

УДК 628.38

УТИЛИЗАЦИЯ ОСАДКА ГАЛЬВАНОСТОКОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ СИЛИКАТНОГО КИРПИЧА

*В. И. Клапченко, канд. техн. наук, Г. Е. Краснянский, канд. физ.-мат. наук,
В. А. Глыва, канд. техн. наук, Ю. И. Григораши, Г. В. Кучерова, инж.
(Киевский национальный университет строительства и архитектуры)*

На основі виконаних будівельно-технічних і санітарно-хімічних досліджень запропоновані технологічні рекомендації з утилізації осадів гальваностоків при виробництві силікатної цегли.

На основе выполненных строительно-технических и санитарно-химических исследований предложены технологические рекомендации по утилизации осадков гальваностокос при производстве силикатного кирпича.

On the basis of carried out construction, sanitary and chemical investigations the technological recommendations on utilization of electroplating wastes at production of silicate brick are suggested.

Важность захоронения токсичных промышленных отходов, содержащих тяжелые металлы, в настоящее время не вызывает сомнения, причем неотложность решения проблемы все время возрастает. Вследствие того, что строительство специальных полигонов по обезвреживанию и захоронению таких отходов требует значительных затрат, их обычно свозят в отвалы, что недопустимо по действующим санитарным нормам и приводит к ухудшению экологической обстановки.

Одним из перспективных направлений захоронения токсичных промышленных отходов является включение их в виде добавок в состав строительных материалов [1–4]. Указанный способ обеспечивает большую по сравнению с объемными хранилищами экологическую безопасность, в том числе и устойчивость в условиях катастроф.

В настоящей работе изложены результаты исследований по разработке и выбору оптимальных способов утилизации осадка сточных вод гальванического производства опытно-экспериментального завода.

Физико-химические свойства осадка. Осадок представлял собой конечный продукт реагентной обработки сточных вод гальванического производства. Он образуется в результате очистки промывочных вод, в процессе чего осуществляется восстановление хрома-УІ ионами железа до хрома-ІІІ и переход тяжелых металлов в труднорастворимые гидроксиды. Содержание ведущих в количественном отношении химических элементов в составе осадка приведено в табл. 1.

Для определения удельной поверхности осадка использовался метод термограмм сушки. Было установлено, что емкость адсорбированного

мономолекулярного слоя составляет $\sim 1,5$ %, что соответствует удельной поверхности, доступной для воды, $S_{уд} = 52,2 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таблица 1. Ведущие в количественном отношении элементы в составе осадка гальваностокков

Элементы	Содержание, % по массе
Цинк	17,2
Алюминий	0,05
Хром-III	12,1
Железо	50,7

Приведенные данные о химическом составе и дисперсности осадка указывают на то, что его утилизация может быть осуществлена путем добавления в строительные материалы, содержащие гидравлические вяжущие вещества [1, 2]. Предварительные исследования показали, что в бетонной смеси осадок ведет себя как инертная добавка, снижающая прочностные показатели бетона, поэтому способ утилизации осадка за счет введения его в качестве добавки в бетон не может быть рекомендован к применению.

Поиск оптимальных составов силикатного кирпича с добавками осадка в рамках действующей технологии. Образцы силикатного кирпича изготавливали из сырьевых материалов, соответствующих требованиям действующих стандартов. Соотношение известь–песок в вяжущем составляло 45...55 %. Осадок с исходной влажностью 42 % мололи на бегунах и вводили в силикатную смесь в количестве 1...20 % от массы смеси до гашения извести. Готовили составы двух типов. В одних случаях осадком замещали часть песчаного наполнителя, в других – часть вяжущего. Смесь тщательно перемешивали и при необходимости увлажняли до влажности 7 %. После гашения (время гашения составляло 1 час) массу вторично перемешивали и доувлажняли до нормальной формовочной влажности 6 %. Образцы кирпича-сырца изготавливали прессованием при удельном давлении 25 МПа, которое может обеспечиваться прессами, используемыми обычно на силикатных заводах. Автоклавную обработку сырца проводили в заводских условиях.

Полученные образцы исследовали на прочность при сжатии и изгибе (по ГОСТ 8462-85), морозостойкость (ДСТУ БВ.2.7-42-97), водостойкость, водопоглощение (ДСТУ БВ.2.7-42-97). Определяли также их среднюю плотность и прочность сцепления с раствором. Результаты измерений представлены в табл. 2 и 3.

Ниже приводится анализ физико-технических свойств образцов и их сопоставление с нормативно-технической документацией на силикатный кирпич.

Прочность при сжатии и изгибе. В соответствии с ГОСТ 379-95 марка кирпича определяется его прочностью при сжатии, которая должна находиться в пределах 7,5...30 МПа. Каждой марке кирпича должна соответствовать определенная прочность при изгибе из диапазона 1,6...4 МПа. Из табл. 2

следует, что введение добавки в количестве 1...2 % вместо части вяжущего не снижает марки кирпича. В остальных случаях при содержании добавки до 5 % марка понижается, однако прочностные показатели остаются в пределах требований ГОСТ.

Таблица 2. Прочностные показатели силикатного кирпича с добавками осадка

Состав силикатной смеси, %			Предел прочности кирпича, МПа				
вяжущее	песок	добавка	сырца	при сжатии		при изгибе	
				средний	миним.	средний	миним.
25	75	–	0,6	23,4	23,0	3,3	3,0
25	74	1	0,4	17,5	17,0	2,8	2,7
25	73	2	0,4	14,8	14,2	2,5	2,3
25	70	5	0,3	9,5	9,0	2,0	1,8
25	65	10	0,3	7,1	7,0	–	–
25	55	20	0,3	6,0	6,0	–	–
24	75	1	0,6	21,5	20,5	3,2	3,1
23	75	2	0,6	19,9	18,6	3,0	2,9
20	75	5	0,6	13,3	12,5	2,6	2,4
15	75	10	0,6	7,0	6,5	–	–
5	75	20	0,5	0,6	0,4	–	–

Таблица 3. Физико-технические характеристики силикатного кирпича с добавками осадка

Состав силикатной смеси, %			Предел прочности кирпича, МПа		Средняя плотность, кг/м ³	Прочность сцепления с раствором, МПа	Водопоглощение, %
вяжущее	песок	добавка	водонасыщенного	после испытания на МРЗ			
25	75	–	20,1	18,0	1750	0,8	9,0
25	74	1	14,7	13,1	1730	0,9	8,4
25	73	2	12,0	10,7	1710	0,9	7,7
25	70	5	9,5	8,6	1730	0,6	9,0
25	65	10	8,0	7,4	1700	–	–
25	55	20	6,0	2,4	1740	–	15,8
24	75	1	18,0	19,1	1710	0,9	7,9
23	75	2	15,6	16,9	1680	0,9	7,1
20	75	5	10,2	9,2	1700	0,7	8,7
15	75	10	5,0	4,6	1710	–	–
5	75	20	–	–	1740	–	15,8

Морозостойкость. ГОСТ 379-95 устанавливает четыре марки кирпича по морозостойкости. Морозостойкость рядового кирпича должна составлять не

менее 15 циклов замораживания при температуре $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ и оттаивания в воде при температуре $15\text{...}20\text{ }^{\circ}\text{C}$, лицевого – 50 циклов при температуре $-25,35$ в зависимости от климатического пояса, частей и категорий зданий, в которых его применяют. Снижение прочности после испытаний на морозостойкость по сравнению с водонасыщенными контрольными образцами не должно превышать 20 % для лицевого кирпича и 25 % – для рядового.

Из табл. 3, где представлены результаты измерений прочности при сжатии образцов после 25 циклов замораживания и оттаивания, следует, что потери прочности во всех случаях, за исключением кирпича с добавкой осадка 20 %, не превышают 15 %. Таким образом, силикатный кирпич с добавками осадка в количестве до 10 % силикатной массы является достаточно морозостойким материалом.

Водопоглощение. По ГОСТ 379-95 водопоглощение силикатного кирпича должно быть не менее 6 %. Наши измерения показывают, что все испытанные образцы удовлетворяют этому требованию.

Сцепление с раствором. В соответствии с ГОСТ 379-95 прочность сцепления отделочного покрытия с поверхностью силикатного кирпича должна быть не менее 0,6 МПа. Из табл. 3 видно, что при содержании осадка до 5 % значения этой характеристики являются вполне удовлетворительными и позволяют, в частности, использование силикатного кирпича с добавками осадка в сейсмических районах, где данный фактор имеет особое значение, определяя этажность возводимых зданий.

Водостойкость. Этот показатель определяется коэффициентом размягчения силикатного кирпича, который определяется как отношение его прочности при сжатии после водонасыщения к прочности в воздушно-сухом состоянии и должен быть не менее 0,8. По нашим данным коэффициент размягчения во всех случаях, за исключением образцов с добавками 10 и 20 % осадка вместо части вяжущего, превышает указанное значение. Следовательно, введение осадка не снижает водостойкости силикатного кирпича.

Прочность кирпича-сырца. Прочность сырца должна быть достаточной для устойчивой работы автоматов-укладчиков. Она зависит от вида кирпича, его размеров, числа, расположения и размера пустот и других технологических факторов. Минимальная съёмочная прочность сырца должна находиться в пределах 0,3...0,4 МПа. Как видно из табл. 3, прочность сырца, изготовленного из смесей, содержащих осадок, при любых добавках осадка в диапазоне 1...20 % не ниже приведенных величин.

Суммируя, можно заключить, что исследованные образцы с добавками осадка гальваностоков в количестве до 5 % от массы силикатной смеси по всем основным физико-техническим параметрам удовлетворяют требованиям нормативных документов, предъявляемым к силикатному кирпичу. Причем наилучшими техническими характеристиками, как и следовало ожидать, обладают образцы, в которых осадок в количестве 1...2 % замещает часть вяжущего, а не песка-наполнителя.

Действительно, при введении в силикатную смесь 1...2 % тонкодисперсного осадка ($S_{уд} = 52,5\text{ м}^2/\text{г}$) вместо песка ($S_{уд} = 0,2\text{ м}^2/\text{г}$), зерна которого

образуют каркас силикатного камня, уменьшается плотность упаковки частиц, что приводит к понижению прочности как сырца, так и кирпича. В то же время, при замене осадком в таких количествах вяжущего прочность сырца, которая определяется в основном капиллярными силами, зависящими от радиусов микрокапилляров, не должна изменяться. Прочность кирпича при этом падает (однако в значительно меньшей степени, чем при замене песка), по-видимому, за счет выведения части компонентов из реакции образования гидросиликатов кальция, цементирующих зерна песка.

В дальнейшем при увеличении содержания осадка возрастает вероятность агрегирования его частиц. Это приводит к повышению плотности упаковки в структуре с заменой зерен песка и, как следствие, к стабилизации прочности сырца. В то же время падение прочности кирпича хотя и замедляется, но продолжает иметь место. Это обусловлено, по-видимому, тем, что при введении осадка вместо части песка повышается C/S смеси. При этом изменяется состав гидросиликатов кальция в цементирующей связке – увеличивается количество гидрата α -C₂S за счет C-S-H(I). В результате нарушается микробетонная структура, которая существовала в смеси указанных гидратов, и прочность кирпича падает.

При замене части вяжущего осадком в количестве, превышающем 5 %, агрегаты из частиц осадка располагаются в промежутках между зернами песка, структура микрокапилляров не ухудшается и прочность сырца не понижается. Прочность же кирпича продолжает быстро уменьшаться по мере увеличения содержания осадка. Это объясняется, с одной стороны, уменьшением абсолютного количества вяжущего. Кроме того, значительная часть вяжущего расходуется на покрытие поверхностей агрегатов высокой дисперсности и понижается его удельное содержание по отношению к песку. Все это приводит к ослаблению связи зерен песка в сформированной структуре силикатного кирпича и падению его прочности.

Таким образом, доказана принципиальная возможность утилизации осадка гальваносток при изготовлении силикатного кирпича по традиционной технологии. Установлено, что оптимальным является введение осадка в силикатную смесь, приготовленную по обычной рецептуре, в количестве до 2 % по сухой массе вместо соответствующей части вяжущего.

Санитарно-химические исследования силикатного кирпича с добавками осадка. При санитарно-химической оценке силикатного кирпича с добавками осадка гальваносток исходили из следующих гигиенических требований [3]:

1. Материал не должен иметь в своем составе потенциально опасных для организма и окружающей среды соединений. К ним относятся: соединения ртути, таллия, бериллия, селена, хрома-VI, мышьяка и фосфора.

2. Количественные уровни содержания в материале соединений биологически активных металлов (кобальт, хром-III, никель, свинец, кадмий, висмут, сурьма) не должны отличаться от их содержания в природных строительных материалах.

3. Материал должен быть стабильным к воздействию окружающей среды и не выделять в процессе эксплуатации в среде обитания человека каких-либо компонентов, способных оказывать неблагоприятное токсическое воздействие на организм или вредное воздействие на окружающую среду.

Для проверки соответствия силикатного кирпича с добавками осадка перечисленным требованиям использовались следующие физико-химические методы исследования:

экстракционно-фотометрический анализ использовался для количественного аналитического определения химического состава силикатного кирпича и установления количественных уровней миграции химических соединений в побуждающие среды;

инфракрасный спектральный и рентгеноструктурный анализы применялись для качественной идентификации соединений, составляющих основу материала.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Силикатный кирпич с добавками осадка гальваностокков в количестве до 2 % по сухой массе не отличается по химическому элементному составу от природных строительных материалов и не имеет в своем составе элементов, потенциально опасных для организма и окружающей среды.

2. Количественные уровни содержания в составе силикатного кирпича соединений биологически активных элементов (хром-III, свинец, сурьма, никель) не отличаются от их концентраций в материалах, используемых в строительной практике (табл. 4).

Таблица 4. Содержание биологически активных элементов в составе силикатного кирпича с добавками осадка гальваностокков

Элементы	Содержание, % по массе		
	силикатный кирпич с добавками	допустимая норма	допустимые отклонения
Хром-III	0,060	0,080	0,005
Цинк	0,008	0,010	0,003
Никель	0,002	0,003	0,001
Свинец	0,0010	0,0010	0,0005
Сурьма	0,0002	0,0010	0,0005
Ртуть, галлий, бериллий, селен, хром VI, мышьяк	не обнаружены	отсутствие	—

3. Силикатный кирпич с добавками осадка является химически стабильным материалом. По данным ИК-спектральных и рентгеноструктурных исследований установлено, что в его состав входят труднорастворимые в воде гидроксиды и силикаты. Это подтверждается результатами лабораторных исследований, которые свидетельствуют о том, что материал выделяет в

побуждающие среды следовые количества катионов биологически активных соединений (табл. 5).

Таблица 5. Уровни миграции элементов из силикатного кирпича с добавками осадка гальваностокков в побуждающие водные среды

Элементы	Уровни, мг/л		ПДК, мг/л
	водная среда	кислотная среда*	
Железо	0,02	0,100	1
Хром-III	0,03	0,005	0,5
Цинк	0,02	0,012	1
Медь	0,11	0,003	1
Никель, сурьма свинец	не обнаружены		
Щелочные	7,5	13,8	30 по калию, 300 по кальцию
Щелочно- земельные	6,0	9,5	

* – среда, имитирующая кислотные дожди (рН = 5,5) при 25...30 °С.

4. Материал не содержит в своем составе каких-либо летучих компонентов (окислы азота и серы, меркаптаны, органические соединения), которые могут представлять потенциальную опасность для организма и окружающей среды. Радиоактивность силикатного кирпича не отличается от фоновой (0,6 пКи/кг).

В результате проведенных санитарно-химических исследований можно сделать вывод, что силикатный кирпич с добавками осадка гальваностокков в количестве до 2 % соответствует гигиеническим требованиям и может быть рекомендован к применению.

Рекомендации по дополнению технологического регламента производства силикатного кирпича с добавками осадка. В соответствии с изложенным в предыдущем разделе для получения оптимальных результатов осадок следует вводить в силикатную смесь в процессе ее приготовления вместо соответствующей части вяжущего. Ввиду высокой влажности осадка для его наиболее эффективного помола рекомендуется применять бегуны мокрого помола, используемые обычно при производстве керамического кирпича для помола глины. При отсутствии указанного оборудования помол осадка может осуществляться и в трубной мельнице, применяемой на силикатных заводах для совместного помола извести и песка.

После дозирования осадка с той же степенью точности, что и вяжущее и песок, его смешивают с последними в двухвальном многооборотном лопастном смесителе. При этом нет необходимости изменять количество воды, используемой для увлажнения массы, поскольку при содержании осадка 1...2 % влажность силикатной массы при загрузке в силос изменяется в допустимых пределах (0,5 %).

Таким образом, при введении осадка в силикатную смесь перед ее приготовлением к технологическому регламенту силикатного завода должны быть добавлены следующие технологические переделы: помол осадка, дозировка вяжущего, песка и осадка. Необходимое дополнительное оборудование: бункер осадка, ленточный питатель осадка, бегуны мокрого помола или трубная мельница, шнековый питатель осадка.

Недостатком описанной технологической схемы утилизации осадка является необходимость изготавливать кирпич с добавками осадка на всех прессах цеха. Этого можно избежать, если вводить осадок в силикатную смесь перед одним из прессов. Тогда на остальных прессах можно изготавливать кирпич без добавления осадка.

При таком способе утилизации осадка он добавляется взамен части всей силикатной смеси, а не вяжущего, как ранее. Как следует из приведенных выше результатов, физико-технические характеристики кирпича хотя и несколько понижаются, но продолжают оставаться в пределах требований ГОСТ.

Если принят описанный вариант, и осадок добавляется к уже погашенной смеси, требуется очень тщательное ее перемешивание, поскольку эффект, достигнутый на предыдущих стадиях процесса (многократные пересыпки, смешение потоков в силосах и т.п.), сглаживающий неоднородность распределения частиц осадка, в данном случае отсутствует. Для перемешивания гашеной силикатной смеси и осадка рекомендуется применять стержневой смеситель. Результаты опытов показывают, что при отсутствии стержневого смесителя для перемешивания смеси можно ограничиться и прессовой мешалкой, что, однако, повышает вероятность комкования осадка и может приводить к снижению прочности кирпича.

При таком варианте утилизации осадка к технологическому регламенту силикатного завода добавляются следующие технологические переделы: помол осадка, дозировка силикатной смеси и осадка, перемешивание смеси. Необходимое дополнительное оборудование: бункер осадка, ленточный питатель осадка, бегуны мокрого помола или трубная мельница, ленточный питатель молотого осадка, бункер осадка над стержневым смесителем, шнековый дозатор, стержневой смеситель.

1. Сидоров В. М., Клапченко В. И., Краснянский Г. Е. и др. Бетон с добавкой осадка гальваностокос // Передовой научно-производственный опыт, рекомендуемый для внедрения в строительстве объектов агропромышленного комплекса: Научно-технический информ. сб. – 1990. – Вып. 5. – С. 21–25.

2. Казанский В. М., Клапченко В. И., Краснянский Г. Е. и др. Использование осадка гальваностокос в бетоне // Передовой научно-производственный опыт, рекомендуемый для внедрения в строительстве объектов агропромышленного комплекса: Научно-технический информ. сб. – 1990. – Вып. 9. – С. 15–19.

3. Зайнуллин Х. Н. Утилизация осадков сточных вод гальванических производств. – Уфа, 2003. – 272 с.

4. Кальгин А. А., Фахратов М. А., Кикава О. Ш. и др. Промышленные отходы в производстве строительных материалов. – М., 2002. – 131 с.