

ОТБЕЛЬНЫЕ ГЛИНЫ КАК ВТОРИЧНОЕ СЫРЬЁ СТРОЙИНДУСТРИИ

Довгань И.В., Жудина В.И. (Одесская государственная академия строительства и архитектуры), Чегурко Н.П. (ООО Одесский портовый производственно-перевалочный комплекс)

В работе обоснован выбор методик анализа отбельных глин, приведены результаты их химического анализа и показаны возможные направления использования отработанных отбельных глин как вторичного сырья стройиндустрии.

Отбельная глина – это глина определенного состава, которая используется в технологии очистки растительных масел. По заказу Одесского портового производственно-перевалочного комплекса нами исследовалась отбельная глина, применявшаяся для очистки пальмового масла. В Одессе уже существует такое производство и предполагается его значительное расширение. Производство по очистке растительных масел дает значительное количество отработанной отбельной глины, рециклинг которой не разработан. Поэтому отработанную отбельную глину придется либо вывозить на свалку, либо искать способы утилизации. Одним из направлений утилизации может быть использование отработанной глины при получении различных строительных материалов. Это позволит не загрязнять окружающую среду отработанной глиной, не платить за размещение отхода производства в окружающей среде, не занимать определенную площадь земли для размещения отхода и сократить количество первичного сырья, которое использует стройиндустрия.

Выбор методик анализа глины был обусловлен возможным направлением ее использования. В соответствии с ГОСТ 21216.3-93 «Сырье глинистое. Общие требования к методам анализа» (дата введения в Украине 1998-01-01) определяют свободный диоксид кремния (метод основан на выделении нерастворимого SiO_2 горячей ортофосфорной кислотой), а также получают водную вытяжку из глины (соотношение вода : глина 10 : 1) и определяют в водной вытяжке кальций, магний, сульфат-ион и хлорид-ион. Показатели названные выше необходимы для определения возможности использования глинистого сырья для производства керамзитового гравия и песка и для производства керамических строительных материалов. Для глинистого сырья для произ-

водства керамзитового гравия и песка определяют также содержание органических веществ в сырье (ДСТУ Б.В.2.7-14-95). Глинистое сырье для производства керамических строительных материалов должно анализироваться на содержание оксидов алюминия, железа и титана по ГОСТ 2642.0-97 «Материалы и изделия огнеупорные». В сырье для производства пористых заполнителей определяют оксиды алюминия, железа, кальция и магния также по ГОСТ 2642.0-97. ДСТУ Б.В.2.7.-17-95 «Гравий, щебень и песок искусственные пористые» предполагает определять оксиды кремния, алюминия, железа, кальция, магния по ГОСТ 5382-91 «Цементы и материалы цементного производства». Определение содержания основных оксидов в глинистом сырье по ГОСТ 2642.-0-97 и ГОСТ 5382-91) принципиальной разницы не имеют, так как оба ГОСТа предполагают перевод всех соединений анализируемого материала в растворимые соединения, отделение диоксида кремния и определение в оставшемся растворе содержания основных оксидов.

Глинистое сырье используется в качестве основного сырья или добавок при производстве многих строительных материалов: изделий полнотелого и пустотелого кирпича, пустотелых камней, керамических плиток, искусственных пористых заполнителей, керамической черепицы, керамических труб, огнеупорных и тугоплавких изделий, при производстве цемента и т.п.

Области возможного применения глинистого сырья зависят от химического состава глины, ее физических, технологических, физико-химических свойств и гранулометрического состава.

Химический состав глин характеризуется содержанием оксидов в процентах по массе. Главными и обязательными оксидами, входящими в состав различных глин являются кремнезем SiO_2 и глинозем Al_2O_3 . Согласно литературным данным [1-2] содержание кремнезема в глинах колеблется в широких пределах: от 40 до 80%, а содержание глинозема изменяется от 15 до 45%.

В отработанной отбеленной глине кремнезема 44%, а глинозема около 8%. (содержание оксида титана не превышает в глинах 2%, поэтому можно считать, что содержание Al_2O_3 близко к сумме $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) (таблица).

Согласно нормативу ГОСТ 2642.3-97 рекомендуют оценивать состав глины, содержащей органические вещества, как в случае с отработанной отбеленной глиной, в предварительно прокаленных при $600 \pm 20^\circ \text{C}$ образцах. В этом случае содержание кремнезема 67 %, а глинозема 13 %. Содержание CaO в отработанной отбеленной глине около 5 % (прокаленный образец $\approx 7 \% \text{CaO}$), содержание MgO около 3% (про-

каленный образец $\approx 4\%$ MgO), содержание Fe_2O_3 3,5% (в прокаленном образце $\approx 5\%$ Fe_2O_3).

Оксид кремния находится в связанном состоянии в составе глинообразующих минералов и в свободном состоянии в виде кварцевого песка, реже в виде кремния. Высокое содержание кремнезема свидетельствует о присутствии песчаной примеси в глинистом сырье. С увеличением количества песка в глинистом сырье уменьшается усадка и прочность получаемых изделий.

Оксид алюминия находится в глине в составе глинообразующих минералов и слюдянистых примесей. Высокое содержание глинозема способствует увеличению пластичности глины, возрастанию прочности сформованных, сухих и обожженных изделий, увеличению их огнеупорности.

Кроме названных основных оксидов, определяют обычно содержание оксида титана, оксидов железа, оксида кальция оксида магния. Оксид титана присутствует в глинистом сырье в малых количествах (0,1-2%) и влияет в основном на цвет полученного изделия. Присутствие оксидов железа (0-7%) снижает огнеупорность глин, способствует образованию после обжига красноватого цвета изделий, а при содержании оксидов железа более 3% и наличии восстановительной среды, снижается необходимая температура обжига изделий. Содержание оксида кальция может быть от 0 до 25%. Присутствие известняка в глине приводит при обжиге к образованию оксида кальция, который под влиянием влаги воздуха гасится, увеличиваясь в объеме. При большом содержании этой составляющей в готовом изделии гашение извести может привести к разрушению изделия. Присутствие в глине сульфата кальция является в дальнейшем причиной образования на обожженных изделиях белых налетов.

Оксид магния присутствует в глине в количествах 0-4%, и существенно не влияет на свойства глины.

Результаты определения химического состава глин позволяют выбрать направление их использования в производстве строительных материалов.

Показатели, приведенные в таблице, характеризуют содержание веществ в предварительно высушенных пробах. Знак “-” в таблице означает, что данный показатель не определялся.

В соответствии с классификацией [3] исследованные образцы относятся к кислым глинам (содержание Al_2O_3 менее 14%).

По содержанию красящих оксидов глинистое сырье подразделяют на 4 группы. Исследованные образцы относятся к группе со средним

содержанием красящих оксидов (Fe_2O_3 от 1 до 3%) и к группе с высоким содержанием красящих оксидов (Fe_2O_3 более 3%).

По содержанию водорастворимых солей на 100 г глинистого сырья исследованные глины относятся к группе с высоким содержанием водорастворимых солей (> 10 мг-экв/100 г сырья): в исходной глине 62,28 мг-экв, а в отработанной глине 15,63 мг-экв.

Таблица. Результаты анализа отбельных глин.

Показатели	Наименование образца			
	Исходная глина		Отработанная глина	
	Образец №1	В пересчете на прокаленную при 600°C	Образец №2	В пересчете на прокаленную при 600°C
Влажность, %	8,08	0	10,85	0
П.П.П., %	8,78	3,72	36,00	2,32
Потери при прокаливании при температуре $105-450^\circ\text{C}$	3,4	0	31,01	0
Органическое вещество, %	0,25	0	25,12	0
SiO_2 , % ГОСТ 2642-0-97	68,06	71,64	44,00	66,67
SiO_2 , % ГОСТ 21216.3-93	64,17	67,55	43,78	66,33
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, %	18,30	19,26	12,21	18,50
Fe_2O_3 , %	2,69	2,83	3,48	5,27
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, %	15,61	16,43	8,73	13,22
CaO , %	0,56	0,59	4,83	7,32
MgO , %	3,63	3,82	2,75	4,17
Растворимые соединения кальция в пересчете на CaO , %	0,53	-	0,10	-
Растворимые соединения магния в пересчете на MgO , %	0,25	-	0,22	-
Растворимые хлориды в пересчете на Cl^- , %	0,09	-	0,04	-
Растворимые сульфаты в пересчете на SO_3 , %	1,65	-	0,44	-

В отработанной отбеленной глине содержится $\approx 25\%$ адсорбированных органических веществ. Этот вывод сделан на основании результатов анализа органических веществ, проведения термогравиметрического анализа и сравнения полученных результатов с показателями для исходной глины. Термогравиметрический анализ показал, что разница между потерями при прокаливании $27,7\%$ для исходной и отработанной глины наблюдается при изменении температур от 105°C до 450°C , особенно велико различие для интервала температур $250-350^{\circ}\text{C}$ (15%). Известно, что при температурах $200-550^{\circ}\text{C}$ окисляются и разлагаются практически все органические вещества. При более высоких температурах (выше 700°C) – идет декарбонизация соединений и разложение сульфатов. Наличие значительного количества органических веществ в отработанной глине накладывает ограничение на возможности ее использования в производстве строительных материалов. Например, по ДСТУ Б.В.2.7-14-94 «Сырье глинистое для производства керамзитового гравия и песка» содержание органических веществ не должно превышать 3 единиц, а в отработанной отбеленной глине в 8 раз больше. По всем остальным, определенным нами показателям отработанная отбеленная глина соответствует требованиям этого норматива.

По ДСТУ Б.В.2.7-12-94 «Сырье для производства пористых заполнителей» также ограничивается допустимое содержание в сырье органических веществ: перлит от 4 до 7, аглопоритовый гравий от 10 до 12, аглопоритовый щебень и песок – не более 15.

Вероятно, с учетом высокого содержания органических веществ, отработанная отбеленная глина может использоваться только как определенная часть сырьевой смеси при получении строительных материалов. Причем по этой же причине применять это вторичное сырье можно только для материалов, сырье которых подвергается в процессе получения материала, высокотемпературной обработке, например, при получении портландцемента, кирпича, пористых заполнителей. При температурах выше 600°C все органическое вещество должно разлагаться и окисляться, поэтому из готовых строительных материалов не будут выделяться летучие органические вещества, загрязняющие окружающую среду и снижающие экологическое, санитарно-гигиеническое качество материала. Тем не менее, необходим контроль полноты окисления органических веществ до углекислого газа и воды, так как при недостатке кислорода даже при высоких температурах могут выделяться в окружающую среду экологически опасные продукты неполного окисления органических веществ.

Следует отметить также значительные различия в содержании соединений кальция в исходной и отработанной отбеленных глинах. В

отработанной глине соединений кальция почти в 10 раз больше, чем в исходной. Причем в исходной глине почти все соединения кальция растворимы (содержание общее 0,56% CaO, а растворимых соединений в пересчете на CaO – 0,53%). В исходной глине в 2 раза больше растворимых хлоридов и примерно в 4 раза больше растворимых сульфатов, чем в отработанной. В отработанной глине количество растворимых соединений кальция, хлоридов и сульфатов уменьшается, а количество нерастворимых соединений кальция возрастает. Это говорит о том, что при обработке глиной растительных масел образуются, вероятно, нерастворимые соли кальция и жирных органических кислот. Соединения кальция не мешают утилизации отработанной глины в производстве строительных материалов.

Выводы

1. Отработанная отбеленная глина относится к кислым глинам, с высоким содержанием красящих веществ (более 3%), с высоким содержанием водорастворимых веществ (более 10 мг-экв/дм³) и с высоким содержанием органических веществ (25%). Высокое содержание органических веществ ограничивает возможности использования отработанной отбеленной глины как вторичного сырья в производстве строительных материалов.
2. Содержание оксидов в отработанной отбеленной глине в соответствии с ДСТУ Б.В.2.7-60-97 позволяет рекомендовать ее для получения полнотелого кирпича, пустотелых кирпича и камней, искусственных пористых заполнителей; керамической черепицы, керамических дренажных труб, а также в производстве цемента. В основном, возможно использование этой отработанной глины в составе сырьевой смеси в качестве отошающей и выгорающей добавки, количество которой рассчитывается с учетом содержания в ней органических веществ.
3. Учитывая высокое содержание органических веществ рекомендуется использование отработанной отбеленной глины только при высокотемпературных процессах получения строительных материалов, чтобы органическое вещество полностью разлагалось и окислялось.

Литература

1. Общий курс строительных материалов: Учебное пособие для строительных специальностей ВУЗов. – И.А. Рыбьев и др.: Высшая школа. – 1987, 584 с.
2. Строительные материалы. Справочник под редакцией Болдырева А.С., Золота П.П. – М.: Стройиздат, 1989, - 567 с.
3. ДСТУ Б.В.2.7 –60-97 Строительные материалы. Сырье глинистое для производства керамических строительных материалов.