	<u>2,28</u> 2,16	<u>4,41</u> 0,75	<u>3,51</u> 2,83	<u>3,27</u> 2,65	<u>3,02</u> 1,38	<u>1,71</u> 3,66

Примечание. * – над чертой значение воздушной усадки, %; под чертой – огневой усадки, %.

Следовательно, полученные образцы стеновой керамики с использованием шламовых отходов ЖСК характеризуются различной степенью поризации структуры и могут применяться в качестве теплоизоляционно-конструкционного и теплоизоляционного материала в составе ограждающих конструкций и при возведении внутренних перегородок.

Выводы

Без снижения физико-механических характеристик получаемой стеновой керамики использование шлама ЖСК в составе сырьевой смеси возможно в количестве не более 3 % по массе при условии термообработки материалов при температуре в пределах 950°C – 1000°C. Дальнейшее увеличение содержания шлама ЖСК способствует поризации структуры, снижению плотности материалов, что позволяет рекомендовать их использование в качестве теплоизоляционных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова на 2012–2016 гг. (№ 2011-ПР-146).

Список литературы

1. Валеев Р.Ш., Шайхiev И.Г. Утилизация шламовых отходов теплоэнергетических центрaлeй при производстве строительных материалов // Экология и промышленность России. – 2010. – С. 28–29.
2. Валеев Р.Ш., Шайхiev И.Г. Анализ и решение проблемы рекуперации шлама водоумягчения ТЭЦ в качестве компонента строительных композиций // Промышленная экология и безопасность: мат-лы III научной конференции. – Казань: Заман. – 2008. – С. 24–26.
3. Старостина И.В., Пенджурин Е.А., Толитченко А.В. Исследование физико-химических свойств шламовых отходов производства феррованадия // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова, 2013. – № 1. – С. 129–132.
4. Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Направленность и последовательность реакций, протекающих при обжиге глинистых минералов с повышенным содержанием оксида железа // Башкирский химический журнал. – 2006. – Т. 13, № 2. – С. 54–55.

5. Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С. Химическая технология керамического кирпича с использованием техногенного сырья. – Самара: Изд-во Самарский государственный архитектурно-строительный университет, 2007. – 432 с.

6. Иванов А.С., Евтушенко Е.И. Становые керамические материалы с использованием металлургических шлаков // Строительные материалы. – 2009. – № 7. – С. 64–65.

References

1. Valeev R.Sh., Shajhiev I.G. Utilizacija shlamovyh othodov teploenergeticheskikh cen-tralej pri proizvodstve stroitel'nyh materialov // Jekologija i promyshlennost' Ros-sii. 2010. fevral'. Sp. 28–29.
2. Valeev R.Sh., Shajhiev I.G. Analiz i reshenie problemy rekuperacii shlama vodo-umjagchenija TJeC v kachestve komponenta stroitel'nyh kompozicij // Promyshlennaja jekologija i bezopasnost': mat-ly III nauchnoj konferencii. Kazan': Zaman. 2008. pp. 24–26.
3. Starostina I.V., Pendjurin E.A., Tolitchenko A.V. Issledovanie fiziko-himicheskikh svojstv shlamovyh othodov proizvodstva ferovanadija // Vestnik BGTU im. V.G. Shuhova, 2013. no. 1. pp. 129–132.
4. Abdrahimova E.S., Abdrahimov V.Z. Napravlennost' i posledovatel'nost' reakcij, protekajushhih pri obzhige glinistyh mineralov s povyshennym soderzhanijem oksida zhe-leza // Bashkirkij himicheskij zhurnal. 2006. Vol. 13. no. 2. pp. 54–55.
5. Abdrahimov V.Z., Abdrahimova E.S. Himicheskaja tehnologija keramicheskogo kirpicha s ispol'zovaniem tehnogennogo syr'ja. Samara: Izd-vo Samarskij gosudarstvennyj arhitekturno-stroitel'nyj universitet. 2007. 432 p.
6. Ivanov A.S., Evtushenko E.I. Stanovye keramicheskie materialy s ispol'zovaniem metallurgicheskikh shlakov // Stroitel'nye materialy. 2009. no. 7. pp. 64–65.

Рецензенты:

Бессмертный В.С., д.т.н., профессор кафедры технологии стекла и керамики ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» (БГТУ им. В.Г. Шухова), г. Белгород;

Афанасьев А.А., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой стандартизации и управления качеством ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» (БГТУ им. В.Г. Шухова), г. Белгород.

Работа поступила в редакцию 29.12.2014.