

Latvijas mālu izpēte un izmantošana notekūdeņu dūņu reciklēšanai

Guntis Sosins¹, Ineta Rozenstrauha², Linda Krage³, Gaida Sedmale⁴,¹⁻⁴Rīga Technical University, Laila Petersone, JSC Valmieras Stikla Skiedra

Kopsavilkums. Darbā pētīti Latvijas kvartāra perioda Apriķu atradnes atšķirīgu dziļumu māli pielietošanai notekūdeņu dūņu, kā arī stikla šķiedras atkritumu reciklēšanai. Abu slāņu māliem noteikts ķīmiskais sastāvs un, izmantojot diferenciāli-termisko analīzi (DTA), arī fāžu pārejas. Veikti priekšmēģinājumi porainas un blīvas keramikas ieguvei. Iegūtajiem keramikas materiāliem noteikts šķietamais blīvums un porainība, kas atbilst porainu materiālu ekspluatācijas īpašībām.

Atslēgas vārdi: notekūdeņu dūņas, reciklēšana, māli, atkritumu stikls

I. IEVADS

Viena no lielākajām ekoloģiskajām problēmām ir pastāvīgs atkritumu vielu kopējās masas pieaugums biosfērā. Tāpēc nepieciešams apzināt un izvērtēt dažādos atkritumu veidus, to daudzumu un kaitīgumu. Notekūdeņu attīrīšanas dūņas var saturēt daudz organisko savienojumu, kas satur aktīvās baktērijas, kā arī neorganiskos savienojumus, kuru sastāvā var ietilpt ekoloģiski kaitīgi elementi, kā, piemēram, smagie metāli. Visizplatītākais notekūdeņu dūņu izmantošanas virziens ir kompostēšana. To var veikt, ja dūņu sastāvā esošie kaitīgie elementi atbilst pieļaujamām normām. Lauksaimniecībā dūņas izmanto kā kompostējamo materiālu mēslojumā, jo notekūdeņu dūņu sastāvā parasti ir daudz organisko savienojumu, kas veidojušies, degradējoties aktīvajām dūņām (baktērijām) [1, 2]. Vēl no literatūras zināmi paņēmiņi, kuros dūņas izmanto kā pigmentus [3], vai arī kā mālu ķieģeļu piedevas [4]. Dati par porainu keramikas materiālu iegūvi, izmantojot notekūdeņu dūņas, doti arī literatūrā [5, 6].

Pedējā laikā sastopami arī pētījumi par dūņu izmantošanu kā piedevu būvmateriāliem, lai

- ekoloģiski kaitīgo elementu piemaisījumus dūņās pārvērstu ekoloģiski nekaitīgos, veidojot stabilus savienojumus un
- norobežotu ekoloģiski kaitīgos elementus no apkārtējās vides ar vairākām barjerām, tādējādi aizturot to nokļūšanu biosfērā.

Dotā darba mērķis ir parādīt iespēju izmantot notekūdeņu dūņu pārstrādes produktus, lai izstrādātu porainus keramikas materiālus, kas iegūti, kā matricas materiālu izmantojot viegli kūstošus mālus, bet kā saķepšanas procesu veicinošo piedevu – stikla atkritumus.

II. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

A. Izejvielu izpēte un raksturojums

Apzinātas vairākas Latvijas mālu atradnes, kuru māli varētu būt piemēroti notekūdeņu dūņu un atkritumu stikla, kas

tehnoloģiskajā procesā veidojas kā blakusprodukts, reciklēšanai ar mērķi izstrādāt porainu keramikas materiālu.

Kā perspektīvākie porainas keramikas ieguvei izvēlēti Apriķu māli, kuri ņemti no virsējā slāņa 1 m dziļumā (1.slānis) un kam raksturīgs paaugstināts kvarca smilšu saturs un 3 m (2.slānis) dziļumā. Šīs atradnes māliem kopumā ir pietiekami augsts Fe₂O₃ un karbonātus saturošo minerālu saturs, to krāsa ir brūna, dažviet ar gaišiem ieslēgumiem.

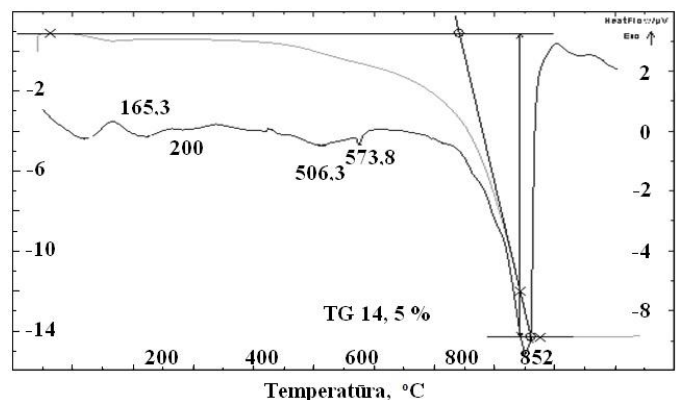
1. TABULA

APRIĶU MĀLU VIDĒJAIS ĶĪMISKAIS SASTĀVS

Ķīmiskais sastāvs, masas %							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Karsēšanas zudumi, %
49,5	16,0	7,6	6,1	3,6	0,5	3,8	12,9

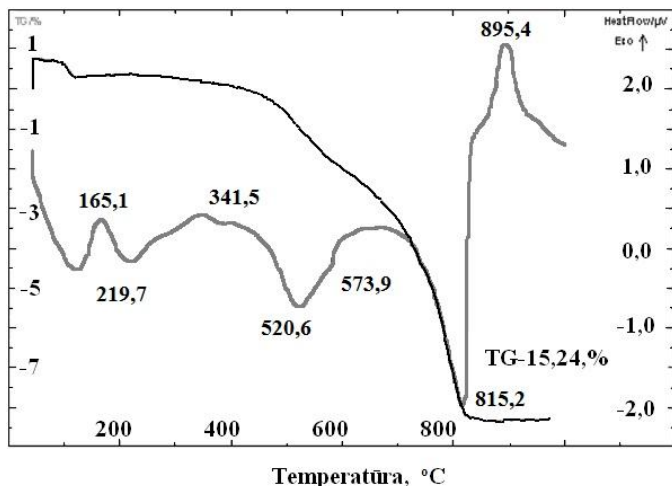
No 1. tabulas redzams, ka Apriķu atradnes mālos, tāpat kā citos kvartāra perioda mālos, ir ievērojams CaO un MgO saturs. Pārrēķinot šo mālu četru galveno sastāvdaļu SiO₂, Al₂O₃, CaO un MgO saturu uz 100 %, redzams, ka šie māli ir aptuveni līdzvērtīgi sistēmas MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂ eitektiskajam sastāvam, kura kušanas temperatūra ir ap 1220 °C [7]. Mālu sastāva līdzība eitektiskajam sastāvam ir cēlonis šo mālu īsajam saķepšanas intervālam un tendencei 1200 – 1250 °C temperatūrā pārvērsties šķidrā stāvoklī, veidojot stiklveida kausējumu. Mālu rentgenfāžu analīžu rezultāti parāda, ka mālu minerāli tajos ir pārstāvēti illīta tipa hidrovislas un kaolinīta veidā. Tie satur arī hlorītu. Apriķu mālu vidējais plasticitātes jeb Aterberga skaitlis - 33; klinkerēšanās temperatūra – 1025 °C; blīvās saķepšanas temperatūra – 1048 °C, bet deformācijas temperatūra – 1102 °C [7].

Abu slāņu diferenciāli-termiskās analīzes (DTA) rezultāti ir doti 1. un 2.attēlā, un tie neuzrāda būtiskas atšķirības.



1.att. Apriķu mālu DTA 1 m dziļumā (1.slānis) noņemtajam slānim.

Salīdzinot DTA līknes virsējam slānim 1 m dziļumā un dziļākajam slānim 3 m dziļumā, var secināt, ka dziļākajam slānim, ko raksturo augstāks mālvielu saturs, vērojamie endotermiskie efekti līdz 600 °C temperatūrai ir izteiktāki (1.att.) un nedaudz nobīdīti uz augstāko temperatūru pusi. Savukārt relatīvi intensīvais efekts pie 815 °C, kas varētu būt saistīts ar šķidrās fāzes izveidošanos un arī karbonātu savienojumu sadalīšanos, ir nobīdīts uz zemāko temperatūru pusi (2.att.). Var secināt, ka zināmā mērā šis sadalīšanās process var sekmēt poru veidošanos augsttemperatūras reakcijās.



2. att. Apriķu mālu DTA 3 m (2. slānis) dziļumā noņemtajam slānim.

Par to liecina arī ievērojamie masas zudumi – 15,24 % 850 °C temperatūrā (2.att.), ko galvenokārt nosaka Apriķu atradnes māla paaugstināts karbonātu savienojumu saturs, kas šķidrās fāzes veidošanās procesa laikā varētu sekmēt arī poru izveidošanos šajā temperatūrā.

Pētījumos izmantotās reciklējamās AS „Valmieras stikla šķiedra” stikla šķiedras atkritumu ķīmiskais sastāvs ir parādīts 2.tabulā.

2. TABULA

ATKRITUMU STIKLA VIDĒJAIS ĶĪMISKAIS SASTĀVS

Ķīmiskais sastāvs, masas %*								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	TiO ₂
52,29	14,56	0,32	22,56	1,20	0,14	0,43	7,98	0,36

*karsēšanas zudumi (1400°C) – 0,16%

Notekūdeņu dūņu pamatsastāvā pēc AS “Valmieras stikla šķiedra” datiem ietilpst sorbents „Organosorb”, kas ražots Vācijā AS „Applied Chemical Anwendungs Technik” un organisko vielu daļa, kuras saturs pēc izmantošanas notekūdeņu dūņu sastāvā ir ≈ 50%. Tās sastāvā ietilpst arī slāpeklis un fosfors, mazos daudzumos - arī Cr, Zn, Cd, Ni, Pb, Cu. Kopējais dūņu daudzums, kas rūpnīcā izveidojas vienas nedēļas laikā, ir ap 40 tonnas. Dūņas nav paredzētas otrreizējai izmantošanai.

B. Keramikas materiālu iegūšana

Ir izveidoti maisījumi no 1. un 2. māla slāņu paraugiem ar stikla atkritumu piedevām ar mērķi noskaidrot notekūdeņu

dūņu un atkritumu stikla piedevu reciklēšanai iespējamo daudzumu, lai iegūtu blīvu vai porainu keramikas materiālu ar noteiktu īpašību kompleksu.

Izvērtējot izejvielu ķīmisko sastāvu, kā arī stiklveida un kristāliskās fāzes veidošanās iespējas, tika sastādītas 5 kompozīcijas ar Apriķu māliem no 2.mālu slāņa (maisījumi A-1, A-2, A-3, A-4 un A-5) blīvas keramikas ieguvei un 5 kompozīcijas ar Apriķu māliem no 1.mālu slāņa (maisījumi B-1, B-2, B-3, B-4 un B-5) porainas keramikas ieguvei. Kompozīcijās atkritumu stikla masas daļa ir konstanta -20%, notekūdeņu dūņu un mālu daudzumi tiek variēti attiecīgi no 15% – 35% un no 45% - 65%. Izveidotie kompozīciju maisījumi doti 3.tabulā

3. TABULA

PARAUGU IZEJVIELU KOMPOZĪCIJU SASTĀVS

Komponentes, masas %	A-1, B-1	A-2, B-2	A-3, B-3	A-4, B-4	A-5, B-5
Atkritumu stikls	20	20	20	20	20
Apriķu māli (1.slānis vai 2.slānis)	45	50	55	60	65
Notekūdeņu dūņas	35	30	25	20	15

Diskveida paraugi izpētei sagatavoti ar pussauso presēšanas paņēmienu un apdedzināti 5 dažādos temperatūras režīmos, mainot temperatūras celšanas ātrumu un izturēšanas laiku. Iegūtie rezultāti parāda, ka Apriķu atradnes mālu 1.slānis izejvielu maisījumā: māli + notekūdeņu dūņas + atkritumu stikls (B-sērija), pēc apstrādes augsttemperatūras termiskās apstrādes režīmā – temperatūras celšanas ātrums 10°C/min līdz 700 °C un tad 12°C/min līdz maksimālai temperatūrai - veido porainu keramikas materiālu, kuram vērojams neliels izmēru palielinājums un ir izveidojušās pietiekami lielas poras, 3.attēls.



3. att. Porainas keramikas (sastāvs B-4) virsmas fotogrāfija.

Izvērtējot paraugus no A sērijas, kas apdedzināti temperatūras celšanas režīmā – 3 °C/min līdz 700 °C, izturot 1 stundu šajā temperatūrā, pēc tam turpinot celt temperatūru ar 3 °C/min līdz maksimālajai temperatūrā – 1100 °C un tajā izturot 1 stundu, var iegūt blīvu keramisku materiālu ar ≈ 15 % kopējo sarukumu.

Turpmākie pētījumi vērsti uz porainas keramikas materiālu ieguves izpēti, precizējot temperatūras celšanas režīmu, lai iegūtu keramikas materiālu ar formas noturību, nepieciešamo ūdens uzsūci, šķietamo blīvumu un mehāniskām īpašībām. Šim nolūkam izmēģināti vairāki temperatūras celšanas režīmi,

kas atšķiras ar temperatūras celšanas laiku, maksimālo temperatūru un izturēšanas laiku. 3.attēlā redzami keramikas paraugi apstrādāti ātrā temperatūras paaugstināšanas režīmā: temperatūras celšana ar ātrumu 10 °C/min līdz 700 °C temperatūrai ar tam sekojošu paātrinātu temperatūras paaugstināšanu 12 °C/min līdz maksimālai temperatūrai.

Vizuāli novērtējot iegūto poraino keramiku, kuras pamatā ņemts Apriķu mālu atradnes 1.slānis (skat. 3.att.), var secināt, ka materiālu virsma atbilst porainas keramikas prasībām – tai ir formas noturība, piemīt neliela termiskā izplešanās (apm. 2 %) un tai ir pietiekama poru struktūra – tajā redzamas lielas poras, kuras varētu būt gan slēgtas, gan caurejošas.

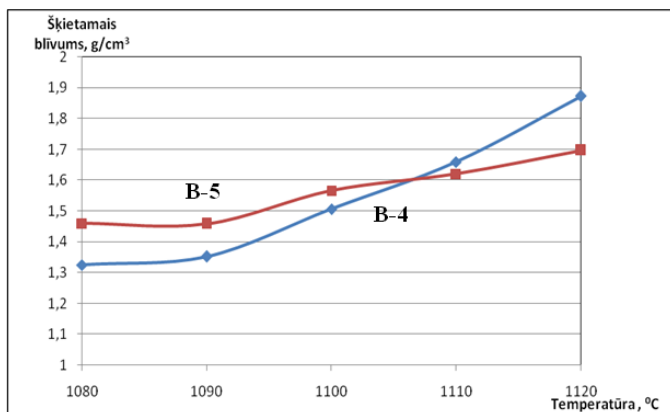
C. Keramikas materiālu īpašības

Iegūtajiem keramikas paraugiem noteikts šķietamais blīvums un šķietamā porainība (4. un 5. att.), lai gūtu priekšstatu par materiālu un novērtētu tā izmantošanas iespējas. Iegūto paraugu šķietamais blīvums ρ un šķietamā porainība Π tika noteikti ar hidrostatiskās svēršanas metodi uz analītiskajiem svāriem, saskaņā ar LVS EN 14617-1 standartmetodi [9]. Šķietamais blīvums aprēķināts pēc formulām:

$$\rho = [m_1 / (m_3 - m_2)] \cdot \rho_{\text{ūd}}$$

$$\Pi = (m_3 - m_1) / (m_3 - m_2) \cdot 100$$

kur ρ – materiāla šķietamais blīvums, g/cm³;
 Π – materiāla porainība, %;
 m_1 – sausa parauga masa gaisā, g;
 m_2 – parauga masa ūdenī, g;
 m_3 – ar ūdeni piesātinātā parauga masa gaisā, g;
 $\rho_{\text{ūd}}$ – ūdens blīvums 18 °C temperatūrā, (0,99862 g/cm³).



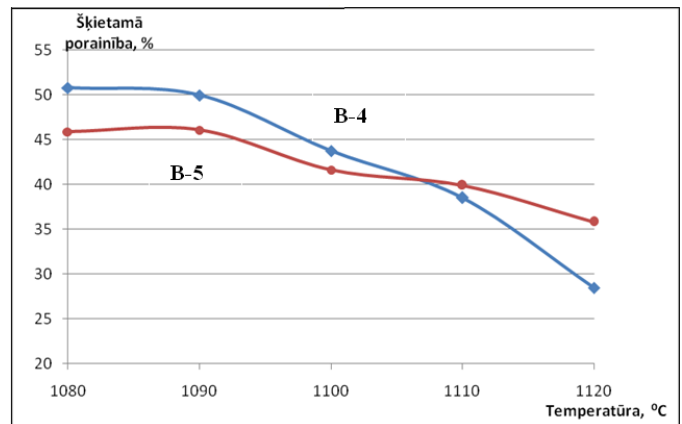
4.att. Keramikas materiālu šķietamā blīvuma atkarība no apdedzināšanas temperatūras.

Poraino materiālu šķietamais blīvums temperatūru intervālā 1090 – 1120 °C ir robežās no 1,35 līdz 1,67 g/cm³, abu kompozīciju keramikai ar temperatūras paaugstināšanu proporcionāli palielinās arī šķietamais blīvums. Varētu secināt, ka minētajā temperatūru intervālā visiem materiāliem sākas saķepšanas process ar tai laikā notiekošajām reakcijām šķidrās fāzes klātienē [10].

Kompozīcijai B-4 blīvums palielinās straujāk kā kompozīcijai B-5 (4.att.), tātad piemērotākā kompozīcija porainas keramikas ražošanai ir B-5. Kompozīcijas B-5 blīvuma palielināšanās ir pakāpeniska - tai ir plašāks

saķepšanas intervāls, kurā prognozējama materiālu formas noturība.

Porainība šajā temperatūru intervālā abiem materiāliem ir robežās no 38 līdz 52 % (5.att.), kas atbilst porainas keramikas raksturlielumiem [11].



5.att. Keramikas materiālu porainība atkarībā no maksimālās termiskās apstrādes temperatūras.

Abu kompozīciju materiāliem, paaugstinot temperatūru, porainība samazinās. To varētu saistīt ar atvērto poru noslēgšanos saķepšanas procesa laikā šķidrās fāzes klātbūtnē un drumstalas sablīvēšanos, līdz ar to varētu palielināties drumstalas stiprība [12].

III. SECINĀJUMI

Ir parādīts, ka no Apriķu atradnes mālu slāņa, kas ņemts 1 m dziļumā, maisījumos ar Valmieras stikla šķiedras atkritumiem un notekūdeņu dūņām, kas satur slāpekli un fosforu, kā arī nelielos daudzumos - Cr, Zn, Cd, Ni, Pb, Cu, var iegūt porainas keramikas materiālu.

Poraino materiālu šķietamais blīvums apdedzināšanas temperatūru intervālā 1090 – 1120 °C ir atkarīgs no mālu un dūņu attiecības izejas maisījumā un ir robežās no 1,32 līdz 1,87 g/cm³, porainība – 28-51 %. Pieaugot apdedzināšanas temperatūrai virs 1090 °C, paraugi sablīvējas.

Savukārt Apriķu atradnes dziļākais slānis līdzīgos maisījumos ar stikla šķiedras atkritumiem un notekūdeņu dūņām varētu būt piemērots blīvas, formas noturīgas keramikas izstrādei.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Shinogi, Y., Yoshida, H. Koizumi, T. et. al. Basic characteristics of low-temperature carbon products from waste sludge. *Advances in Environmental Research*, 2003, p.661-665.
2. Lu, Y., Wu, X., Guo, J. Biological activity during co-composting of sludge issued from the OMW evaporation ponds with poultry manure. Physico-chemical characterization of the processed organic matter. *Waste Management*, 2008, vol. 28, N 8, p. 1375-1385.
3. Costa, G., Ribeiro, M.J., Labrincha, J.A. et.al. Malayaite ceramic pigments prepared with galvanic sludge. *Dyes Pigmento.*, 2008, N 78, p. 157-164.
4. Weng, C.H., Lin, D.F., Chiang, P.C. Utilization of sludge as brick materials. *Advances in Environmental Research*, 2003, vol. 7, p. 679-685.
5. Huang, S.C., Chang, F.C., Lo, S.L. et. al. Production of lightweight aggregates from mining residues, heavy metal sludge, and incinerator fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 144, p. 52-58.
6. Jin, Y., Wang, X., Nie, Y. et.al. Method for producing porcelain granule light weight aggregate with sewage sludge. US Pat. CN 5763341, 2008

7. **Sedmalis, U., Sperberga, I., Sedmale, G.** Latvijas minerālās izejvielas un to izmantošana. Rīga: RTU, 2002. 196 lpp.
8. **Bidermanis, L., Švinka, V., Švinka, R.** et. al. Mālu izejvielu novērtējums šūnainās keramikas iegūšanai. *RTU zinātniskie raksti. Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, 2009, 19. sēj., 93. – 99. lpp.
9. LVS EN 10545-3:2002 „Keramikas flīzes - 3. daļa. Ūdens absorbcijas, šķietamās porainības, šķietamā un patiesā blīvuma noteikšana LVS”
10. **Kourti, I., Cheesman, C.R.** Properties of lightweight aggregate produced from lignite coal fly ash and recycled glass. *Resource Conservation and Recycling*, 2009, vol. 230, p. 623-629.
11. **Anagnostopoulos, I.M., Stivankis, V.E.** Utilization of lignite power generation residues for the production of lightweight aggregates. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, vol. 163, p. 329-336.
12. **Bajāre, D.** *Ķieģeļu mūru korozijas izpēte un restaurācija*. Ph.D. thesis. Rīga: Riga Technical University, 2001, 127 p.

Guntis Sosins – B.sc. degree, student of master programme “Chemistry”, Riga Technical University, Faculty of Material Science and Applied Chemistry. Scientific interest is connected with the chemistry of silicates, industrial waste recycling - dense glass-ceramic composites and porous ceramic materials containing industrial waste.
Address: Azenes str. 14/24, Riga, LV-1048, LATVIA,
E-mail: Guntis.Sosins@rtu.lv

Ineta Rozenstrauha – Dr. sc. ing., assoc. prof. Scientific interests – industrial waste investigation, chemical, mineralogical and environmental assessment of properties, recycling of various types of waste: metallurgical wastes, ash from incineration, fly-ash, sewage sludge, etc. The author of more than 40 publications in scientific periodicals.
Institute of Applied Chemistry, Riga Technical University,

Address: Azenes Str. 14/24, Riga, LV-1048, LATVIA,
E-mail: Ineta@ktf.rtu.lv

Linda Krage – Dr. sc. Ing., assoc. prof./leading researcher. Scientific interests – artificial and natural binders for building materials, concrete, lime as well as restoration of historical buildings – historical natural stone investigation, chemical analysis, assessment of deterioration. The author of more than 40 scientific publications in scientific periodicals.
Institute of Silicate Materials, Riga Technical University,
Address: Azenes Str. 14/24, Riga, LV-1048, LATVIA,
E-mail: Linda@ktf.rtu.lv

Gaida Sedmale – Dr.habil.chem, assoc.prof./leading researcher, is the author of more than 200 scientific publications in the field of glass and ceramic chemistry and technology. The main outputs of glassy and ceramic materials are protected by more than 50 Latvian and Russian patents. In the last 20 years her scientific interest has been connected with the new high-temperature and traditional ceramic materials.
Institute of Silicate Materials, Riga Technical University,
Address: Azenes Str. 14/24, Riga, LV-1048, LATVIA,
E-mail: gsedmale@ktf.rtu.lv

Laila Petersone – dipl. ing., JSC Valmieras Stikla Šķiedra/ Head of Research and Development Department. Scientific interests - glass and glass fibre technology, production of glass fibre, different types of yarns, nettings, silica fibre, silica mats, the investigation of E-glass products with heat resistance high temperature insulation materials.
Address: Cempu Str. 13, Valmiera, LV-4201, LATVIA
E-mail: Laila.Petersone@vss.lv

Guntis Sosins, Ineta Rozenstrauha, Linda Krage, Gaida Sedmale, Laila Petersone. Research of Latvian Clays and their Application for Recycling of Sewage Sludge

Porous and dense ceramic materials were produced from industrial waste – glass as by-product from glass fiber production and sewage sludge, and mineral raw material – clay from the deposit Apriki 1m deep and 3m deep. The chemical analysis of sewage sludge was performed. Sewage sludge contains material “Organosorb” (bentonite), 50 % of organic matter, phosphorous, nitrogen and some trace elements: Cr, Zn, Cd, Ni, Pb and Cu. The second raw material is Latvian clay from deposit Apriki, where clay from the upper layer (1 m) was used as an additive for porous ceramic, but clay from the deeper layer (3 m) – as an additive for dense ceramic materials. Clay was investigated by differential-thermal analysis (DTA) as well as thermal treatment. The various waste compositions have been mixed from the mentioned raw materials in order to produce the optimal waste mixture for making of porous and dense ceramic materials during sintering. Further experiments were performed to produce porous ceramic materials. The conditions of sintering of porous ceramics were established after various experiments: heating rate until 700 °C – 10 °/min and subsequent heating until 1100 °C with heating rate 12°/min. Two compositions with optimal properties (porosity 38 - 52 % and bulk density 1.35 – 1.67 g/cm³) were selected for production of porous ceramic materials. Such materials could be used as the additives for building materials and for insulation purposes. It is necessary to develop the functional properties of produced materials to establish exact scope of application of these materials.

Гунтис Сосинс, Инета Розенштрауха, Линда Краге, Гайда Седмале, Лайла Петерсоне. Исследование глины Латвии для применения во вторичной переработке ила сточных вод.

Пористые и плотные керамические материалы получены при использовании отходов промышленности - ила сточных вод и стекла Валмиерского завода стекловолокна (Латвия) и глины месторождения Априки (Латвия). Для ила сточных вод проведен химический анализ. В состав ила сточных вод входит материал “Organosorb” (бентонит), 50 % органических соединений, фосфор, азот и незначительное количество металлов: Cr, Zn, Cd, Ni, Pb, Cu. Также использована глина из месторождения Априки: верхний слой (1 м) - для получения пористой керамики, нижний слой – для разработки плотных керамических материалов. Термические свойства глины исследованы с использованием дифференциального термического анализа, а также термическую обработку. Подобраны различные композитные смеси из промышленных отходов и глины для получения пористых и плотных керамических материалов в процессе спекания. Следующие эксперименты проведены с целью получить пористую керамику. Подбор температурного режима для пористой керамики получен экспериментально и включает повышение температуры до 700 °C – 10 °/min и 12 °/min до 1100 °C. Получены керамические материалы плотностью 1,35 – 1,67 г/см³ и пористостью 38 – 52 %, которые рекомендуется использовать как заполнители в производстве стройматериалов, а также для изоляционных целей. Для определения сферы применения полученных материалов необходимы дальнейшие исследования, чтобы улучшить функциональные свойства полученных материалов.