

Влияние осадка водоподготовки на спекаемость и структурно-механические свойства строительной керамики

В статье анализируется влияние осадка водоподготовки на спекаемость и структурно-механические свойства строительной керамики. Выяснено, что рациональным составом шихты для производства кирпича является состав, включающий 15 % осадка водоочистных сооружений, который обеспечивает увеличение пористости на 30 % при сохранении прочности, как у образцов из чистого суглинка.

Ключевые слова: строительная керамика, осадок водоподготовки, спекание, глинистые частицы, пористая структура.

В настоящее время выпуск качественного кирпича во многих регионах РФ ограничен дефицитом качественного глинистого сырья, поскольку большая его часть уже выработана. Одним из путей решения данной проблемы является вовлечение в производство неиспользуемых или ограниченно используемых техногенных отходов, в частности, осадков, образующихся при подготовке питьевой воды [1–3].

В рамках данной задачи было проведено изучение физико-химических процессов и особенностей спекания керамической шихты, происходящих во время технологического процесса изготовления кирпича с добавлением осадка водоподготовки.

Для получения керамики использовались представительные технологические пробы суглинков Камышевского месторождения Новосибирской области, в качестве добавки к которым был использован осадок водоочистной станции № 5 МУП Горводоканал г. Новосибирска (табл. 1).

По своему химическому составу исходное сырье является кислым ($Al_2O_3 < 15$ мас. %), с низким содержанием водорастворимых со-

лей. Анализ гранулометрического состава показал, что камышевский суглинок относится к грубодисперсному сырью (глинистых частиц менее 20 мас. %) и является пылеватым. По пластичности данный суглинок относится к умереннопластичному классу и является среднечувствительным к сушке.

Использованный осадок водоочистки представляет собой смесь минеральных и органических веществ, сформированную в виде коллоидного раствора (влажность 95–97 %) [2]. В нем доминирует оксид кремния и сравнительно много оксидов алюминия, железа, магния и кальция. В минеральной части осадка обнаружено также наличие других (более 20) элементов, органическая часть которых составляет до 45 % массы (табл. 2).

Дисперсная фаза осадков состоит из частиц органического и минерального происхождения различных размеров, форм и свойств. Большее количество частиц имеют анизодиаметрическую форму, что можно объяснить агломерацией частиц при коагуляции и сегментации (рис. 1). На рис. 2 показана кривая гранулометрического состава взвеси осадка.

Таблица 1

Состав минеральной части суглинка и осадка водоочистки

Компонент шихты	Содержание оксидов, мас. %						Потери при прокаливании, %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	
Камышевское	68,70	11,78	4,10	4,76	1,68	3,60	5,62
Осадок водоочистки	53,7	13,2	5,4	4,58	4,7	–	44,7

Таблица 2

Элементный состав органической части осадка водоочистки в пересчете на сухое вещество

Наименование элемента	C	H	N	S	P	O
Содержание в осадке, мас. %	35,0–40,0	4,6–4,9	1,5–2,1	0,6	0,6	16,0

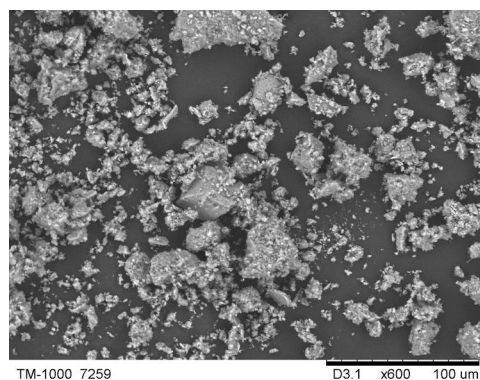


Рис. 1. Микрочастицы осадка водоочистки

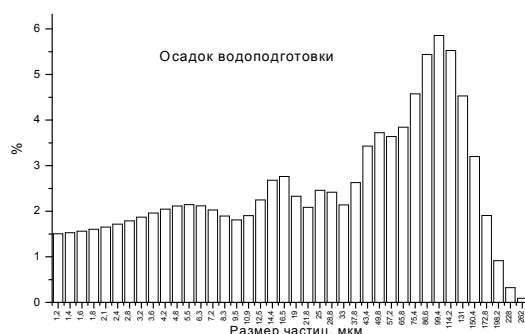
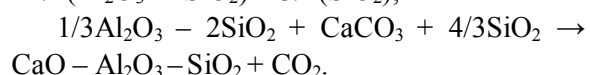
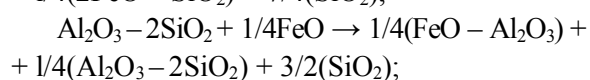
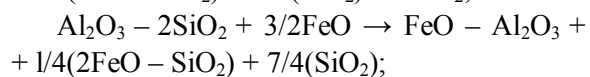
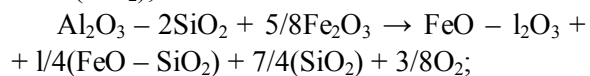
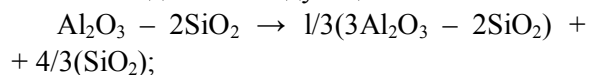


Рис. 2. Кривая гранулометрического состава взвеси осадка

Технологический процесс производства керамических стеновых изделий является процессом непрерывного изменения структуры керамических масс: от коагуляционной структуры масс различной влажности до конденсационной и кристаллизационной структур изделий, формирующихся при их сушке и обжиге [4]. При этом ключевой стадией в технологии производства строительной керамики является обжиг, в процессе которого формируется прочная, водостойкая, умеренно прочная структура. В процессе обжига в керамике протекает ряд физико-химических процессов, оказывающих влияние на формирование ее структуры и свойств.

Основные твердофазные реакции при обжиге керамических изделий на основе суглинков сводятся к следующим:



Степень превращения и скорость твердофазных реакций определяются прежде всего поверхностью вступающих в реакции компонентов. От завершенности твердофазных реакций зависит прочность изделий, поэтому свойства готовой керамики зависят от состава исходного сырья, его степени измельчения, свойств газовой среды в печи, где происходит обжиг, и температурного режима обжига.

Керамические образцы изготавливались из шихты на основе камышенского суглинка с добавлением осадка в количестве от 5 до 30 % методом пластического формования с последующей сушкой и обжигом на воздухе при температурах 950–1100 °С (рис. 3). Масса образцов находилась в пределах 30 мг. У образцов определяли среднюю плотность $\rho_{\text{ср}}$, водопоглощение W , прочность при сжатии σ , а также характер изменения этих параметров в зависимости от состава шихты и температуры обжига T .

Для анализа процессов, которые будут протекать при обжиге керамической шихты кирпича с добавкой осадка, была проанализирована термограмма шихты состава: суглинок – 85 %, осадок – 15 % (рис. 4).



Рис. 3. Керамические образцы на основе камышенского суглинка с добавкой осадка водоподготовки

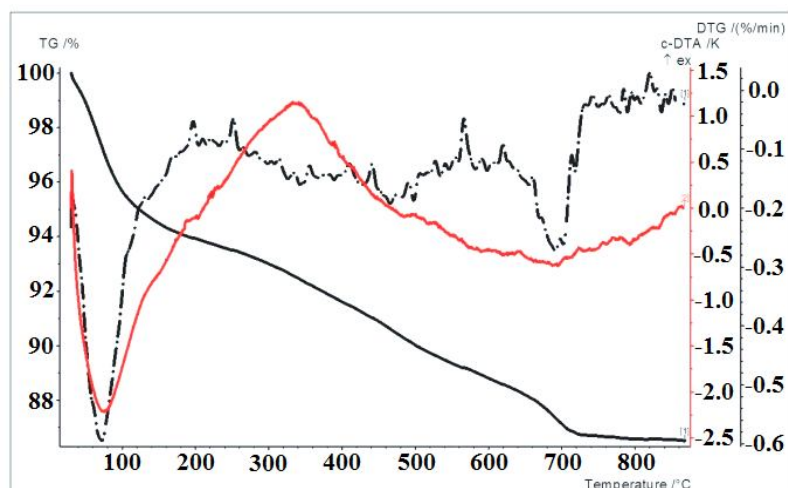
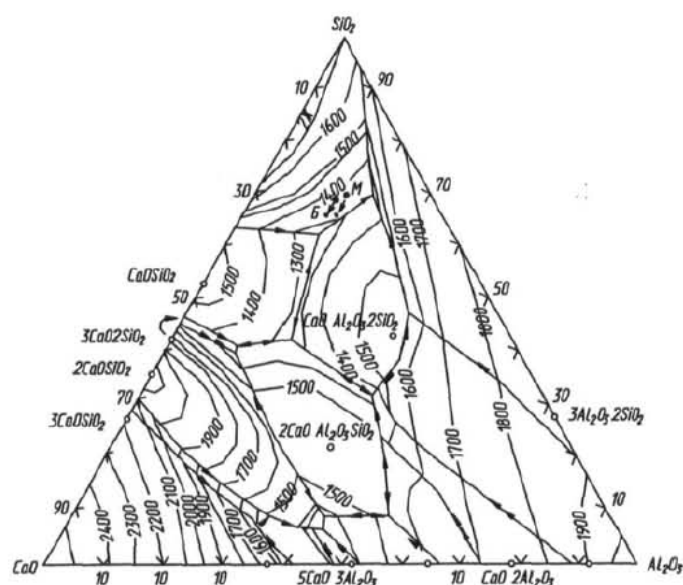


Рис. 4. Термограмма шихты

Дифференциальный термogrавиметрический анализ исследуемых составов, проведенный с помощью микротермовесов TG 209 F1 Libra, показал, что в интервале 60–120 °С наблюдаются эндоэффекты, связанные с удалением адсорбированной воды. В интервале 120–420 °С происходит наиболее интенсивное выгорание органики. Дегидратация глинистых частиц, сопровождающаяся разрушением кристаллических решеток, протекает при температурах 540–560 и 660–720 °С. Из высокотемпературных эндоэффектов следует отметить эффекты, связанные с разложением глинистых минералов (545 и 660 °С) и карбонатов (825 °С).

Известно, что спекание керамических масс происходит под воздействием различных реакций, которые происходят как в твердой фазе между сырьевыми компонентами и продуктами их распада (твердофазное спекание), так и в жидкой фазе под воздействием алюмосиликатных расплавов (жидкостное спекание) [4, 5]. В связи с этим важным фактором, влияющим на спекаемость керамики, является появление расплава в процессе обжига.

Вероятность возникновения расплава можно оценить по кривой плавкости, рассчитанной по диаграмме состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (рис. 5), выбор которой был

Рис. 5. Диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

обусловлен химическим составом суглинка, в котором преобладают оксиды кремния, алюминия и кальция [6].

Расположение точек на диаграмме показывает полное плавление при температуре 1380 °С, что является несколько завышенной оценкой. Анализ кривой плавкости (рис. 6) свидетельствует об отсутствии элемента жидкостного спекания до температуры 1160 °С и позволяет предположить, что данный суглинок относится к труднospекающимся: спекание до 1050 °С происходит без участия расплава, а глинистых частиц недостаточно для активного спекания в твердой фазе.

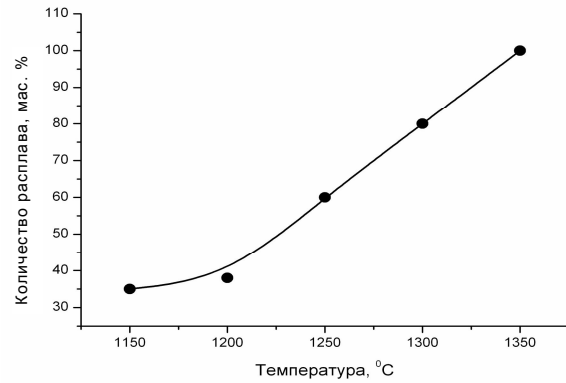
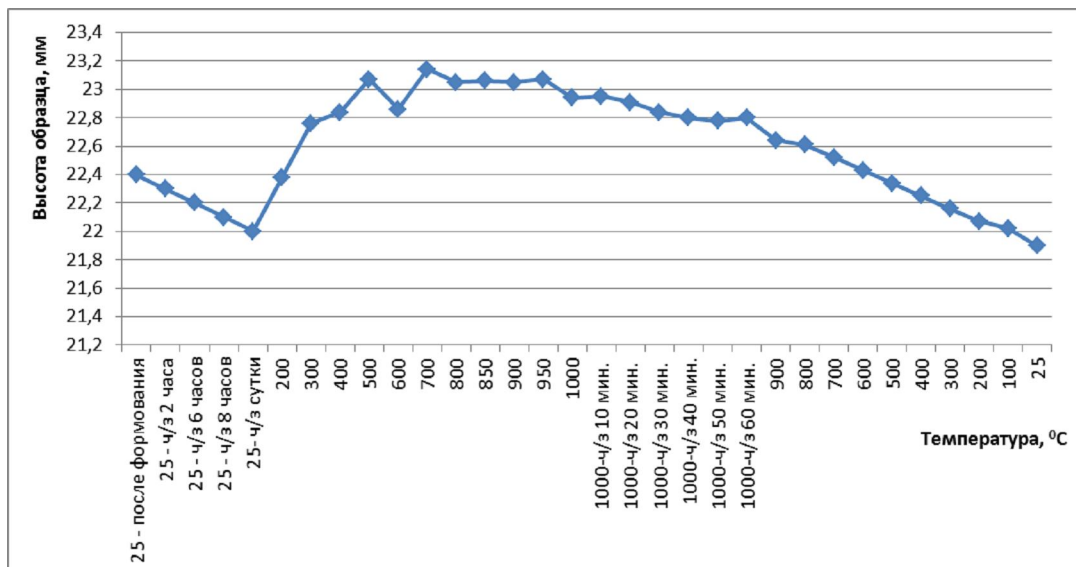


Рис. 6. Кривая плавкости камышевского суглинка, рассчитанная по диаграмме состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

а)



б)

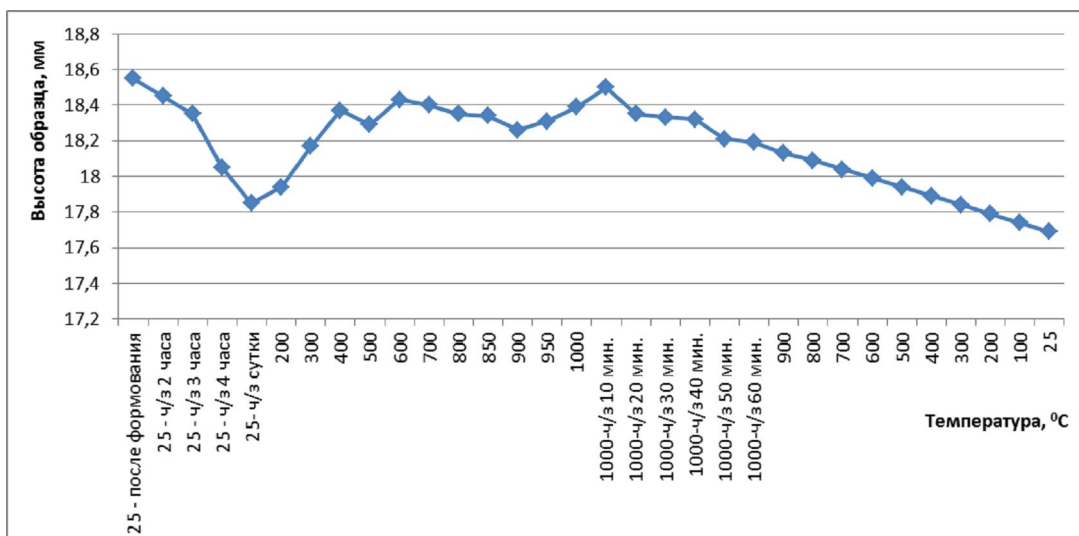


Рис. 7. Дилатометрия образцов: а – без добавления осадка; б – с добавлением осадка 15 %

Дилатометрические исследования образцов, проведенные на высокотемпературном микроскопе горизонтального типа, свидетельствуют, что образцы из чистой глины имеют больший коэффициент термического расширения по сравнению с образцами с добавлением осадка. Следовательно, добавление осадка способствует уменьшению внутренних напряжений при обжиге и снижению трещинообразования.

При увеличении содержания осадка начало усадки сдвигается в сторону более низких температур. Усадка образцов с содержанием 20 % осадка начинается при температуре 850 °С, образцов с 10 % осадка – 880 °С, а образцов без добавления осадка – 900 °С (рис. 7).

Анализ дилатометрических кривых показывает также, что спекание протекает без участия расплава. При этом уменьшение плотно-

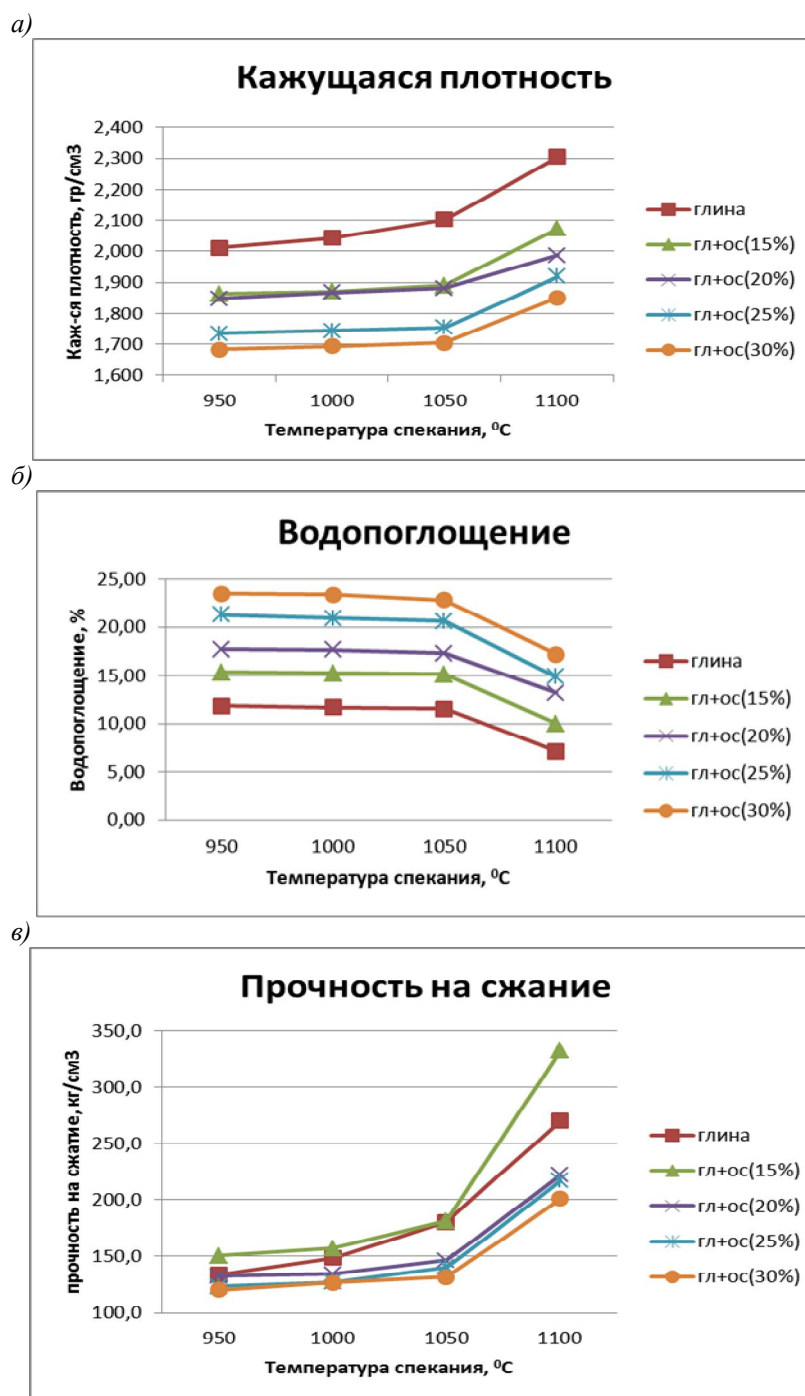


Рис. 8. Зависимость кажущейся плотности (а), водопоглощения (б) и прочности на сжатие (в) образцов от количества добавляемого в шихту осадка и температуры спекания

сти керамики при добавлении в шихту осадка не связано с уплотнением при обжиге, а определяется количеством органической составляющей.

Процесс спекания существенно зависит от количества добавляемого осадка. На это указывает анализ экспериментальных данных по изменению кажущейся плотности, водопоглощения и механической прочности образцов в зависимости от температуры их обжига (рис. 8). С повышением температуры обжига у всех образцов наблюдается уменьшение водопоглощения и увеличение кажущейся плотности и прочности.

Наибольшей прочностью на сжатие обладают образцы, полученные из шихты с добавлением 15 % осадка. При увеличении количества осадка прочность образцов падает и практически достигает значений, характерных для образцов из чистого суглинка. Поскольку рентгенофазовый анализ образцов, спеченных в интервале температур до 1050 °С, проведенный на дифрактометре Bruker D8 Advance, не выявил образования новых фаз, то сохранение и даже некоторое увеличение прочности у образцов с содержанием осадка до 15 % очевидно связано с изменением структуры пористости. Такое заключение подтверждают результаты исследования пористо-капиллярной структуры образцов методом ртутной порометрии: введение осадка приводит к существенному уменьшению доли объема пор размером 5–50 мкм (рис. 9).

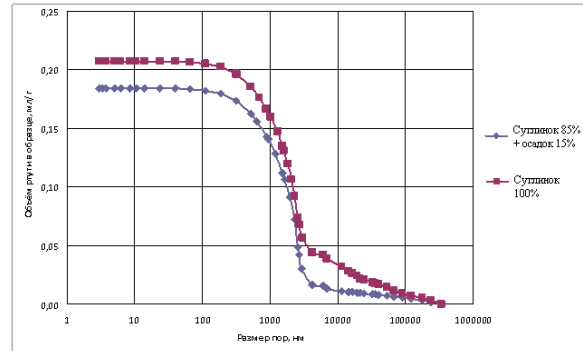


Рис. 9. Распределение пор в образцах по размерам

Результаты исследований, полученные в ходе изучения процесса спекания образцов на основе камышевского суглинка с добавлением осадка водочистки, свидетельствуют, что происходящие при этом физико-химические процессы обусловлены структурой и свойствами осадка, образовавшимися во время его превращения в органоминеральный коллоидный комплекс, а конечный фазовый состав и структура керамики зависят от кинетики и степени структурных превращений, определяемых как внешними (температура обжига), так и внутренними (химический, минеральный и фракционный состав шихты) параметрами. При этом наиболее рациональным составом шихты для производства строительной керамики является состав с содержанием 15 % осадка водочистки, который обеспечивает увеличение пористости кирпича на 30 % при сохранении прочности, как у образцов из чистого суглинка.

Библиографический список

1. Беляев А.Н., Щербакова Е.В. Инновационные технологии утилизации отходов // Стройпрофиль. 2010. № 2/1. С. 36–37.
2. Шахов С.А., Рудая Т.Л., Кожемяченко А.С. Изучение возможности применения осадка водочистки при производстве строительной керамики // Изв. вузов. Строительство. 2013. № 1. С. 54–61.
3. Верецагин В.И., Бурученко А.Е., Кацук И.В. Возможности использования вторичного сырья для получения строительной керамики и ситаллов // Строительные материалы. 2000. № 7. С. 20–22.
4. Павлов В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. М.: Стройиздат, 1977. 240 с.
5. Гузман И.Я. Некоторые принципы образования пористых керамических структур. Свойства и применение (обзор) // Стекло и керамика. 2003. № 9. С. 28–31.
6. Диаграммы состояния силикатных систем. Тройные системы: Справ. / Н.А. Торопов, В.П. Барзакровский, Н.Н. Курцева и др. Л.: Наука, 1972. Вып. 3. 447 с.

Shahov S.A., Rudaya T.L., Nikolaev N.Y. Influence of the Water Treatment Sludge on Caking and Structural and Mechanical Characteristics of Ceramics. The influence of the sludge, caused by water treatment, on caking and structural and mechanical characteristics of ceramics is studied. The research reveals that a rational composition of the furnace charge, for the production of bricks, is a structure comprising 15 % of the water treatment sludge. It ensures a 30 % increase in porosity by maintaining the durability preservation, indicated in the pure loam samples.

Key words: *construction ceramics; water treatment deposit; agglomeration; clay particles; porous structure.*

Шахов Сергей Александрович – доктор технических наук, заведующий кафедрой «Химия» СГУПС. Научные интересы: дискретно-импульсные методы управления структурной организацией дисперсных систем. E-mail: sashakhov@mail.ru

Рудая Татьяна Леонтьевна – аспирант кафедры «Химия» СГУПС. Научные интересы: керамические материалы на основе техногенного органоминерального сырья. E-mail: lativtik@ya.ru

Николаев Никита Юрьевич – аспирант-стажер кафедры «Химия» СГУПС. Научные интересы: керамические материалы на основе техногенного органоминерального сырья. E-mail: nikolaevh13@mail.ru