



УДК 628.113+628.196

## Получение керамических материалов строительного назначения с использованием отходов станций обезжелезивания

Валентин Романовский, Елена Крышилович, Павел Клебеко

Проблема использования отходов производства довольно остро стоит как в России, так и в любой стране мира, а на их удаление и хранение затрачивается до 10% стоимости производимой продукции. Несмотря на то, что многие из отходов перерабатываются, некоторые не находят применения до сегодняшнего дня. Одними из таких отходов являются отходы водоподготовки: в первую очередь это осадки коагуляции, осадки обезжелезивания, отработанные фильтрующие материалы, такие как отработанные сульфогли, отработанные ионообменные смолы и др. Эти отходы относятся к 3 и 4 классам опасности. Для некоторых классов опасности не определен.

Среди всех образующихся отходов отходы водоподготовки занимают относительно небольшую долю. Данные отходы складываются на территориях объектов, где они образуются, и вывозятся на захоронение на полигоны.

Для разработки или обоснования выбора технологии использования отходов необходимо обладать информацией по их объемам образования, а также химическому составу. В таблице 1 приведен элементный состав осадков обезжелезивания, отобранных для исследования на различных станциях.

Как видно из таблицы 1, в состав осадков обезжелезивания входят: Fe, Ca, Mn, Al, Si, C, O. Содержание железа может варьироваться от 35 до 80% в зависимости от состава подземных вод и состояния водозаборных сооружений.

В литературе представлены исследования использования осадков станций обезжелезивания в составе ингредиентов различного функционального назначения: наполнителей, промоторов адгезии резины к металлам, активаторов вулканизации [1, 2], для создания жаростойкого покрытия поддонов и изложниц или в качестве добавок при выпуске портландцемент-

Представлены результаты использования осадков обезжелезивания при производстве керамического кирпича в количестве 10-60% сверх 100% в составе шихты. Анализ свойств полученных образцов проводился по следующим показателям: усадка, теплоемкость, прочность, плотность, морозостойкость, водопоглощение, цвет. Представлены данные рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Охарактеризовано влияние соединений железа на химизм процесса спекания.

**Ключевые слова:** водоподготовка, обезжелезивание, керамический материал, осадок обезжелезивания.



та, строительных материалов [3], например, керамзита, при изготовлении шпательок и мастик, заменяя им мел или меловую пасту, катализаторов [4], сорбентов [5, 6], пигментов [7, 8], тротуарной плитки [8].

Широкое распространение получило направление использования отходов производства в качестве добавки в шихту при приготовлении строительных материалов различного назначения. Например, широко распространено использование опилок в производстве керамического кирпича, возвращение в процесс про-

изводства боя несоответствующей продукции.

В связи с этим целью настоящего исследования является установление возможности использования отходов водоподготовки в составе керамических масс для получения архитектурно-строительной керамики с требуемыми декоративными и физико-техническими характеристиками, а также выявление основных закономерностей формирования окраски во взаимосвязи с процессами спекания, структуро- и фазообразования материалов.

**Романовский Валентин Иванович**, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры промышленной экологии Белорусского государственного технологического университета, старший научный сотрудник кафедры поверхностных явлений и коррозии Королевского технологического института. DrottningKristinasvag 51, SE-100 44 Stockholm, Sweden. Royal Institute of Technology. E-mail: V.Romanovski@yandex.ru

**Крышилович Елена Владимировна**, кандидат химических наук, ассистент кафедры общей и неорганической химии, Белорусский государственный технологический университет, e-mail: helb@yandex.ru. Республика Беларусь, г. Минск, 220006, Свердлова 13а.

**Клебеко Павел Альбинович**, аспирант Центральный научно исследовательский институт комплексного использования водных ресурсов. Республика Беларусь, г. Минск, 220086, ул. Славинского, 1/2. E-mail: pavkle@mail.ru



■ Таблица 1. Элементный состав осадков станций обезжелезивания, мас. %

Станции водоподготовки	Fe	Mn	Si	Al	O	Ca	P
Станция 1	69,75	0,92	5,33	0,88	16,06	4,63	1,82
Станция 2	38,41	1,01	17,45	1,19	23,02	2,66	1,1
Станция 3	58,64	16,76	5,17	0,29	12,43	5,06	1,65
Станция 4	77,27	1,12	3,88	0,84	14,57	2,25	0,06
Станция 5	69,2	1,05	4,46	0,43	17,82	4,07	2,97
Станция 6	70,41	1,11	1,64	0,33	19,08	3,71	3,28
Станция 7	46,72	1,03	7,32	1,52	23,74	18,86	0,81

Основным сырьем для производства керамических изделий являются глина и песок. Однако без использования различных добавок невозможно добиться необходимых физико-технических свойств. Одним из способов достижения наилучших параметров является использование в качестве добавок различных отходов. Если учесть, что многие минеральные и органические отходы по своему химическому составу и техническим свойствам близки к природному сырью, а во многих случаях имеют и ряд преимуществ (предварительная термическая обработка, повышенная дисперсность и др.), применение в производстве строительных материалов промышленных отходов является одним из основных направлений снижения материалоемкости этого массового многотоннажного производства.

В то же время снижение объемов разрабатываемого природного сырья и вторичное использование отходов имеет существенное экономико-экологическое значение. В ряде случаев применение сырья из отходов промышленных предприятий практически полностью удовлетворяет потребности отрасли в природных ресурсах. В лабораторных условиях были получены образцы со следующим составом керамической массы: глина - 69,7%, шамот - 11,7%, песок - 18,7. Данный состав аналогичен составу масс используемых на одном из предприятий, занимающегося выпуском керамических строительных материалов. В качестве добавки были использованы осадки обезжелезивания (сверх 100%) - 5-60% (станция 4, таблица 1).

Окраска глины - неоднородная, структура - крупнодисперсная, текстура беспорядочная (комковатая), легко поддается дроблению, хорошо размокает в воде.

По содержанию  $Al_2O_3$  глина относится к полукислым, а по содержанию  $Fe_2O_3$  и  $TiO_2$  к глинам с высоким содержанием красящих оксидов [9]. Карьерная влажность глины 22-32%, общая усадка 6-8,7%, интервал спекания 50°C.

Песок имеет следующий фракционный состав: 1 мм - 2,0-10,0; 0,5 мм - 2,0-8,0; 0,25 мм - 25,0-40,0; менее 0,25 мм - 45,0-65,0. Влажность песка

не более 6%.

Помол шамота из обжигового боя и несоответствующей продукции после сушки осуществляются на участке приготовления отошающих добавок и автосамосвалом завозится в приемный бункер с ленточным питателем.

Сырьевую смесь готовили пластическим способом путем смешивания исходных компонентов и дальнейшего мокрого помола. Прессование заготовок проводили на гидравлическом прессе. Образцы сушились при температуре  $100 \pm 5^\circ C$ .

Анализируя механизмы спекания черепков и состав шихты и используемой глины в частности при температуре  $950^\circ C$  не происходит достаточного спекания керамического черепка. Интервал оптимального температурного режима обжига образцов составляет  $1000-1050^\circ C$ . При температурах выше  $1050^\circ C$  наблюдается пережог и деформация материала, что объясняется интенсивным образованием легкоплавких эвтектик. Поэтому для синтеза была принята температура  $1000 \pm 5^\circ C$ , характеризующаяся плотным керамическим черепком без признаков пережога и деформации.

Полученные образцы анализировались по ряду физико-механических показателей: теплоемкость, проч-

ность, водопоглощение, морозостойкость, цвет, плотность, усадка и сравнивались с требованиями технических нормативных правовых актов.

Полученные образцы характеризовались равномерной окраской от красно- и рыже-коричневой до темно-коричневой цветовой гаммы с различной насыщенностью и яркостью цвета.

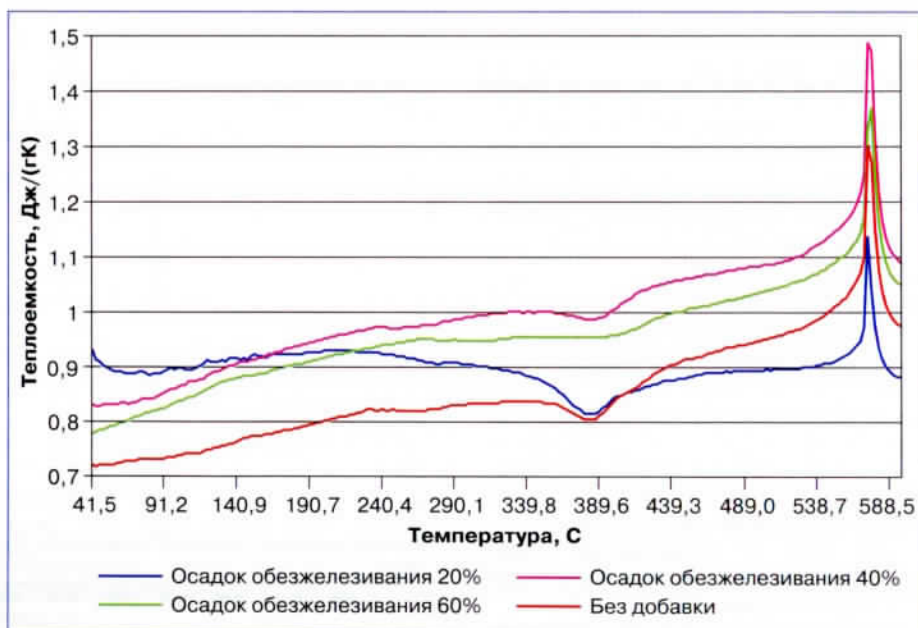
Цветовая гамма опытных образцов оценивалась визуально по шкале 1000-цветного атласа ВНИИ им. Д.И. Менделеева. Определение водопоглощения основано на измерении разницы масс образца насыщенного водой и высушенного по ГОСТ 7025-91. Морозостойкость материала определялась ускоренным методом с использованием насыщенного раствора  $Na_2SO_4$ . Механическая прочность при сжатии и изгибе полученных образцов определялась по стандартной методике согласно ГОСТ 8462-85. Определение теплоемкости проводилось по ГОСТ 23250-78. Рентгенофазовый анализ проб отходов проводился на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (Германия).

На рис. 1 представлены графики, отражающие изменение теплоемкости образцов с содержанием антрацитов с увеличением температуры.

На рис. 2 представлен ИК-спектр образца без и с добавлением 60% осадков обезжелезивания.

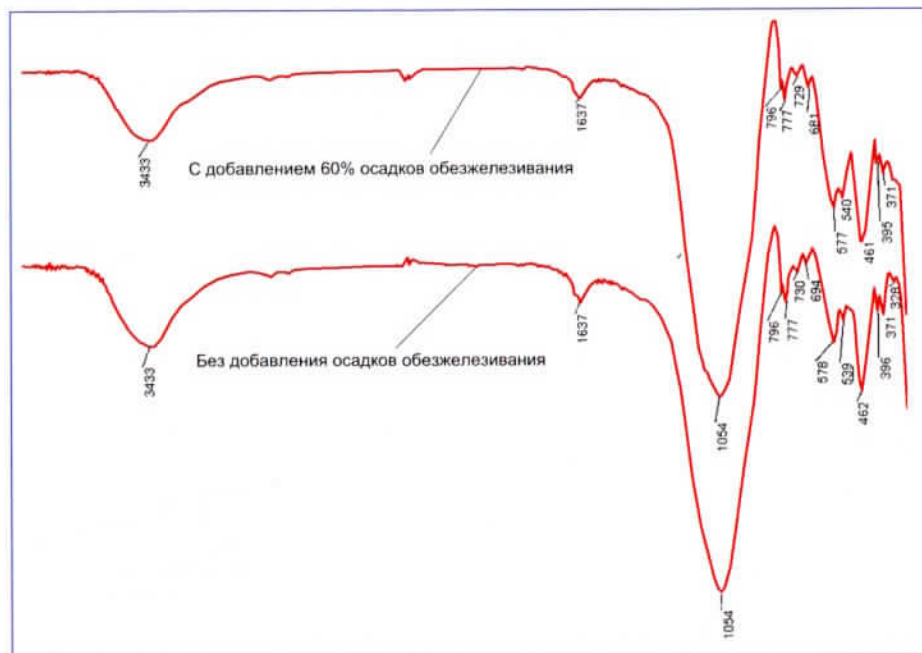
Результаты исследования черепков методом инфракрасной спектроскопии представлены на рис. 2. Присутствие в образцах молекул воды подтверждается наличием полос поглощения в области  $3000-3800\text{ см}^{-1}$  и  $1600-1700\text{ см}^{-1}$ , причем первая характерна для различных форм OH-групп гидроксидов, а вторая для молекул  $H_2O$ .

■ Рис. 1. Изменение теплоемкости образцов с осадком обезжелезивания





■ Рис. 2. ИК-спектр образца без и с добавлением 60% осадков обезжелезивания



Полосы поглощения при 1370-1390  $\text{см}^{-1}$ , 1000-1090  $\text{см}^{-1}$  и 465-474  $\text{см}^{-1}$  относятся к колебаниям атомов в связях Fe-O в структуре оксигидратов железа. Интенсивные полосы поглощения в области 900-1200  $\text{см}^{-1}$  и 400-500  $\text{см}^{-1}$  связаны с наличием валентных и деформационных колебаний связи Si-O. Дуплет в области 780-800  $\text{см}^{-1}$  принадлежит кварцеподобной структуре и в ИК-спектрах служит диагностическим признаком непрореагировавшего кварца.

Присутствие групп  $[\text{AlO}_4]$  подтверждается полосой поглощения на ИК-спектрах в области 720-730  $\text{см}^{-1}$ , а группы  $[\text{AlO}_6]$  дают полосы поглощения в области 500-650  $\text{см}^{-1}$ . Однако последние крайне неактивны и проявляются слабо или вообще не проявляются, а колебания связей в группах  $[\text{AlO}_4]$  частично совпадают с симметричными колебаниями групп  $[\text{SiO}_4]$ .

Полоса поглощения при 550-580  $\text{см}^{-1}$  определяется колебаниями атомов  $\text{Fe}^{2+}$  в тетраэдрической катионной подрешетке. Частоты 570-580  $\text{см}^{-1}$  вызваны колебаниями линейной цепочки, когда атом кислорода окружен одним тетра- и тремя октаэдрами.

Для группировки  $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_6]_2$  полоса поглощения находится в области 300-400  $\text{см}^{-1}$ , для групп  $[\text{Fe}^{2+}\text{O}_6]_2$  - около 320  $\text{см}^{-1}$ .

Наложение максимумов поглощения, характерных для связей Fe-O при различной координации иона железа, деформационных и валентных колебаний связи Si-O не позволяет достоверно отнести характеристические полосы Fe-O к тому или иному типу структурных комплексов.

На рис. 3 представлен РФА-спектр образца с добавлением осадков обезжелезивания.

РФА спектры образца с добавле-

нием осадков обезжелезивания закономерно характеризуются более интенсивными пиками, характерными для гематита и кварца.

Основные характеристики образца: усадка после сушки - 3%, усадка после обжига - 6%, плотность - 1831  $\text{кг}/\text{м}^3$ , водопоглощение - 15,01%; морозостойкость - 20 циклов; прочность - 20,5 МПа; теплоемкость - 0,716 Дж/(гК). Показатели основных физико-технических свойств полученных образцов с добавлением осадков обезжелезивания приведены в таблице 2.

Проанализировав полученные результаты эксперимента при исследовании образцов с добавлением осадка станции обезжелезивания и сравнив их с характеристиками блока керамического по ГОСТ 530-2012, установили, что все образцы относятся ко второму классу средней плотности изделия. Марка по прочности M200.

По морозостойкости все полученные образцы превосходят контрольный. По цветовым характеристикам образцы полностью соответствуют стандарту.

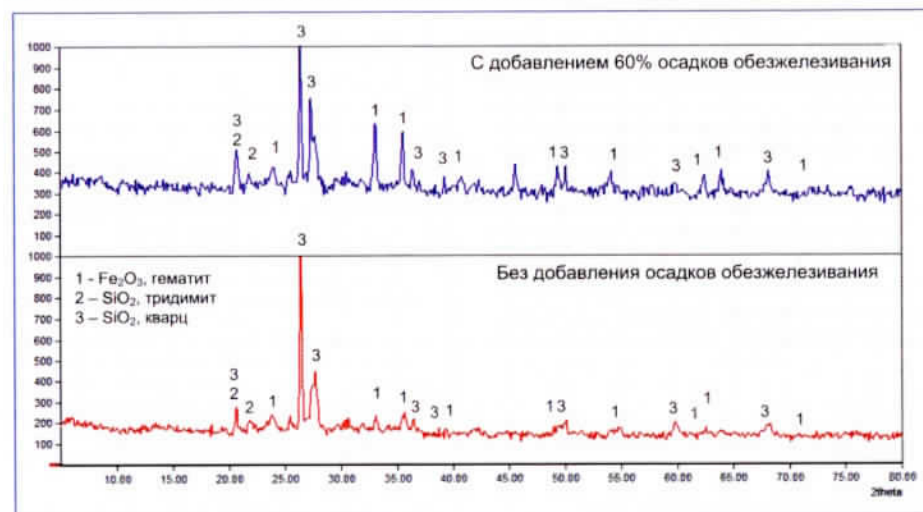
Как видно из таблицы выше, все синтезированные керамические материалы выдерживают минимально необходимое количество циклов попеременного замораживания и оттаивания, и с увеличением доли осадков обезжелезивания проходят через максимум при добавке 30-50% сверх 100%. Более высокие значения морозостойкости полученных материалов по сравнению с образцами, не содержащими осадки, можно объяснить тем фактом, что повышение содержания в составах масс железосодержащих отходов влечет за собой понижение количества метакаолиновой составляющей, вводимой с глиной, что приводит к уменьшению набухания материалов под действием воды и, как следствие, повышает устойчивость образцов к попеременному замораживанию и оттаиванию без признаков разрушения.

Показатели общей усадки образцов изучаемых сечений находятся в пределах 6% и зависят как от количества глинистой составляющей и вводимых отходов. При этом добавление осадков обезжелезивания не приводит к изменению усадки.

Анализ данных «состав-свойство» показывает, что с увеличением количества вводимого в массу отхода до 60% влечет за собой увеличение водопоглощения, что объясняется уменьшением глинистой составляющей, которая выполняет связующую функцию.

Роль оксидов железа, введенных в массы при производстве различных керамических материалов, в том числе и архитектурно-строительных, исследовалась неоднократно. Однако в литературе имеется ряд противоречивых сведений об их влиянии на

■ Рис. 3. РФА-спектр образца с добавлением осадков обезжелезивания





■ Таблица 2. Основные физико-технические свойства образцов

Показатель	Добавка осадка обезжелезивания (сверх 100%)					
	10%	20%	30%	40%	50%	60%
Усадка после сушки, %	-	2	-	6	-	4
Усадка после обжига, %	-	6	-	6	-	6
Теплоемкость (при 35 °С), Дж/(гК)	-	0,929	-	0,846	-	0,777
Прочность, МПа	-	20,9	-	23,5	-	-
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1740	1770	1850	1640	1460	1513
Морозостойкость, циклов	30	50	> 120	> 120	> 120	60
Водопоглощение, %	15,1	15,4	17,6	17,8	24,6	41,7

спекание керамических масс и процессы фазообразования.

Известно, что интенсивность кристаллизации гематита повышается до температуры 1000°С (выбранная в исследованиях). При дальнейшем увеличении температуры интенсивность дифракционных максимумов гематита будет уменьшаться из-за его термической диссоциации. Оксиды железа, содержащиеся в составе керамической массы, при переходе в расплав оказывают заметное влияние на процессы спекания: температура начала образования жидкой фазы понижается приблизительно на 50-70°С, реакционная способность по отношению к кварцу возрастает, вследствие чего вязкость жидкой фазы и системы повышается.

Оксиды железа, содержащиеся в составе керамической массы, оказывают существенное влияние на процессы фазообразования. При обжиге керамических масс, содержащих 7-10% (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+R<sub>2</sub>O), т.е. все образцы с добавкой отходов станций обезжелезивания, образуется расплав, в котором интенсивно оплавляются зерна кварца.

В литературе приводятся достаточно противоречивые сведения о влиянии Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на процесс образования метакристаллита. Отмечается, что при введении оксидов железа в

керамические массы при обжиге в интервале температур 1000-1150°С исключается возможность образования кристобалита, который отрицательно влияет на физико-механические свойства керамических изделий.

Установлено, что добавление к глине железосодержащих шламов в количестве от 5 до 60 % способствовало углублению в различной степени естественного цвета красножгущей глины и получению образцов лицевого керамического кирпича от красно-коричневых до коричневых цветов с различными оттенками, яркостью и насыщенностью тона. Формирование у образцов указанной цветовой гаммы объясняется высоким содержанием в массах соединений железа (до 78% в пересчете на Fe), являющихся важнейшими хромофорами.

Кроме того, цвет исследуемых образцов во многом зависит от наличия и количественного соотношения железосодержащих кристаллических фаз, которые характеризуются различной окраской. По-видимому, образующиеся в процессе обжига гематит ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и магнетит ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), обуславливают красно-коричневый и коричневый цвет соответственно.

Таким образом, установлено, что химический состав массы, и, следовательно, строение образующегося при обжиге расплава оказывает су-

щественное влияние на физико-технические свойства и процессы спекания различных керамических масс.

Использование осадков обезжелезивания в производстве керамического кирпича позволит не только улучшить качество продукции, но и снизить воздействие на окружающую среду, снизить экологический налог за хранение и захоронение отходов, а также сэкономить сырьевые ресурсы, используемые в производстве керамических изделий строительного назначения. Кроме того, использование отходов производств - один из эффективных способов экономии природных материалов.

#### Литература:

1. Систер, В. Г. Переработка и обезвреживание осадков и шламов / В. Г. Систер, В. Н. Клущин, А. И. Родионов. - Москва: Дрофа, 2008. - 248 с.
2. Карякин, Ю. В. Чистые химические вещества / Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. - Москва, 1974. - 408 с.
3. Лисецкий, В. Н. Улавливание и утилизация осадков водоподготовки на водозаборах г. Томска / В. Н. Лисецкий, В. Н. Брюханцев, А. А. Андрейченко. - Томск: НТЛ, 2003. - 164 с.
4. Романовский, В.И. Получение каталитических материалов для водоподготовки и очистки сточных вод из отходов станций обезжелезивания / В.И. Романовский, Д.М. Куличик, П.А. Клебеко, Е.В. Крышилович // Вода magazine. - 2017. - №6(118). - С. 12-15.
5. Адсорбент комплексного действия, способ его получения и регенерации: патент РФ, МПК В01J20/06, В01J20/16, В01J20/30, В01J20/34 / Е. Е. Сироткина. - №2343971; заявл. 22.08.2006; опубл. 20.01.2009.
6. Способ комплексной очистки сильно загрязненной воды: патент РФ, МПК В01D39/02, С02F1/28 / Е. Е. Сироткина, С. С. Сироткин. - №2354439; заявл. 22.08.2006; опубл. 10.05.2009.
7. Самойлов, И. В. Как очистить воду / И. В. Самойлов. - Ростов-на-Дону, Феникс. - 2000.
8. Ковалев, А. Я. Обезжелезивание воды / А. Я. Ковалев // Вода. - 2003. - №7.
9. Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация: ГОСТ 9169-75. - Введ. 30.06.1976. - Москва: Издательство стандартов, 2001. - 7 с.

## Production of ceramic materials of construction purpose with use of deironing stations

The results of the use of deironing sediments in the production of ceramic bricks in the amount of 10-60% in excess of 100% in the composition of the batch are presented. Analysis of the properties of the obtained samples was carried out according to the following indicators: shrinkage, heat capacity, strength, density, frost resistance, water absorption, color. The data of X-ray phase analysis and IR spectroscopy are presented. The effect of iron compounds on the chemistry of the sintering process is described.

**Keywords:** water treatment, deironing, ceramic material, iron-containing sediment.

**Romanovsky Valentin Ivanovich**, candidate of technical Sciences, senior lecturer of the Department of industrial ecology of the Belarusian state technological University, senior researcher of the Department of surface phenomena and corrosion, Royal Institute of technology, Surface and Corrosion Science, Royal Institute of Technology. DrottningKristinasvag 51, SE-100 44 Stockholm, Sweden. Royal Institute of Technology. E-mail: V.Romanovski@yandex.ru

**Kryszalowicz Elena Vladimirovna**, candidate of chemical Sciences, assistant Professor, Department of General and inorganic chemistry, Belarusian state technological University, e-mail: helb@yandex.ru. Minsk, Republic of Belarus, 220006, Sverdlova 13A.

**Klebeko Pavel Albinovich**, postgraduate of Central scientific research Institute of complex use of water resources. 220086, slavinskiy str., 1/2, Minsk, Republic of Belarus, e-mail: pavkle@mail.ru