

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о возможности и перспективности применения отечественных каолинов для производства керамики строительного и технического назначения.

Литература

1. Сергиевич, О. А. Особенности гранулометрического и минералогического составов каолинов месторождений Республики Беларусь / О. А. Сергиевич // Строительные материалы. – 2012. – № 8. – С. 17–19.
2. Особенности химико-минералогического состава и свойства каолинов белорусских месторождений / О. А. Сергиевич [и др.] // Стекло и керамика. – 2012. – № 3. – С. 25–31.
3. О возможности повышения кондиционности каолинового сырья Республики Беларусь различными методами обогащения / Г. Н. Малиновский [и др.] // Строительная наука и техника. – 2011. – № 4. – С. 7–13.
4. Сергиевич, О. А. Получение керамического кирпича на основе каолинов белорусского месторождения «Ситница» / О. А. Сергиевич // Технология – 2012: материалы Международ. науч.-техн. конф., Северодонецк, 6–7 апр. 2012 г. / М-во образования и науки, молодежи и спорта Украины, Технол. ин-т СЧУ им. В. Даля (г. Северодонецк) [и др.]. – Северодонецк: Технолог. ин-т СЧУ им. В. Даля, 2012. – Ч. 1. – С. 151–152.
5. Попов, Р. Ю. Получение материалов технического назначения с использованием каолинов месторождений Республики Беларусь / Р. Ю. Попов, К. Б. Подболотов, И. Л. Пытько // Технология – 2012: материалы Международ. науч.-техн. конф., Северодонецк, 6–7 апр. 2012 г. / М-во образования и науки, молодежи и спорта Украины, Технол. ин-т СЧУ им. В. Даля (г. Северодонецк) [и др.]. – Северодонецк: Технолог. ин-т СЧУ им. В. Даля, 2012. – Ч. 1. – С. 147–149.

WAYS AND POSSIBILITIES OF USE OF ENRICHED KAOLIN OF THE REPUBLIC OF BELARUS

Results of research of natural and processed kaolin of the Republic of Belarus to obtain ceramic construction materials (bricks, tiles for walls) and technical purpose (heat-resistant and refractory materials). The possibility of using domestic raw materials for the production of ceramics with the necessary complex of physical and chemical properties.

УДК 666.321

В. А. БИРЮК¹, И. В. ПИЦ², Ю. А. КЛИМОШ², Р. Ю. ПОПОВ²

ПУТИ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА В ТЕХНОЛОГИИ СТЕНОВОЙ КЕРАМИКИ

¹Командно-инженерный институт МЧС,
Беларусь, vik_biruk@tut.by,

²Белорусский государственный технологический университет,
Беларусь, keramika@bstu.unibel.by

Приведены результаты исследований по разработке составов масс для стеновых керамических материалов с использованием отходов целлюлозно-бумажного производства. Установлено положительное влияние волокносодержащего осадка сточных вод

на физико-химические свойства: водопоглощение, плотность, пористость и цветовые характеристики синтезированных материалов. Выявлена принципиальная возможность использования осадка сточных вод – скопа в технологии керамического кирпича.

Введение. Одной из многочисленных экологических проблем современной цивилизации является утилизация отходов производства и потребления, в том числе осадков сточных вод очистных сооружений.

Применяемые на сегодняшний день способы захоронения, складирования, сжигания, компостирования и использования осадков сточных вод в сельском хозяйстве становятся с каждым годом все более ограничены, что обусловлено ужесточением законодательства в области утилизации отходов как в нашей республике, так и в странах Европейского Союза.

Целлюлозно-бумажная промышленность – одна из наиболее водоемких отраслей промышленного производства. Она характеризуется большим расходом воды на 1 т продукции – до нескольких десятков кубических метров. Степень водооборота должна обеспечиваться на уровне 80–90%, расход свежей воды достигается 5–25 м³/т бумаги. Так, на 1 т картона и бумаги, вырабатываемых из неотбеленной целлюлозы, образуется 10–20 м³ сточных вод, а из отбеленной целлюлозы – более 70 м³ [1].

Утилизация данного вида отходов позволит отчасти решить экологическую проблему, сберечь средства, затрачиваемые на выплату штрафов и получить дополнительную прибыль за счет реализации побочной продукции.

Целью настоящей работы явилось исследование возможности использования отходов целлюлозно-бумажного производства в технологии производства керамического кирпича, разработка составов масс и технологических режимов их получения.

Методы исследований. При проведении исследований определялись усадка, водопоглощение, плотность, пористость, механическая прочность при изгибе, коэффициент теплопроводности согласно требованиям СТБ 1719–2007 «Блоки керамические поризованные пустотелые. Технические условия».

Эффективная удельная активность радионуклидов ⁴⁰K, ²²⁶Ra, ²³²Th и ¹³⁷Cs в синтезированных материалах определялась с помощью гамма-радиометра РУГ-91М.

Определение коэффициента теплопроводности материалов проводилось на измерителе теплопроводности ИТ-λ-400 с использованием метода динамического калориметра.

Фазовый состав образцов изучали с помощью рентгенофазового дифрактометра фирмы BRUKER (Германия).

Микроструктуру опытных образцов исследовали с помощью оптического микроскопа со встроенной аналого-цифровой фотокамерой LEICA DMLM.

Экспериментальная часть. В процессе очистки производственных сточных вод, как правило, образуются осадки, различные по химическому составу и физическим свойствам. Анализ статистических данных состава осадка сточных вод целлюлозно-бумажного производства показал, что их условно можно разделить на три группы:

осадки волокносодержащие, выделяемые при механической очистке первичных отстойников, так называемый «скоп», доля которого составляет 52%; избыточный активный ил, выделяемый во вторичных отстойниках при биологической очистке (46%);

шламлигнин, образующийся в результате химической очистки или доочистки в отстойниках или флотационных сооружениях (2%).

Скоп (волокносодержащие осадки) состоит из коры, целлюлозного волокна, наполнителей, песка, известкового шлама и других минеральных и органических примесей. Содержание целлюлозного волокна в осадке достигает 70–90% к абсолютно сухим веществам. Размеры отдельных волокон составляют 0,2–4,0 мм, концентрация осадка из отстойников – 6–20 г/л, зольность осадка бумажных фабрик – 30–50% [2].

Избыточный активный ил представляет биоценоз, состоящий главным образом из колоний аэробных микроорганизмов, объединенных в хлопья биополимерным веществом, являющимся продуктом жизнедеятельности микрофлоры. Сюда также входят сорбированные частицы волокна (15–20%) и другие включения, концентрация ила при откачке вторичных отстойников составляет 5–15 г/л, органическая часть – 85–90%, зольность – 10–15%.

Шламлигнин содержит высокомолекулярные соединения лигнина и его производных – 55–60%, волокна 8–10%, химикаты реагентной обработки – 10–20% и другие примеси, в том числе может включать некоторое количество активного ила, выносимого из вторичных отстойников. Органическая часть его составляет 79–82%, зольность 18–21%, концентрация шламлигнина 2–3 г/л. Общее количество шлама влажностью 99,8–99,7% составляет 10–15% от расхода очищаемых стоков.

В бывшем СССР основная масса осадков предприятий бумажной промышленности после уплотнения до 15–25 г/л удалялась в шламонакопители, представляющие собой угрозу для окружающей среды.

В последние годы известно немало работ по использованию активного ила и лигнина в различных отраслях промышленности [3].

Касательно скопа предусматривается его механическое обезвоживание с последующей термической сушкой, сжиганием и последующим внесением в почву. Однако такие решения требуют больших капиталовложений (30–40%) и значительных эксплуатационных затрат (20–50%) от стоимости очистных сооружений и себестоимости очистки [4]. Кроме того, такое направление не решало радикально проблему утилизации осадков и задачу охраны окружающей среды в связи со значительным количеством вторичных выбросов (газопылевых, золы).

В связи с этим данный отход зачастую применяется как удобрение в сельском и лесном хозяйстве, в качестве пересыпочногo материала на полигонах ТБО.

Наибольший интерес в технологии производства строительных материалов, как одной из материало- и энергоемкой отрасли промышленности пред-

ставляет скоп, который состоит из коры, целлюлозного волокна, наполнителей, песка, известкового шлама и минеральных примесей. Минеральная часть содержит до 90% каолина.

На РУП «Завод газетной бумаги» (г. Шклов, Могилевская обл.) в результате очистки производственных сточных вод образуется осадок с влажностью 69–74%, который по проекту после обезвоживания на фильтр-прессах должен сжигаться на заводской котельной. Однако обезвоженный осадок при подаче его в топку котла не сжигается, а спекается ввиду повышенного содержания минеральных частиц.

В связи с этим обезвоженный осадок складировается на площадке предприятия ежедневно в объеме 15–25 т.

В качестве объектов исследования данной работы были выбраны составы опытных масс на основе белорусской красножгущейся глины месторождения «Гайдуковка», имеющей промышленное значение в производстве керамического кирпича, а в качестве добавки, способствующей изменению цветовых характеристик и образованию пористой структуры, использовали отход целлюлозно-бумажного производства – скоп. При проведении эксперимента применяли скоп с влажностью 38–40 % и плотностью 350 кг/м³.

Опытные образцы были изготовлены по традиционной пластической технологии. Влажность формовочной массы составляла 16–18% и корректировалась с учетом влажности вводимых добавок. Отформованные образцы подвяливали в течение суток, высушивали в сушильном шкафу при температуре 100±5 °С и обжигали в электрической печи при температурах 950, 1000, 1050 °С с выдержкой в течение 1 ч. Содержание добавки изменялось в пределах от 2,5 до 10%.

Физико-химические свойства образцов испытывали по стандартным методикам. Оценка основных эксплуатационных характеристик керамических образцов, полученных с использованием отхода производства бумаги, позволила установить его положительное влияние на характер изменения водопоглощения, пористости и прочности материалов.

Установлено, что при использовании в качестве добавки отхода производства бумаги – скопа прочность при изгибе материалов изменяется в интервале 5,97–9,24 МПа; прочность при сжатии образцов находится в пределах 16,82–17,4 МПа; общая усадка 4,2–5,9%; кажущаяся плотность 1480–1692 кг/м³; водопоглощение 15,64–22,55%; открытая пористость 28,03–32,49%. Определяющее влияние величина пористости оказывает на коэффициент теплопроводности, поскольку воздушные прослойки благодаря низкой проводимости воздуха являются эффективным барьером на пути теплового потока. Теплопроводность керамики зависит от характера пористости (наличия открытых и закрытых пор, их соотношения), морфологии пор (сферические, неизометричные, каналобразующие поры и пустоты). Установлено, что значения коэффициента теплопроводности опытных образцов изменяются в интервале 0,182–0,30 Вт/(м·К). Оптимальное содержание порообразующих добавок

в массах находилось в пределах 7,5–10% в зависимости от гранулометрического состава и плотности добавки. Кроме этого, было установлено, что при превышении содержания скопа более 12% значительно ухудшаются формовочные свойства керамических масс и их связующая способность.

Сравнительная характеристика опытных образцов, полученных при использовании в составах масс на основе глины «Гайдуковка» без добавок и с добавкой отхода целлюлозно-бумажного производства – скопа, приведена в таблице.

Сравнительная характеристика синтезированных материалов

Показатель	Значение показателя для образцов	
	без добавок	с использованием скопа
Температура обжига, °С	1000	1000
Водопоглощение, %	12,5	22,5
Кажущаяся плотность, кг/м ³	1750	1580
Открытая пористость, %	22,2	32,8
Общая усадка, %	3,4	4,2
Предел прочности при изгибе, МПа	15,6	10,5
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,4	0,22

Отмечено положительное влияние добавки на окраску материалов. Так, при температуре обжига 1000 °С образцам на основе глины «Гайдуковка» без добавок соответствовала красно-коричневая окраска, а с максимальным содержанием скопа – желто-розовая. Определение окраски материалов проводилось визуально по атласу цветов, путем сопоставления цвета образца с эталонной карточкой.

Вместе с тем следует отметить, что при увеличении содержания в составах керамических масс скопа наблюдается рост предела прочности при изгибе до 10 МПа, что можно объяснить положительным влиянием минеральной составляющей скопа – каолином.

Основными кристаллическими фазами, присутствующими в образцах опытных составов, являются α -кварц (α -SiO₂), гематит (α -Fe₂O₃) и анортит (CaAl₂Si₂O₈). Следует отметить, что для образцов с добавкой скопа характерны несколько более интенсивные пики анортита, что можно объяснить присутствием в зольном остатке значительных количеств карбонатов и силикатов кальция, при разложении которых образуется CaO, который впоследствии связывается в анортит, повышая прочностные показатели материалов.

Определение опытных образцов на морозостойкость показало, что они могут выдерживать 35 и более циклов попеременного замораживания и оттаивания, что соответствует марке морозостойкости F 35.

Значения эффективной удельной активности радионуклидов ⁴⁰K, ²²⁶Ra, ²³²Th и ¹³⁷Cs в синтезированных материалах находятся в пределах до 35 Бк/кг и не превышают действующих норм содержания радиоактивных веществ в сырьевых материалах (370 Бк/кг).

Выводы. Проблема вовлечения в технологический процесс различного рода техногенного сырья и отходов производства является весьма актуальной.

В данной работе проведены исследования по использованию скопа в качестве поризующей добавки в составах керамических масс. На основании результатов выполненных экспериментальных работ установлены закономерности положительного влияния отхода на водопоглощение, плотность и пористость синтезированных материалов. Вместе с тем было отмечено, что при увеличении содержания в составах керамических масс скопа наблюдается рост предела прочности при изгибе до 10 МПа, что можно объяснить участием в спекании минеральной составляющей скопа – каолина.

Было установлено, что использование в составах масс органоминеральной добавки, обладающей высокой теплотворной способностью, позволяет снизить температуру обжига в туннельной печи на 50–70 °С за счет тепла выделяющегося при сгорании скопа.

Установлено оптимальное количество добавок, обеспечивающих получение материалов с заданным комплексом свойств, формирование однородной структуры, оптимального фазового состава и равномерной окраски, а также определены рациональные технологические режимы обжига материалов с целью получения изделий, соответствующих требованиям СТБ 1719.

Литература

1. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / редкол.: П. Осипов [и др.]. – СПб: Политехника, 2002–2006. – Т. 2: Производство бумаги и картона. – Ч. 1: Технология производства и обработки бумаги и картона / В. Комаров [и др.]. – 2005. – 423 с.
2. Баталин, Б. С. Исследование физико-механических свойств скопа картонного производства / Б. С. Баталин, И. А. Козлов // Изв. вузов. Строительство. – 2004. – № 1. – С. 32–34.
3. Handbook of Paper and Board. – Ed. H. Holik. – Wiley-VCH. – 2006. – 505 p.
4. Туровский, И. С. Обработка осадков сточных вод / И. С. Туровский; 2-е изд., перераб. и доп. – М., 1982. – 223 с.

WAYS TO UTILIZE OF PULP AND PAPER PRODUCTION WASTES IN THE TECHNOLOGY OF WALL CERAMIC

Investigations of synthesis of ceramic wall materials with using as addition of paper production wastes, which are by-product at paper production and are formed in great amounts and need utilization are presented in the work. Peculiarities of influence of wastes quantities on physical properties: water absorption, density, porosity and also color characteristics of synthesized materials have been established. On the data base principle opportunity of ceramic brick production of different purposes with using of paper production wastes has been established.