

Модифицирование керамического кирпича добавками неорганических техногенных продуктов водоподготовки ТЭЦ

Канд. техн. наук, доц. А. С. Ковчур¹⁾, чл.-кор. НАН Беларуси, докт. техн. наук, проф. В. К. Шелег²⁾, докт. техн. наук, доц. В. И. Жорник³⁾, С. А. Ковалева³⁾

¹⁾Витебский государственный технологический университет (Витебск, Республика Беларусь),

²⁾Белорусский национальный технический университет (Минск, Республика Беларусь),

³⁾Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси (Минск, Республика Беларусь)

© Белорусский национальный технический университет, 2020

Belarusian National Technical University, 2020

Реферат. Отходы теплоэлектростанций представляют собой определенную опасность для окружающей среды, а следовательно, и экономические проблемы. Однако в таких отходах содержатся вещества, которые целесообразно использовать для производства строительно-отделочных материалов. Техногенные продукты водоподготовки с теплоэлектростанции «Южная» (осадки химводоподготовки – код 8410500) являются кальцитовой смесью, содержащей более 64 мас. % кальцита. Минералогический состав неорганических отходов определен с помощью рентгенографических и инфракрасных (ИК) спектральных исследований. Механическая активация кальцитовых неорганических отходов приводит к измельчению кальцита и уменьшению количества адсорбированной воды, что влияет на увеличение содержания каркасных структур диоксида кремния, реакционная способность которого напрямую зависит от их количества. Изменения структуры диоксида кремния при механической активации установлены по данным ИК-исследований. Результаты рентгенографических и ИК-исследований глины месторождения «Заполье», используемой в технологии производства керамического кирпича, позволяют отнести ее к сырью с высокой реакционной способностью. В ОАО «Обольский керамический завод» с добавками кальцитовых неорганических отходов теплоэлектростанции произведена опытная партия керамического кирпича. Выполнен рентгеноструктурный анализ образцов полученных кирпичей стандартного состава и с добавками отходов. Исследовано влияние содержания кальцитовых неорганических отходов в исходном сырье на процессы структурообразования керамического кирпича. Добавление в шихту на основе глины месторождения «Заполье» отходов химводоподготовки, содержащих карбонат кальция до 15 мас. %, способствует снижению температуры обжига и появлению расплава. Это приводит к процессам кристаллизации твердых минералов из расплава и увеличению количества стеклофазы, способствующей повышению прочностных свойств керамического кирпича. Установлена возможность использования неорганических отходов (осадков химводоподготовки – код 8410500) теплоэлектростанций в качестве компонента отощающих добавок в глинистое сырье в технологическом процессе производства керамического кирпича.

Ключевые слова: осадки химводоподготовки, отходы, карбонат кальция, алюмосиликат, минералогический состав, механическая активация, фазовый состав, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия

Для цитирования: Модифицирование керамического кирпича добавками неорганических техногенных продуктов водоподготовки ТЭЦ / А. С. Ковчур [и др.] // *Наука и техника*. 2020. Т. 19, № 3. С. 204–214. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2020-19-3-204-214>

Modification of a Ceramic Brick Additives of Inorganic Technogenic Products of Water Treatment of Combined Heat and Power Plant

A. S. Kauchur¹⁾, V. K. Sheleh²⁾, V. I. Zhornik³⁾, S. A. Kovaliova³⁾

¹⁾Vitebsk State Technological University (Vitebsk, Republic of Belarus),

²⁾Belarusian National Technical University (Minsk, Republic of Belarus),

³⁾The Joint Institute of Mechanical Engineering of the NAS of Belarus (Minsk, Republic of Belarus)

Abstract. Waste of combined heat and power plants represents a certain danger to the environment, and hence the economic problems. However such waste contains substances that are advisable to use for production of construction and finishing

Адрес для переписки

Шелег Валерий Константинович
Белорусский национальный технический университет
ул. Б. Хмельницкого, 9,
220013, г. Минск, Республика Беларусь
Тел.: +375 17 292-74-54
metech@bntu.by

Address for correspondence

Sheleh Valery K.
Belarusian National Technical University
9, B. Hmelnitzkogo str.,
220013, Minsk, Republic of Belarus
Tel.: +375 17 292-74-54
metech@bntu.by

materials. Technogenic products of water treatment from the Yuzhnaya combined heat and power plant (sludges of chemical water treatment – code 8410500) are a calcite mixture containing more than 64 wt. % calcite. The mineralogical composition of inorganic waste has been determined while using X-ray and IR-spectral researches. Mechanical activation of calcite inorganic wastes leads to grinding of calcite and a decrease in the amount of adsorbed water, which affects the increase in the content of silica frame structures, the reactivity of which directly depends on their quantity. Changes in the structure of silicon dioxide during mechanical activation are established according to IR studies. The results of X-ray and IR studies of the Zapolye deposit clay used in ceramic brick production technology make it possible to attribute it to raw materials with high reactivity. An experimental batch of ceramic bricks has been produced at JSC “Obolsky Ceramic Plant” with addition of calcite inorganic waste from combined heat and power plants. An X-ray diffraction analysis of samples of the obtained bricks having standard composition and with addition of waste has been carried out. The influence of calcite inorganic waste content in the feedstock on the process of ceramic brick structure formation has been studied in the paper. Addition of chemical water treatment waste containing calcium carbonate up to 15 wt. % to the Zapolye clay mixture helps to reduce a firing temperature and an appearance of the melt. This leads to crystallization processes of solid minerals from the melt and an increase in the amount of glass phase which contributes to improvement of strength properties in ceramic bricks. The possibility of using inorganic waste (sludges of chemical water treatment – code 8410500) of combined heat and power plants as a component of emaciated additives in clay raw materials in the process of ceramic brick production has been established in the paper.

Keywords: water treatment sludges, waste, calcium carbonate, aluminosilicate, mineralogical composition, mechanical activation, phase composition, X-ray phase analysis, infra-red spectroscopy

For citation: Kauchur A. S., Sheleh V. K., Zhornik V. I., Kovaliova S. A. (2020) Modification of a Ceramic Brick Additives of Inorganic Technogenic Products of Water Treatment of Combined Heat and Power Plant. *Science and Technique*. 19 (3), 204–214. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2020-19-3-204-214> (in Russian)

Введение

Сырьевой базой для производства продукции строительного назначения – керамического кирпича марки КРО-300/15 – в ОАО «Обольский керамический завод» является глина месторождения «Заполье» (Витебская область). По своим свойствам сырье относится к группе полукислых глин с умеренной пластичностью, с высоким содержанием оксида железа Fe_2O_3 (6 %) и карбонатными включениями. Глина месторождения «Заполье» – легкоплавкое, слабоспекающееся сырье, имеющее огнеупорность 1280 °С и температуру обжига в диапазоне от 900 до 1100 °С. Кирпич, изготовленный из такой глины, характеризуется повышенной плотностью и малым термическим сопротивлением, но имеет пониженный показатель водопоглощения. Уменьшение марочной прочности изделия, образование трещин и коробление в процессе сушки и обжига кирпича происходят в основном из-за усадки. Для устранения этих недостатков и придания дополнительных свойств изделию необходимо вводить отошающие и выгорающие добавки в исходное сырье. В качестве отошающих добавок используют кварцевый песок, молотые отходы керамического производства (шамот, молотый кирпич размерами частиц 0,5–5,0 мм), тонкомолотый гранитный отсев, полевой шпат. Отошающие добавки способствуют уменьшению пластичности глины и связыванию воды.

В ряде случаев использование отходов промышленного производства позволяет заменить природные ресурсы [1]. Наряду с этим, приме-

нение техногенного сырья решает важную экологическую проблему загрязнения окружающей среды, позволяет уменьшить затраты на производство строительных материалов по сравнению с производством из природного сырья [2]. Известны также результаты зарубежных исследований [3, 4], которые свидетельствуют о мировых тенденциях в индустрии отделочно-строительных материалов, рассматривающих перспективность применения осадков химводоподготовки при изготовлении керамического кирпича. К примеру, химический состав бразильских отходов химводоподготовки близок к составу глины и в технологии производства кирпича позволяет ее частично заменить без добавления песка и шамота. Высокое содержание органических веществ повышает пористость получаемых изделий [4]. Во многих случаях химводоподготовка на теплоэлектроцентралях (ТЭЦ) осуществляется с использованием коагулянта и осадителя, в качестве которых применяются доступные компоненты, такие как железный купорос $FeSO_4$ и гашеная известь $Ca(OH)_2$. Известь, как нейтрализующий агент, применяется довольно широко. Однако до сих пор нет соответствующих технических нормативных правовых актов, регламентирующих ее состав и свойства как осадителя. Поэтому используется обычная строительная известь, а это – большой ее перерасход, что отражается на фазовом составе шлама.

Авторы статьи изучали возможность использования неорганических отходов химической водоподготовки (осадков химводоподготовки –

код 8410500) с ТЭЦ «Южная» ОАО «Витязь» (г. Витебск) в качестве отощающей добавки к глинистому сырью месторождения «Заполье». По результатам химического анализа установлен состав прокаленных неорганических отходов [2]: Fe^{3+} – 24–35 %, Ca^{2+} – 32–34 %, Mg^{2+} – 12–14 %, SiO_2 – 32–17 %. Содержание микроэлементов (ртути, вольфрама, стронция, германия, кадмия и др.) в шламе соответствует требованиям санитарных норм, и сырье может быть рекомендовано к использованию для получения керамических изделий. В связи с этим исследования процессов изменения структуры и свойств керамического кирпича при добавлении шлама под влиянием механической и последующей термической обработки представляют определенный интерес. Так, в ходе высокоэнергетической механической активации генерируются высокие динамические локальные давления, которые могут приводить к изменению структуры обрабатываемых веществ и увеличению их реакционной способности [5].

Материалы и методы исследований

В экспериментах использовали сухую сыпучую крупнодисперсную смесь размерами частиц 0,2–1,5 мм неорганических отходов продувочной воды желто-коричневого цвета ТЭЦ «Южная». Образцы высушивали при нормальных условиях и дополнительной термической обработке не подвергали. Механическую активацию проводили в планетарной шаровой мельнице «Активатор-2S» (пр-во ЗАО «Активатор», г. Новосибирск) в воздушной атмосфере с водяным охлаждением барабанов. Скорость вращения барабанов 1132 об/мин при соотношении частот вращения планетарного диска и барабанов 1:2. Масса стальных шаров диаметром 8 мм – 400 г, масса активируемой смеси – 60 г. Длительность обработки составляла 5–20 мин. Неорганические отходы в количественном отношении 5, 10 и 15 мас. % добавляли в состав шихты при изготовлении опытных образцов керамического кирпича. Основа шихты – глинистая порода светло-коричневого цвета месторождения «Заполье» с крупнодисперсной структурой. Оксидный состав глинистого сырья следующий, мас. %: SiO_2 – 55,7; Al_2O_3 – 14,0; Fe_2O_3 – 6,1; TiO_2 – 0,9; CaO – 7,2; MgO – 2,4; SO_3 – 0,2; Na_2O – 1,5; K_2O – 2,8; примеси – 9,2. Образцы керамического кирпича изготовлены по технологическому регламенту № ТР1-2016

ОАО «Обольский керамический завод» с использованием метода пластического формования под давлением 25 МПа при влажности шихты 20–24 % и температуре обжига 1000 °С.

Фазовый состав определяли рентгеновским методом на дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) с использованием характеристического излучения медного анода рентгеновской трубки CuK_α (K_α – линия в энергетическом спектре меди с длиной волны 1,5418 Å) и конфигурации съемки Брэгга – Brentano Θ – 2Θ . Порошки исследуемых образцов отходов химводоподготовки и кирпича прессовались в плоские кюветы. Сканирование проводили при температуре 20 °С и в интервале углов 2Θ от 10° до 120° с шагом 0,05° и временем интегрирования рентгеновских квантов в каждой точке 3 с. Фазовый анализ выполняли с применением производственного обеспечения (ПО) EVA и базы рентгенографических стандартов ICDD PDF-2, рентгеноструктурный анализ – с применением ПО TOPAS (Bruker) по методике, основанной на аппроксимации профиля линий расчетной и экспериментальной дифрактограммы с помощью метода наименьших квадратов. Уточнение параметров осуществляли для многофазных систем по всему профилю дифрактограммы с учетом наложения пиков, фона и разделения вкладов микроструктурных параметров. В ПО TOPAS использовали подход double-Voigt для анализа уширения пика. Полуколичественный анализ (мас.) выполняли методом Ритвельда [6]. Изучение структурного состава вещества проводили с использованием метода инфракрасной спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS10 (США) с приставкой неполного внутреннего отражения с кристаллом алмаза. Сканирование производили с разрешением 4 cm^{-1} в диапазоне волновых чисел от 4000 до 400 cm^{-1} .

Механическая активация кальцитовых неорганических отходов

Рентгенофазовые исследования показали (рис. 1), что состав неорганических отходов химводоподготовки ТЭЦ «Южная» представлен преимущественно фазами кварца SiO_2 (PDF-2 № 46-1045 гексагональная сингония, пространственная группа симметрии SG P3221) и кальцита CaCO_3 (PDF-2 № 05-0586 ромбоэдрическая сингония, SG R-3c) в количествен-

ном соотношении 16 и 84 мас. % соответственно. Возможно наличие незначительного количества фаз кальцита магния $(Ca, Mg)CO_3$ (PDF-2 № 43-0697, SG R-3c). При механической активации длительностью 20 мин изменения фазового состава, по данным рентгенофазового анализа, не происходило. На дифрактограмме рис. 1 отмечается снижение в два раза интенсивности пиков кальцита и их уширение в 2,5 раза. Так, значение полной ширины на половине максимума (FWHM) пика кальцита у исходного образца составляет $FWHM(104) = 0,155^\circ$, а после 20 мин механоактивированного (МА) $FWHM(104) = 0,383^\circ$.

Этот эффект может быть обусловлен как уменьшением размера кристаллитов, так и увеличением уровня микронапряжений, что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа (табл. 1). Так, при механической активации длительностью 20 мин происходит

значительное измельчение крупных зерен кальцита до размера кристаллитов $L_{CaCO_3} = 29$ нм, а уровень его микронапряжений возрастает от $e_G = 0,2343$ до $e_G = 0,5134$. При этом интенсивность пиков кварца, наоборот, с увеличением длительности обработки возрастает, например для пика (101) – в 2,5 раза по отношению к необработанному, а значение FWHM (101) уменьшается с $0,172^\circ$ до $0,132^\circ$. По данным рентгеноструктурного анализа, и через 20 мин механической активации размер кристаллитов кварца остается достаточно большим (более 200 нм), что не позволяет его достоверно определить, а уровень микронапряжений для кварца, наоборот, уменьшается от $e_G = 0,4250$ до $e_G = 0,1619$, что может свидетельствовать о снижении уровня его дефектности. Параметры решетки фазы кварца также изменяются незначительно (табл. 1).

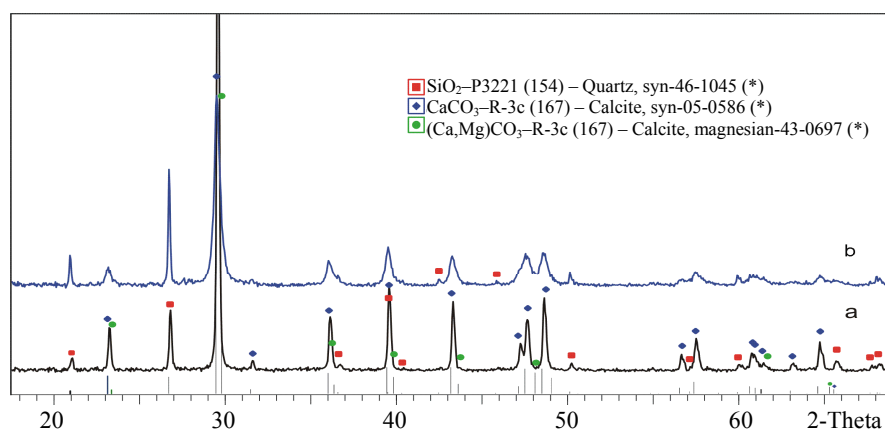


Рис. 1. Дифрактограммы исходного образца отходов водоподготовки ТЭЦ «Южная» (а) и механоактивированного (длительность 20 мин) (б)

Fig. 1. Diffractogram initial specimen of water treatment waste at Yuzhnaya thermal power plant (a) and mechanoactivated specimen (with duration of 20 min) (b)

Таблица 1

Микроструктурные параметры кальцитовых отходов химводоподготовки ТЭЦ «Южная» до и после механической активации

Microstructural parameters for calcite wastes of chemical water treatment at Yuzhnaya thermal power plant prior to and after mechanical activation

Материал	Параметр		
	По PDF-2	Исходный	Механоактивация 20 мин
Кварц SiO ₂	$a = 4,9134 \text{ \AA}$ $c = 5,40524 \text{ \AA}$	$a = 4,915(3) \text{ \AA}$ $c = 5,407(1) \text{ \AA}$ $L > 200 \text{ нм}$ $e_G = 0,4250$	$a = 4,915(8) \text{ \AA}$ $c = 5,407(8) \text{ \AA}$ $L > 200 \text{ нм}$ $e_G = 0,1619$
Кальцит CaCO ₃	$a = 4,989 \text{ \AA}$ $c = 17,062 \text{ \AA}$	$a = 4,988(2) \text{ \AA}$ $c = 17,060(1) \text{ \AA}$ $L > 200 \text{ нм}$ $e_G = 0,2343$	$a = 4,984(1) \text{ \AA}$ $c = 17,040(9) \text{ \AA}$ $L = 29,40 \text{ нм}$ $e_G = 0,5134$

Наличие карбоната кальция в образцах неорганических отходов в модификации кальцита подтверждается данными, полученными с помощью ИК-спектроскопии (рис. 2). Кальцит – пространственная группа $R-3c$, фактор-группа – D_{3d} , группа позиционной симметрии иона CO_3 – $D_3(32)$. ИК-спектр кальцита включает: две сильные полосы поглощения 714 см^{-1} (асимметричные валентные колебания $\nu_{4\text{асим}}$) и 872 см^{-1} (симметричные валентные колебания $\nu_{2\text{сим}}$), очень сильную широкую полосу 1408 см^{-1} ($\nu_{3\text{асим}}$), а также полосы 1793 и 2510 см^{-1} [7]. Другая часть полос связана с диоксидом кремния. Валентные колебания Si–O–Si этих группировок на ИК-спектре имеют интенсивную полосу 1037 см^{-1} . Наличие каркасных структур кристаллического кварца Si–O–Si в образцах идентифицируется по полосе поглощения $1085\text{--}1105\text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения 778 и 795 см^{-1} характерны для валентных колебаний Si–O–Si (ν -симметричные) в тетраэдре SiO_4 .

Отличительным свойством кремнезема является то, что частицы, как правило, содержат на поверхности гидроксильные группы у атомов кремния (свободные силанольные группы), связанные взаимными водородными связями, а также сорбированные молекулы воды. Наличие гидроксильных групп и абсорбционной воды в составе образца неорганических отходов подтверждается наличием на ИК-спектре колебаний OH-групп с полосой поглоще-

ния 1625 см^{-1} . Валентным колебаниям OH-групп соответствует полоса $3200\text{--}3750\text{ см}^{-1}$.

Механическая активация длительностью до 20 мин не оказывает значимого влияния на полосы поглощения кальцита, но влияет на структурные изменения диоксида кремния. С увеличением длительности механической активации происходит снижение интенсивности полос поглощения гидроксильных OH-групп при волновых числах 1625 и 3385 см^{-1} . Одновременно с этим увеличивается интенсивность полос поглощения 778 , 795 см^{-1} и 1086 см^{-1} групп Si–O–Si, а широкая полоса перемещается в коротковолновую сторону ($1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$). Можно предположить, что структурные изменения связаны с уменьшением содержания абсорбционной воды.

Как известно, в силикатах элементарная структурная единица – это тетраэдр SiO_4 , в котором атомы кислорода образуют мостиковые Si–O–Si или немостиковые связи Si–O [7, 8]. Наличие в исходном образце без механической активации полос поглощения в интервале $900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ связано с валентными колебаниями, происходящими в немостиковых связях Si–O [9]. Невысокая интенсивность и «размазанность» пика свидетельствуют как об аморфном состоянии диоксида кремния, так и о небольшом его содержании в пробе. Каркасным структурам SiO_2 и аморфного кремнезема соответствуют полосы в диапазоне $1085\text{--}1105\text{ см}^{-1}$.

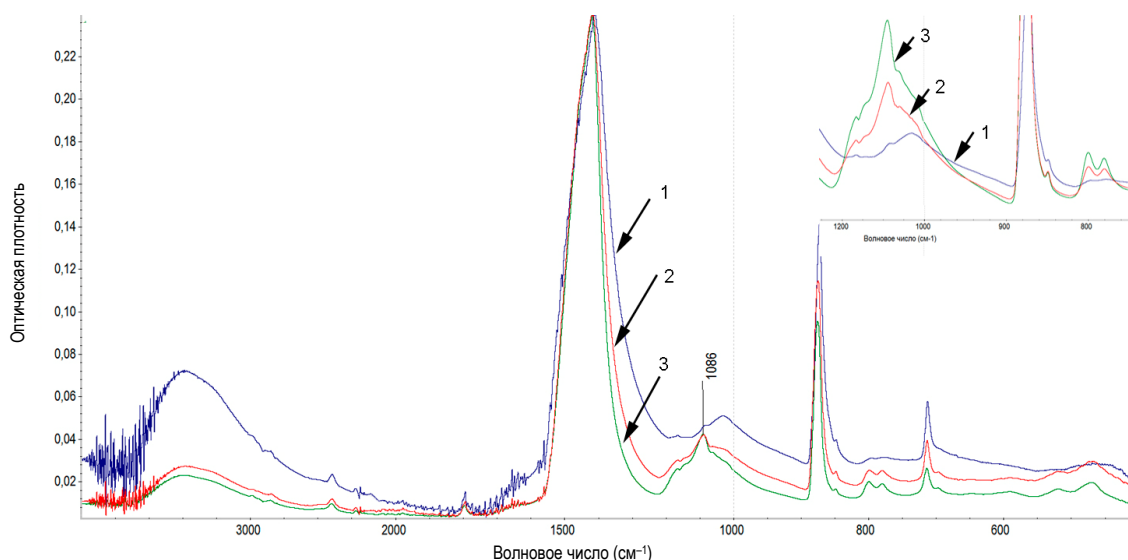


Рис. 2. ИК-спектр образцов кальцитовых неорганических отходов ТЭЦ «Южная» до (1) и после механической активации длительностью 5 мин (2) и 20 мин (3) в диапазоне полос $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$

Fig. 2. IR-spectrum of calcite inorganic waste specimens at Yuzhnaya thermal power plant prior to (1) and after mechanical activation with duration of 5 min (2) and 20 min (3) within the band range of $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$

Увеличение длительности механической активации до 20 мин приводит к смещению полосы поглощения Si–O–Si в область 1100 см^{-1} , при этом ширина пика сужается, а интенсивность увеличивается. Возрастает и интенсивность полос $778\text{ и }795\text{ см}^{-1}$, что связано с увеличением количества каркасных структур. Можно предположить, что механическая активация способствует как гомогенизации состава смеси, так и формированию каркасных структур. Согласно традиционным представлениям, реакционная способность силикатов снижается при переходе от островных структур к каркасным. Данный факт объясняется различным содержанием в них немостиковых связей, что особенно имеет значение для получения известково-кремнеземистых связующих. Скорее всего, увеличение немостиковых связей в кварц-кальцитной системе в условиях интенсивных ударно-сдвиговых воздействий возможно только после обработки длительностью более 20 мин. В то же время можно ожидать, что механическая активация кальцитовых отходов

будет способствовать повышению реакционной способности кальцита и увеличению интервала спекания, а активация кварца – связыванию воды.

Модифицирование керамического кирпича кальцитовыми неорганическими отходами

По данным рентгенофазового анализа, минералогический состав глины месторождения «Заполье» по массе представлен глинистыми минералами подкласса слоистых силикатов: галлуазитом $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ из группы каолинита – 15 % и монтмориллонитом $(\text{Na},\text{Ca})_{0,33}(\text{Al},\text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – 15 %, свободным кварцем SiO_2 – 33 %, кальцитом CaCO_3 – 9 %, гидрослюдами иллита $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ и мусковита $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ – 11 %, полевым шпатом – микроклином $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ – 8 %, гидроксидом алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ – 5 %, гематитом Fe_2O_3 – 3 % (рис. 3).

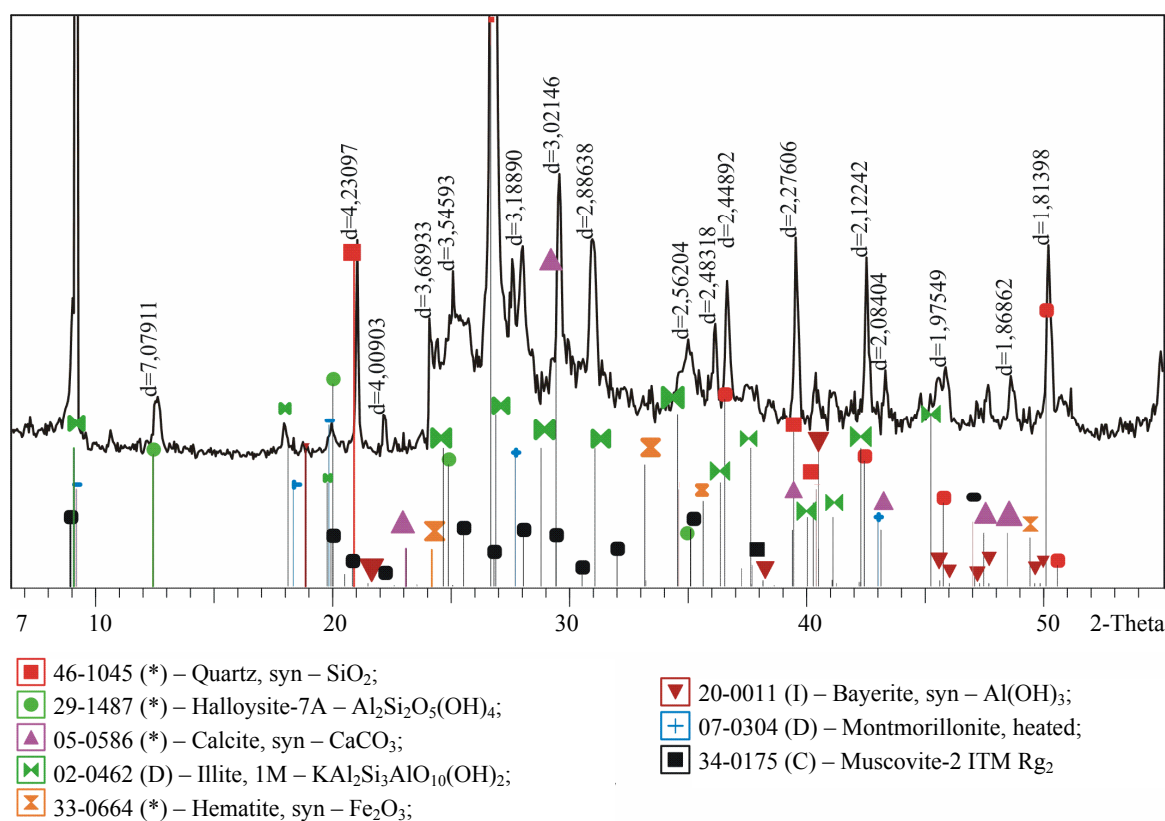


Рис. 3. Дифрактограмма глинистого сырья месторождения «Заполье»

Fig. 3. Diffractogram of clay raw material at Zapolye deposit

По численному соотношению оксидов алюминия и кремния $Al_2O_3:SiO_2$ алюмосиликатные осадочные породы условно разделяют на группы с высоким и низким отношением [10]. В алюмосиликатах структурной единицей является тетраэдр SiO_4 , а алюминий находится в SiO_4 в тетраэдрической или в октаэдрической координации. Отличительная особенность минералов – полоса поглощения 1438 см^{-1} , которая соответствует деформационным колебаниям ОН-групп в вершинах кремнекислородных тетраэдров. Для группы с высоким соотношением $Al_2O_3:SiO_2$ характерно появление нескольких полос поглощения в области $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$. Так, полосы поглощения 1009 и 1032 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями мостиковых связей $Si-O-Si(Al)$ в кристаллической структуре каолинита [11] (рис. 4). Это согласуется с его слоистым строением, в котором анион можно описать структурой Q^3 . Увеличение содержания алюминия будет способствовать снижению частоты колебаний мостиковых связей и смещению последней полосы в сторону 1043 см^{-1} .

Наличие каркасных групп $Si-O-Si(Q^4)$ кристаллического кварца в образцах первой группы идентифицируют по полосе поглощения в области $1085\text{--}1105\text{ см}^{-1}$, однако в данном случае форма полос значительно уширена. Полоса в интервале $900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ связана с валент-

ными колебаниями, возникающими в немостиковых связях $Si-O$, происходящих в алюмосиликатных и силикатных группировках. А появление плеч 880 и 915 см^{-1} связано с деформационными колебаниями немостиковой связи $Al-OH$. Полосы поглощения в диапазоне от 469 до 800 см^{-1} можно отнести к связям группы $Si-O-Si(Al)$. Так, 469 и 695 см^{-1} относят к деформационным колебаниям группы с мостиковым кислородом $Si-O-Si$, а 533 и 778 см^{-1} – к колебаниям $Si-O-Al$ в структуре слюды и гидрослюды [10]. Полосы 3619 , 3650 , 3669 и 3693 см^{-1} относят к валентным колебаниям внутренних поверхностных ОН-групп. Присутствие на спектре всех вышеперечисленных полос поглощения характерно для образцов группы с высоким отношением $Al_2O_3:SiO_2$ (рис. 4b). В алюмокислородных октаэдрах каолинита деформационные колебания ОН-групп имеют полосы поглощения 940 и 913 см^{-1} . На гидроксильных ОН-группах возможна адсорбция воды, происходящая по механизму образования водородных связей, а также других кислородсодержащих соединений [11].

Для изготовления керамического кирпича в глинистое сырье в качестве отошающей добавки вводили кальцитовые неорганические добавки ТЭЦ «Южная». Изменение оксидного состава спеченного кирпича представлено в табл. 2.

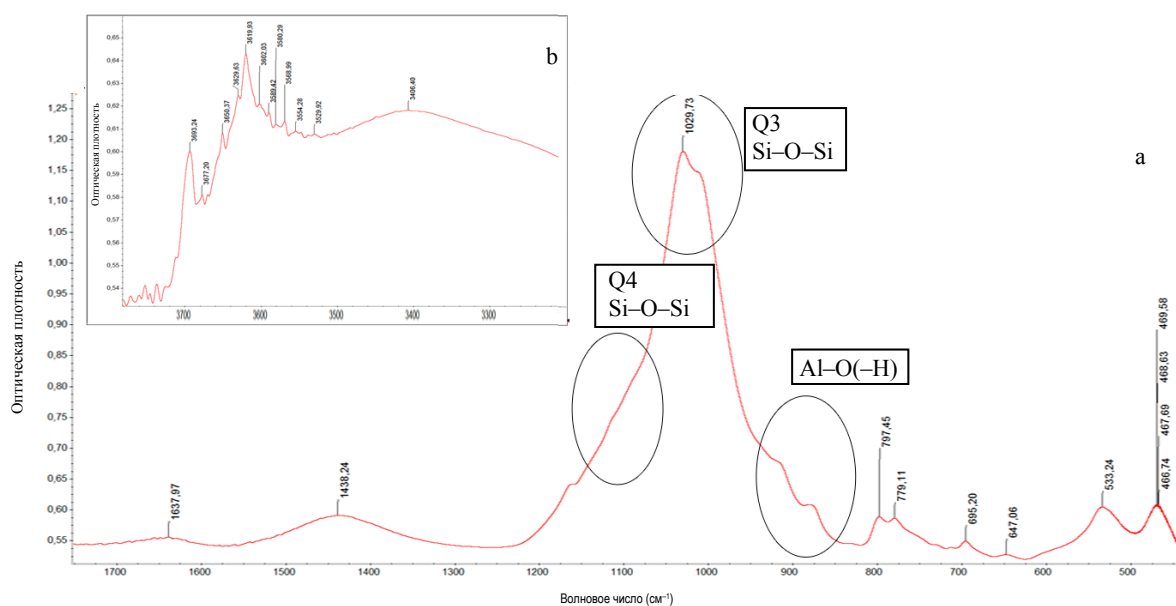


Рис. 4. ИК-спектр глинистого сырья месторождения «Заполье»: а – в длинноволновом и б – коротковолновом диапазонах

Fig. 4. IR-spectrum of clay raw material at Zapolie deposit: a – within long-wavelength and b – short-wavelength ranges

Оксидный состав спеченного кирпича
Brick oxide composition

Образец кирпича	Содержание оксидов, мас. %							
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO
Standard	1,4684	2,2646	14,3833	47,7641	7,3134	12,6099	1,6292	12,5671
15 % добавки	1,6140	2,3260	12,6477	39,3959	6,5573	20,8187	1,4446	15,1958

Из данных табл. 2 видно, что оксидный состав кирпича, спеченного из модифицированной глины, характеризуется пониженным содержанием SiO₂ (~39,4 %), а также Al₂O₃ (~12,6 %), одновременно в нем наблюдается повышенное содержание Fe (~15,2 %), которое играет роль плавня в процессе образования стекловидного расплава.

На рис. 5 и в табл. 3 приведены данные рентгеноструктурного анализа образцов полученного кирпича стандартного состава и с добавками отходов от 5 до 15 мас. %, а также данные их полуколичественного минералогического состава.

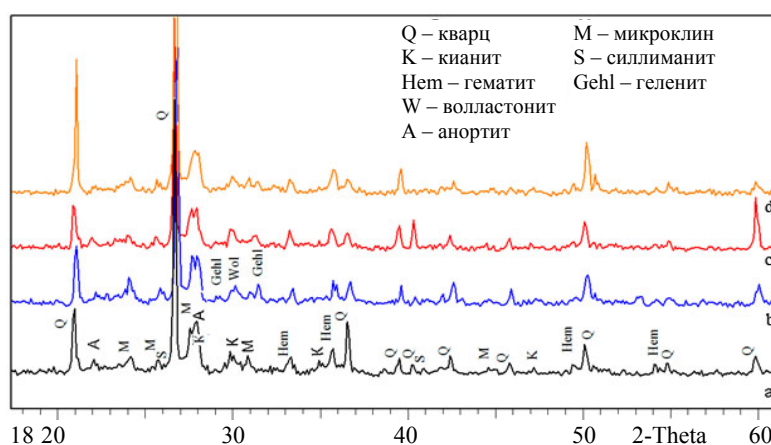


Рис. 5. Диффрактограммы минерального состава полученного кирпича следующего состава: а – стандартного; с добавкой, мас. %: б – 5; с – 10; д – 15

Fig. 5. Diffractograms of mineral composition for obtained brick: а – standard; with additive, wt. %: б – 5; с – 10; д – 15

Минералогический состав по данным полуколичественного анализа
Mineralogical composition according to semi-quantitative analysis

Минерал		Содержание минерала, мас. %			
Название	Химическая формула	Standard	5	10	15
Кианит	Al ₂ O(SiO ₄)	8	13	14	12
Волластонит	Ca ₃ (Si ₃ O ₉)	3	3	3	3
Геленит	Ca ₂ Al(SiAl)O ₇	–	5	4	4
Микроклин	K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	18	19	17	18
Анортит	Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]	32	25	27	26
Кварц	Кварц (тригональный α-SiO ₂)	22	27	25	27
Гематит	α-Fe ₂ O ₃	2,8	3,3	3,5	3,4
Силлиманит	(Al ₂ O ₃)(SiO ₂)	4	5	7	7

Как видно из табл. 3, все образцы в значительном количестве содержат свободный кварц SiO_2 , микроклин, анортит. Количество рентгенографически определяемого гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ невелико – от 2,8 до 3,5 %. При введении водных отходов появляется дополнительный минерал геленит. Большее число добавок способствует увеличению содержания твердых минералов кианита и силлиманита.

По данным рентгенофазового анализа, количество исходного кварца в смесях стандартного состава, содержащих 5, 10, 15 % отходов, составляло 33, 34, 35 и 36 % соответственно. Процесс изменений фазового состава происходит с уменьшением свободного кварца с 33–36 % в исходном сырье до 22–27 % после спекания (табл. 3), что свидетельствует о доминировании жидкофазного механизма спекания. В этом случае содержание свободного кварца при спекании кирпича стандартного состава уменьшается в 1,5 раза, а при добавлении отходов химводоподготовки с содержанием кварца 16 % в количестве 5–15 % – в 1,3 раза. Как известно, в оксидах SiO_2 основными фазовыми превращениями являются полиморфные переходы α – β -кварца при температуре 575 °С. В силикатах эти превращения начинают происходить в интервале температур от 500 до 550 °С в результате энергоемкого процесса с потерей кристаллизационной воды, при этом каолинит трансформируется в метакаолинит, который является промежуточной стадией при переходе к высокотемпературным кристаллическим решеткам. Оксид алюминия Al_2O_3 в исследованном температурном интервале преобразовывается в результате твердофазной реакции в анортит и в виде отдельной фазы в спеченном продукте не регистрируется. В глине в интервале температур (900–95) °С наблюдается переход железистых соединений в гематит Fe_2O_3 с выраженным экзотермическим эффектом, что способствует локальному разогреву керамики и, как следствие, активации процессов спекания.

Кальцит при температуре (900 ± 10) °С подвергается разложению с образованием оксида кальция CaO и CO_2 , а соединения железа и его оксиды, предположительно, растворяются в стеклофазе [12]. Этот процесс является эндотермиче-

ским и по температуре совпадает с процессом дегидратации каолинита [13]. Согласно диаграмме фазовых состояний системы CaO-SiO_2 [14], в интервале температур (800–930) °С образуются соединения метасиликата кальция (CaSiO_3), трехкальциевый силикат ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$) и ортосиликат (Ca_2SiO_4) кальция. В [15] показано, что процесс кристаллизации анортита в глинистой массе с повышенным содержанием кальцита начинается при температуре 840 °С с выраженным экзотермическим эффектом. Процессы диссоциации CaCO_3 и дегидратации каолинита являются эндотермическими и проходят с учетом энергии, выделяемой при кристаллизации анортита. Вследствие этого оптимальный режим температурной обработки должен ускорить фазовые превращения с увеличением количества формируемого анортита, что будет способствовать повышению прочности керамики [13].

Микроструктура образцов кирпича (стандартного состава и с добавлением отходов химводоподготовки) по данным проведенной оптической микроскопии представляет собой наличие относительно крупных плотных включений (рис. 6) в мелкозернистой спеченной основной массе кирпича. Анализ полученных изображений показывает, что добавление водных отходов в шихту способствует формированию более крупных включений с образованием хорошо ограниченных кристаллов (что особенно видно на рис. 6b, c), а также пор. Это может быть признаком снижения температуры плавления и появления расплава, что приводит к процессам кристаллизации минералов из расплава. Данному процессу способствует увеличение содержания карбоната кальция, при разложении которого происходит выделение газов, что увеличивает пористость. Повышение содержания кальцита способствует увеличению количества жидкой фазы и, возможно, содержанию стеклофазы $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$.

Проведенные исследования кирпича на прочность показали (рис. 7), что добавление неорганических отходов в количестве до 10–15 мас. % способствует повышению прочностных свойств кирпича керамического рядового полнотелого одинарного КРО-300/15/СТБ 1160–99.

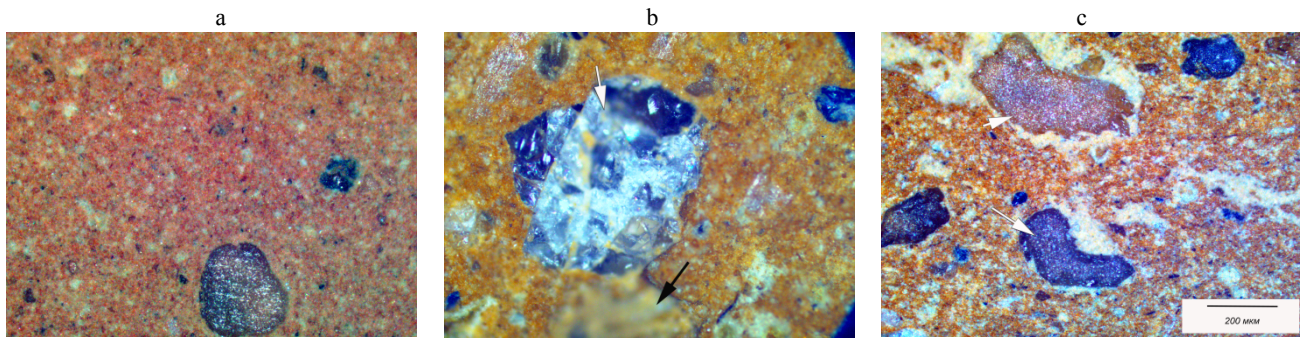


Рис. 6. Микроскопия в отраженном свете полученного кирпича следующего состава:
а – стандартного; с добавкой, мас. %: б – 5; с – 15

Fig. 6. Microscopy in reflected light of obtained brick having the following composition:
а – standard; with additive, wt. %: б – 5; с – 15

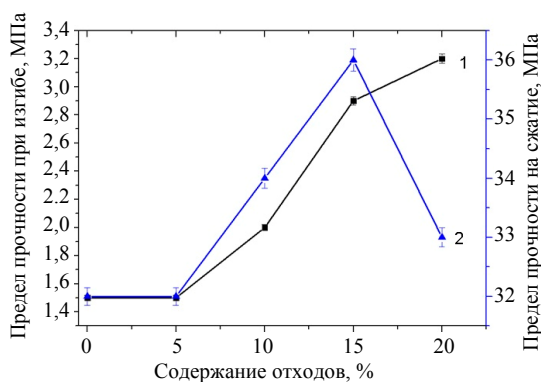


Рис. 7. Прочностные характеристики кирпича:
1 – предел прочности при изгибе;
2 – предел прочности на сжатие

Fig. 7. Strength characteristics of brick:
1 – bending strength; 2 – compressive strength

ВЫВОДЫ

1. Проведенные рентгенографические и инфракрасные спектральные исследования показали, что минералогический состав неорганических отходов ТЭЦ «Южная» ОАО «Витязь» (г. Витебск) представляет собой кальцитовую смесь с содержанием кальцита более 64 мас. %. Диоксид кремния находится в искаженных структурах, что может определяться примесями и адсорбционной водой (например, содержащими ОН-группы вместо кислорода). Интенсивная механическая активация кварц-кальцитных неорганических отходов приводит к измельчению кальцита и уменьшению количества адсорбированной воды, что способствует увеличению содержания каркасных структур диоксида кремния.

2. Сырье месторождения «Заполье», используемое в технологии производства керамического кирпича КРО-300/15, относится к группе алюмосиликатов с высоким отношением $Al_2O_3:SiO_2$, в которых немостиковые связи $Si-O(Q^3)$ преобладают над мостиковыми $Si-O-Si(Q^4)$ и обеспечивают его высокую реакционную способность.

3. Добавление отходов химводоподготовки ТЭЦ, содержащих карбонат кальция в количестве до 15 мас. %, при производстве изделий из глинистого сырья «Заполье» способствует снижению температуры обжига и появлению расплава, что приводит к процессам кристаллизации твердых минералов из расплава и увеличению количества стеклофазы, определяющей повышение прочностных свойств керамических изделий.

4. По функциональному назначению отходы химводоподготовки ТЭЦ могут быть рекомендованы в качестве отошающего сырья при производстве керамического полнотелого кирпича.

ЛИТЕРАТУРА

1. Изготовление керамического кирпича с использованием промышленных отходов / А. П. Платонов [и др.] // Вестник Витебского государственного технологического университета. 2015. Т. 28, № 1. С. 128–134.
2. Лазарева, Т. Л. Исследование влияния отходов промышленности на свойства стеновой керамики / Т. Л. Лазарева, Е. С. Куликова // Технические науки – от теории к практике: сб. ст. по материалам LV Междунар. науч.-практ. конф. Новосибирск: СибАК, 2016. Т. 50, № 2. С. 135–140.
3. Перспективы использования промышленных отходов для получения керамических строительных материалов / Д. В. Макаров [и др.] // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2016. № 5. С. 254–281.

4. Quality Improvement of Ceramic Bricks by Incorporation of Sludge from Water Treatment Units / Deborah Campos Cruz [et al.] // *The Journal of Engineering and Exact Sciences*. 2016. Vol. 2, No 2. P. 42–56. DOI: 10.18540/2446941602022016042.
 5. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / В. В. Болдырев [и др.]; под общ. ред. Е. Г. Аввакумова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. 343 с.
 6. Balzar, B. Voight-Function Model in Diffraction Line-Broadening Analysis / B. Balzar // *Defect and Microstructure Analysis from Diffraction*. No 10. New York: Oxford University Press, 1999. P. 94–126.
 7. Фермер, В.К. Инфракрасные спектры минералов / В. К. Фермер. Лондон: Минералогическое общество, 1974. 538 с.
 8. Анфилов, В. Н. Силикатные расплавы / В. Н. Анфилов, В. Н. Быков, А. А. Осипов. М.: Наука, 2005. 357 с.
 9. Плюснина, И. И. Инфракрасные спектры минералов / И. И. Плюснина. М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1976. 190 с.
 10. Лебедев, М. С. Особенности состава алюмосиликатного сырья с точки зрения его использования для получения дорожно-строительных материалов / М. С. Лебедев, И. Ю. Потапова, А. О. Лютенко // *Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук*. 2013. Т. 52, № 5. С. 70–74.
 11. Аспекты применения инфракрасной спектроскопии алюмосиликатных сырьевых компонентов в строительном материаловедении / М. С. Лебедев [и др.] // *Технические науки – от теории к практике: сб. ст. по материалам XXIV Междунар. науч.-практ. конф. Новосибирск: СибАК, 2013. С. 445–449.*
 12. Левицкий, И. А. Структурообразование плотноспекшейся керамики бытового назначения / И. А. Левицкий, Ю. А. Климов // *Стекло и керамика*. 2005. № 6. С. 32–36.
 13. Голованов, С. П. Отбеливание и интенсификация спекания керамики при использовании железосодержащих глин / С. П. Голованов, А. П. Зубехин, О. В. Лихота // *Стекло и керамика*. 2004. № 12. С. 9–11.
 14. Павлов, В. Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В. Ф. Павлов. М.: Стройиздат, 1977. 240 с.
 15. Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах / О. Н. Каныгина [и др.] // *Вестник ОГУ*. 2010. Т. 112, № 6. С. 113–118.
- Поступила 12.06.2019
Подписана в печать 03.09.2019
Опубликована онлайн 29.05.2020
- REFERENCES
1. Platonov A. P., Grechanikov A. V., Kovchur A. S., Kovchur S. G., Manak P. I. (2015) Manufacturing of Ceramic Bricks While Using Industrial Waste. *Vestnik Vitebskogo Gosudarstvennogo Tekhnologicheskogo Universiteta = Vestnik of Vitebsk State Technological University*, 28 (1), 128–134 (in Russian).
 2. Lazareva T. L., Kulikova E. S. (2016) Industry Waste Effect on Wall Ceramics Properties. *Tekhnicheskie Nauki – ot Teorii k Praktike: Sb. St. po Materialam LV Mezhdunar. Nauch.-Prakt. Konf.* [Engineering Sciences – from Theory to Practice: Collected Papers of Proceedings of LVth International Scientific and Practical Conference]. Novosibirsk, SibAK Publ., 50 (2), 135–140 (in Russian).
 3. Makarov D. V., Melkonyan R. G., Suvorova O. V., Kumartova V. A. (2016) Prospects for Use of Industrial Waste to Obtain Ceramic Building Materials. *Gorny Informatsionno-Analitichesky Byulleten = Mining Informational and Analytical Bulletin*, (5), 254–281 (in Russian).
 4. Cruz D. C., Oliveira J. S., Alvarenga M. C. S., Lavall R. L., de Oliveira C. R. (2016) Quality Improvement of Ceramic Bricks by Incorporation of Sludge from Water Treatment Units. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, 2 (2), 42–56. <https://doi.org/10.18540/jcecv12iss2pp042-056>.
 5. Boldyrev V. V., Avvakumov E. G. [et al.] (2009) *Fundamental of Mechanical Activation, Mechanochemistry and Mechanochemical Technologies*. Novosibirsk, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences. 343 (in Russian).
 6. Balzar B. (1999) Voight-Function Model in Diffraction Line-Broadening Analysis. *Defect and Microstructure Analysis from Diffraction*. New York, Oxford University Press, 94–126.
 7. Farmer V. C. (1974) *Infrared Spectra of Minerals*. London, Mineralogical Society. 538. <https://doi.org/10.1180/mono-4>.
 8. Anfilov V. N., Bykov V. N., Osipov A. A. (2005) *Silicate Melts*. Moscow, Nauka Publ. 357 (in Russian).
 9. Plyusnina I. I. (1976) *Infrared Spectra of Minerals*. Moscow, Moscow State University. 190 (in Russian).
 10. Lebedev M. S., Potapova I. Yu., Lyutenko A. O. (2013) Specific Features in Aluminosilicate Raw Material Composition from the Point of View of its Use for Road-Building Materials. *Aktualnye Problemy Gumanitarnykh i Estestvennykh Nauk* [Actual Problems of Humanities and Natural Sciences], 52 (5), 70–74 (in Russian).
 11. Lebedev M. S., Zhernovskii I. V., Fomina E. V., Potapova I. Yu. (2013) Aspects for Application of Infrared Spectroscopy of Aluminosilicate Raw Materials in Building Materials Science. *Tekhnicheskie Nauki – ot Teorii k Praktike: sb. st. po Mater. XXIV Mezhdunar. Nauch.-Prakt. Konf.* [Engineering Sciences – From Theory to Practice: Collected Papers of Proceedings of XXIVth International Scientific and Practical Conference]. Novosibirsk, SibAK Publ., 445–449 (in Russian).
 12. Levitskii I. A., Klimov Yu. A. (2005) Structuring of Densely Sintered Ceramic for Domestic Use. *Steklo i Keramika = Glass and Ceramics*, (6), 32–36 (in Russian).
 13. Golovanov S. P., Zubekhin A. P., Likhota O. V. (2004) Bleaching and Intensification of Sintering of Ceramics Based on Iron-Bearing Clays. *Steklo i Keramika = Glass and Ceramics*, (12), 9–11 (in Russian).
 14. Pavlov V. F. (1977) *Physicochemical Principles of Firing Construction Ceramics*. Moscow, Stroyizdat Publ. 240 (in Russian).
 15. Kanygina O. N., Chetverikova A. G., Lazarev D. A., Sal'nikova E. V. (2010) High-Temperature of Phase Transformations in Iron Clays. *Vestnik Orenburgskogo Gosudarstvennogo Universiteta = Vestnik of Orenburg State University*, 112 (6), 113–118 (in Russian).
- Received: 12.06.2019
Accepted: 03.09.2019
Published online: 29.05.2020