

УДК 691.42:504

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ТЭЦ И СТАНЦИЙ
ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА**

*канд. техн. наук, доц. А.В. ГРЕЧАНИКОВ; канд. техн. наук, доц. А.С. КОВЧУР;
канд. техн. наук, доц. И.А. ТИМОНОВ; д-р техн. наук, проф. С.Г. КОВЧУР
(Витебский государственный технологический университет)*

Представлен новый разработанный состав сырья для изготовления керамического кирпича с использованием неорганических отходов, образующихся при водоподготовке на теплоэлектроцентралях и станциях обезжелезивания. Определен химический состав прокаленных железосодержащих отходов. Содержание тяжелых металлов в отходах определялось с помощью атомно-эмиссионного анализа. В лаборатории проведены испытания керамического кирпича, содержащего от 5 до 25 % (масс.) железосодержащих отходов вместо глины. Установлено, что кирпич, содержащий неорганические прокаленные 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. На ОАО «Обольский керамический завод» изготовлена опытная партия керамического кирпича.

Ключевые слова: неорганические отходы, теплоэлектроцентрали, станции обезжелезивания, кирпич керамический, физико-механические свойства.

Ежегодно на теплоэлектроцентралях (ТЭЦ) и станциях обезжелезивания образуются тысячи тонн отходов, которые состоят в основном из нерастворимых оксидов, гидроксидов, карбонатов железа, кальция, магния и являются ценным химическим сырьем. Вопрос переработки отходов, образующихся после водоподготовки на станциях обезжелезивания и ТЭЦ, в Республике Беларусь до сих пор не решен. 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). По данным Витебского областного комитета природных ресурсов и охраны окружающей среды, на территории области накопилось около 7000 тонн железосодержащих отходов, имеющих 3 класс опасности. Данные о количестве железосодержащих отходов по областям Республики Беларусь: Гомельская область – 1176,89 тонн; Витебская область – 114 138,54; Минская область – 3910,54; г. Минск – 7193,85. Всего по республике – 126 419,82 тонн. Максимальное количество отходов накоплено в Витебской области [1].

Исследование составов неорганических железосодержащих отходов, выявление возможности использования отходов в производстве строительных материалов и получение нового состава сырья для изготовления керамического кирпича и явилось целью представленной работы.

В качестве железосодержащих отходов выбраны неорганические отходы, образующиеся при водоподготовке на котельной «Южная» ОАО «Витязь» и двух водозаборов г. Витебска.

Анализы химического состава неорганических отходов проводились в усредненной пробе в трех параллельных образцах. Образцы отходов массой от 4 до 11 г высушивались до постоянного веса при температуре 105...110 °С. Все анализы в дальнейшем проводились в пересчете на безводные навески. Для определения ионов трехвалентного железа выбран гравиметрический метод осаждения в виде гидроксида, так как определение ионов железа с помощью ферроцианида калия затруднительно из-за плохого осаждения мелкодисперсного синего остатка и длительного фильтрования. Прозрачный фильтрат после осаждения гидроксида железа использовался для определения содержания алюминия, кальция и магния.

Отходы (шлам водоподготовки) имеют следующий состав, в пересчете на сухое вещество, масс. %: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$ – 12,8...14,2; SiO_2 – 41,9...44,5; CaSO_4 – 2,4...2,6; органические вещества – остальное.

Определялся также химический состав неорганических отходов станций обезжелезивания г. Витебска. Станция № 1: SiO_2 – 45...47%; Fe^{3+} – 31...32%; Ca^{2+} – 4,5...5,5%; Mg^{2+} – 1,5...2,5%; анионы – остальное. Станция № 2: SiO_2 – 48...49%; Fe^{3+} – 30,5...31,5%; Ca^{2+} – 4,5...5,2%; Mg^{2+} – 2,0...2,5%; анионы – остальное. При исследовании химического состава шламов установлены возможные колебания в содержании основных соединений (%): SiO_2 – 0,5...4,9; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – 5,8...10,5; CaCO_3 – 62,8...68,2; CaSiO_3 – 3,9...6,6; органические вещества – 5,2...8,9. Колебания состава шлама в узком диапазоне позволяют сделать вывод о достаточной стабильности соотношений составляющих его компонентов [2–4].

Содержание тяжелых металлов в отходах определялось на спектрографе PGS-2. Перед исследованием образцы массой от 0,2 до 0,6 г высушивались до постоянного веса при 105...110 °С. Результаты анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1. – Содержание тяжелых металлов в неорганических железосодержащих отходах

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

В результате выполненных исследований установлено, что содержание тяжелых металлов (микроэлементов) не превышает допустимых санитарных норм. Анализируя химический состав шламов станций обезжелезивания и ТЭЦ, содержания в них тяжелых металлов (микроэлементов), сделан вывод о том, что эти отходы могут быть использованы при изготовлении керамического кирпича [2–4].

Для производства керамического кирпича полусухого прессования на ОАО «Обольский керамический завод» применяется глинистое сырье месторождения «Заполье». Глинистая порода светло-коричневого цвета. Структура – крупнодисперсная, легко поддается дроблению, хорошо размокает в воде, бурно вскипает, обработанная 10%-ным раствором HCl. Глинистая порода должна иметь число пластичности не менее 7. Содержание в глинистой породе тонкодисперсной фракции менее 1 мкм должно быть 15%, фракции менее 10 мкм – более 30% по массе, содержание фракции 0,01...0,5 мкм не регламентируется. Глинистое сырье должно обеспечить механическую прочность кирпича не ниже марки 75. На предприятии используются отощающие добавки: шамот (молотый кирпич с фракциями от 0,5 до 5 мм) и керамзиты в количестве от 12 до 18% (масс.). Результаты исследования гранулометрического состава сырья и шамота представлены в таблице 2 [4].

Таблица 2. – Гранулометрический состав сырья и шамота для изготовления керамического кирпича

Гранулометрический состав сырья	Гранулометрический состав шамота
0,5...0,063 мм – 9,7%; 0,063...0,01 мм – 25,39%; 0,01...0,005 мм – 18,95%; 0,005...0,001 мм – 23,32%; менее 0,001 мм – 22,55%.	5...3 мм – 2,5...7%; 3...2 мм – 10...20%; 2...1 мм – 20...40%; 2...0,5 мм – 10...0,5 0,5...0,25 мм – 5...20 менее 0,25 мм – 30...13,5

Применяемая техническая вода должна соответствовать требованиям технических нормативных правовых актов.

Кирпич керамический лицевой применяется для кладки наружных и внутренних стен зданий и сооружений и должен отвечать основным требованиям по СТБ 1160-99 [6] (таблица 3).

Таблица 3 – Основные требования, предъявляемые к керамическому кирпичу

Показатели	Значения показателей
- 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

Проведенные предварительные исследования по замене традиционных отощающих добавок неорганическими железосодержащими отходами показали, что при использовании этих отходов качество продукции не ухудшается.

Для производства экспериментальной партии кирпича и проведения дальнейших исследований были подготовлены два состава керамической массы (таблица 4). Керамическую массу готовили пластическим способом при влажности 18...20%, из которой формовали кирпич, высушивали кирпич-сырец до влажности 8%, затем обжигали при температуре 1050 °С. Состав сырья для изготовления кирпича керамического методом полусухого прессования с использованием железосодержащих отходов водонасосных станций и ТЭЦ разработан в соответствии с требованиями СТБ 1160-99 «Кирпич и камни керамические» [4–6].

Таблица 4. – Состав керамических масс

Компоненты	Содержание компонентов, масс. %	
	Состав 1	Состав 2
Легкоплавкая глина	90	75
Неорганические отходы ТЭЦ	10	25

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) изучен химический состав и микроструктура образцов (рисунки 1–4).

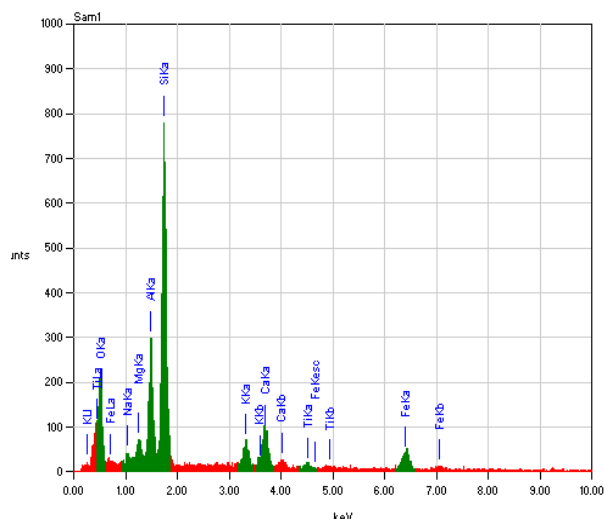


Рисунок 1. – Рентгенограмма образца кирпича, изготовленного из керамической массы состава 1

Элементы состава 1, масс %:
 Na_2O – 1,4684;
 MgO – 2,2646;
 Al_2O_3 – 14,3833;
 SiO_2 – 47,7641;
 K_2O – 7,3134;
 CaO – 12,6099;
 TiO_2 – 1,6292;
 FeO – 12,5671

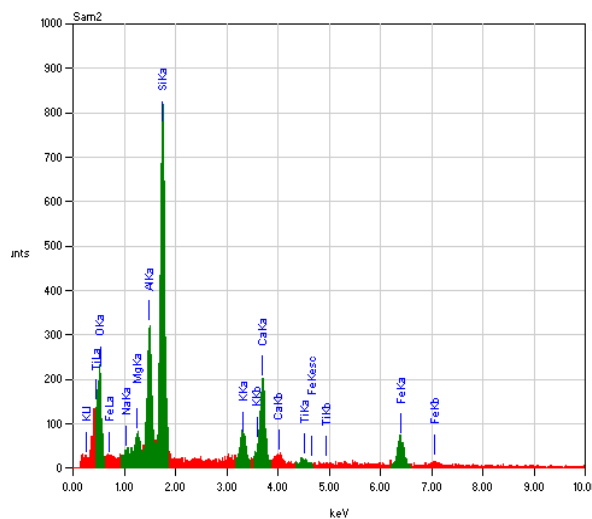


Рисунок 2. – Рентгенограмма образца кирпича, изготовленного из керамической массы состава 2

Элементы состава 2, масс %:
 Na_2O – 1,614;
 MgO – 2,326;
 Al_2O_3 – 12,6477;
 SiO_2 – 39,3959;
 K_2O – 6,5573;
 CaO – 20,8187;
 TiO_2 – 1,4446;
 FeO – 15,1958

Анализируя данные, представленные на рисунках 1–4, установлено, что с увеличением процента вложения неорганических железосодержащих отходов снижается содержание SiO_2 (47,7641 и 39,3959 масс.% соответственно по составу 1 и 2) и увеличивается содержание FeO (12,5671 и 15,1958 масс.% соответственно). Снижение содержания SiO_2 связано с уменьшением количества исходной глинистой породы в составе сырья. Увеличение процента вложения отходов приводит также к увеличению содержания CaO (12,6099 и 20,8187 масс.% соответственно).

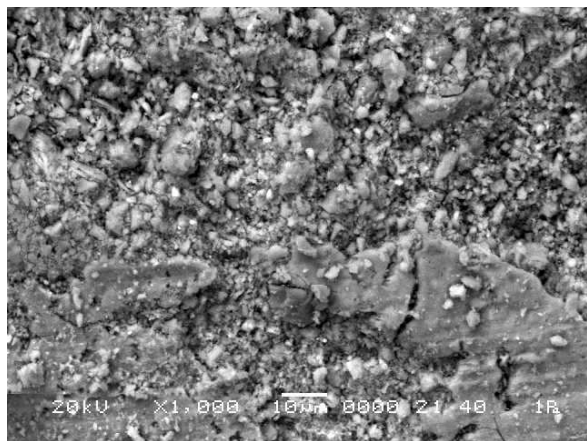


Рисунок 3. – Микроструктура образца кирпича, изготовленного из керамической массы состава 1 (увеличение в 100 раз)

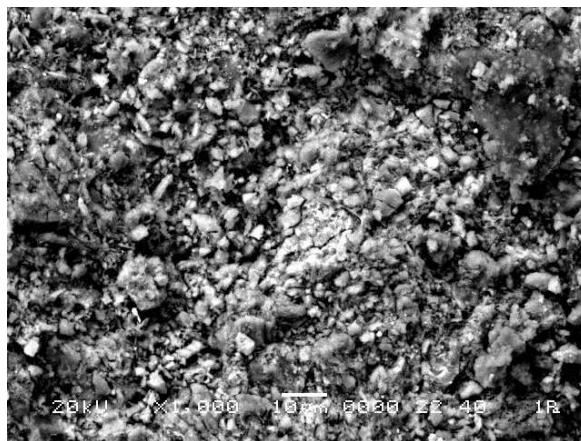


Рисунок 4. – Микроструктура образца кирпича, изготовленного из керамической массы состава 2 (увеличение в 1000 раз)

Микроструктура образцов показывает, что увеличение содержания железосодержащих отходов в составе для изготовления кирпича приводит к появлению более гранулированной структуры (рисунок 4). Это, в свою очередь, приводит к снижению основных физико-механических показателей кирпича. В то же время влияние введенных добавок на основные физико-механические показатели кирпича (морозостойкость, предел прочности, водопоглощение) зависит от их дисперсности и зернового состава. Например, мелкозернистая добавка неорганических отходов, ухудшая сушильные свойства сырца, вместе с тем повышает прочность готовых изделий, спекаясь с глинистой породой при обжиге. Как отщипывающая добавка шлам продувочной воды наиболее эффективен при максимальном размере зерен, а также при содержании фракции размером менее 0,3 мм не более 5% [4].

Дальнейшие исследования опытной партии керамического кирпича были проведены на испытательном комплексе ОАО «Обольский керамический завод». Испытания подвергались следующие образцы: кирпич керамический рядовой полнотелый одинарного пластического формования; кирпич керамический рядовой пустотелый утолщенного пластического формования; кирпич керамический рядовой пустотелый одинарного пластического формования; камень керамический рядовой. Образцы опытной партии были изготовлены с вложением железосодержащих отходов в диапазоне от 10 до 25% с шагом 5%. Методика испытаний соответствовала требованиям ТНПА. Результаты проведенных испытаний представлены в таблице 5.

Таблица 5. – Результаты испытаний образцов кирпича по физико-механическим показателям

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. %)			
			10	15	20	25
1. Морозостойкость, циклы	СТБ 1160-99 п. 4.5 п. 5.5	не менее 15	19	20	20	18
2. Предел прочности, МПа	СТБ 1160-99 п. 4.4, п. 5.3 табл. 4					
- при сжатии, МПа		15,0...17,5	16,5	19,9	15,8	18,8
- при изгибе, МПа		1,5...3,1	2,0	2,9	3,2	1,6
3. Водопоглощение, %	СТБ 1160-99 п. 5.4	не менее 8	18	16,5	16,8	17

Результаты проведенных исследований показывают, что вложение неорганических железосодержащих отходов в состав керамического кирпича не снижают его физико-механических показателей. 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 неорганических железосодержащих отходов составляет 15...20% (масс.) [4; 6].

Получаемый материал по водо- и морозостойкости превосходит обычный керамический кирпич, имеет меньшие значения водопроницаемости, лучший товарный вид. Кирпич получается с минимальной влажностью, что уменьшает продолжительность сушки сырца. Кирпич, изготовленный с добавками шлама, обладает стабильной прочностью и высокой морозостойкостью. Он характеризуется высокой кислотостойкостью и низкой истираемостью. Неорганические железосодержащие отходы станций обезжелезивания и ТЭЦ содержат цветные оксиды железа, что позволяет регулировать и улучшать цветовую гамму.

Разработанные составы и полученные образцы кирпича также были испытаны по показателям радиационной безопасности в лаборатории Витебского центра стандартизации, метрологии и сертификации. Испытывались следующие образцы: 1 – бой кирпича керамического рядового полнотелого одинарного пластического формования, кирпича керамического рядового пустотелого утолщенного пластического формования, кирпича керамического рядового пустотелого одинарного пластического формования, камня керамического рядового; 2 – глина, карьер «Заполье»; 3 – пресс-порошок (глина порошкообразная); 4 – неорганические железосодержащие отходы. 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. В таблице 6 приведены результаты испытаний.

Таблица 6. – Результаты испытаний образцов 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

В итоге установлено, что все образцы по всем требуемым показателям соответствуют стандарту – ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов» [7]. Результаты выполненной работы имеют практическое значение. Получен патент № 18790 от 20.08.2014 на изобретение «Керамическая масса для производства строительного кирпича», на ОАО «Обольский керамический завод» [8] разработана технологическая карта изготовления керамического кирпича методом пластического формования. Технологическая карта содержит перечень технологических операций, входящих в состав технологических процессов, порядок и приемы их выполнения, требования к сырью и материалам, технологические параметры продукции. Поскольку неорганические железосодержащие отходы станций обезжелезивания и водоподготовки относятся к 3 классу опасности, то для производства опытной партии кирпича керамического (3000 шт.) методом пластического формования (кирпич керамический рядовой полнотелый одинарный, пластического формования, с добавкой отходов химводоподготовки (код – 8410500) было получено специальное разрешение (лицензия) на право осуществления деятельности, связанной с воздействием на окружающую среду на основании решения Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь. В настоящее время решается вопрос об отнесении керамического кирпича, содержащего отходы станций обезжелезивания и ТЭЦ, к инновационной продукции.

Заключение. Ежегодно на станциях обезжелезивания и ТЭЦ Республики Беларусь образуются тысячи тонн шламов, которые состоят в основном из оксидов, гидроксидов, карбонатов железа, кальция, магния, алюминия и являются ценным химическим сырьем. Их химический, фазовый, дисперсный состав может изменяться в широких пределах в зависимости от состава вод и способов очистки. Образующиеся шламы вывозятся для складирования на специально отведенные полигоны или площадки и практически не утилизируются. В результате проведенных исследований определен состав неорганических

отходов (шлама), образующихся на станциях обезжелезивания и теплоэлектроцентралях. Установлен состав железосодержащих отходов, образующихся на станциях обезжелезивания и при водоподготовке на теплоэлектроцентралях. В результате исследований установлена возможность производства на основе глинистого сырья с добавкой неорганических железосодержащих отходов кирпича методом пластического формования. Разработаны составы керамических масс для изготовления кирпича, содержащие различные процент вложения неорганических отходов. Проведены исследования кирпича позволившие установить, что 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 неорганических железосодержащих отходов составляет 15...20% (масс.). Разработанные составы для изготовления керамического кирпича с добавками неорганических железосодержащих отходов отвечают насущным задачам получения высококачественных строительных материалов и позволяют значительно улучшить экологическую ситуацию на территории водонасосных станций и ТЭЦ. Результаты работы в дальнейшем будут использованы при исследовании возможности изготовления других видов строительных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Состояние природной среды Беларуси : эколог. бюл. 2015 г. / под ред. В.Ф. Логинова. – Минск, 2016. – 363 с.
2. Гречаников, А.В. Керамические строительные материалы с использованием неорганических отходов станций обезжелезивания и ТЭЦ / А.В. Гречаников, А.П. Платонов, С.Г. Ковчур // Инновации. Инвестиции. Перспективы : материалы междунар. форума, Витебск 19–20 марта 2015 г. – Витебск : Витебский областной центр маркетинга, 2015. – С. 61–62.
3. Гречаников, А.В. Изготовление строительных материалов с использованием промышленных отходов / А.В. Гречаников, А.А. Трутнев // Стройиндустрия. Инновации в строительстве. – 2013 : сб. материалов науч.-практ. конф. ККУП «Витебский областной центр маркетинга», Витебск, 25–27 апр. 2013 г. – Стройаналитик. – 2013. – С.48–49.
4. Изготовления керамического кирпича с использованием промышленных отходов / А.П. Платонов [и др.] // Вестн. Витеб. гос. технолог. ун-та. – 2015. – № 28. – С. 128–134.
5. Изготовление кирпича керамического с использованием неорганических отходов теплоэлектроцентралей / А.А. Трутнев [и др.] // Новое в технике и технологии текстильной и легкой промышленности : сб. матер. междунар. науч. конф., ВГТУ, Витебск, 27–28 нояб. 2013 г. ; ВГТУ. – Витебск, 2013. – С.176–180.
6. Кирпич и камни керамические. Технические условия : СТБ 1160-99. – Взамен ГОСТ 530-95, ГОСТ 7484-78 ; Введ. 1999.06.02. – Минск : М-во архитектуры и строительства Респ. Беларусь, 1999. – 47 с.
7. Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов : ГОСТ 30108-94 ; Введ. 1995.01.01. – М. : Стандартиформ, 2007. – 11 с.
8. Керамическая масса для производства строительного кирпича : пат. 18790 Респ. Беларусь / А.П. Платонов, А.А. Трутнев, С.Г. Ковчур, А.С. Ковчур, П.И. Манак ; заявитель Витеб. гос. технолог. ун-т. – № а 20130766 ; заявл. 17.06.2013 ; опубл. 30.12.2014 // Афіцыйны бюл. / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2014. – № 11 (182). – С. 76.

Поступила 09.03.2017

USE OF THE FERRIFEROUS WASTAGE OF COMBINED HEAT AND POWER PLANT AND STATIONS OF DEFERRIZATION FOR MANUFACTURE OF THE CERAMIC BRICK

A. HRACHANIKAU, A. KAUCHUR, I. TSIMANAV, S. KAUCHUR

The new composition of raw materials is developed for manufacture of a ceramic brick with use of the inorganic wastage which is formed at water treatment on combined heat and power plants and the stations of deferrization. Chemical composition of the calcinated ferriferous wastage is defined. Content of heavy metals in a wastage decided on the help of the atomic and issue analysis. Tests of the ceramic brick containing from 5 to 25% are carried out to laboratories (masses.) ferriferous wastage instead of clay. It is established that the brick containing the inorganic calcinated wastage conforms to requirements of STB 1160-99 “A brick and stones ceramic. Technical specifications”. Influence of contents in a feed stock of a ferriferous inorganic wastage on the structurization processes happening in a ceramic brick is investigated. Influence of distribution of sizes of a wastage on process of formation of products is studied. On JSC “Obolsky keramichesky zavod” the experimental batch of a ceramic brick is produced.

Keywords: *inorganic waste, combined heat and power station of deferrization, ceramic brick, physico-mechanical properties.*