

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
КЕРАМИЧЕСКОГО СТЕНОВОГО МАТЕРИАЛА ИЗ КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ
ОТХОДОВ С ДОБАВКАМИ – РЕГУЛЯТОРАМИ СТРУКТУРЫ**

Приведены результаты исследований микропаризованных керамических стеновых материалов на основе технологического сырья - пыли газоочистки производства ферросплавов с добавлением побочных продуктов лесохимии и алюминиевого производства (отработанной угольной футеровки электролизеров).

Ключевые слова: стеновая керамика, кремнеземистый техногенный отход, ПАВ, интенсификатор спекания, структурообразование.

На керамических предприятиях Сибири и Крайнего Севера остро стоит проблема изготовления лицевых керамических материалов с улучшенными показателями морозостойкости при сокращении энерго- и материалоемкости производства [1, 2].

Одним из способов улучшения технико-экономических показателей является расширение сырьевой базы путем замены природного сырья на техногенные дисперсные топливосодержащие отходы [3]. Направленное изменение свойств изделий достигается введением в состав шихты добавок – регуляторов структуры.

В качестве основного техногенного сырья использована пыль газоочистки ферросплавного производства (ППФ) с добавкой просыпи от дробления отработанной угольной футеровки электролизеров (УФ) производства алюминия. Жидкостью затворения полусухих масс служил водный раствор кислот жирных талловых омыленных (КЖТО).

ППФ представляет собой дисперсный порошок с преобладающим размером частиц до 0,4 мкм. Ежегодное образование ППФ на Братском заводе ферросплавов (БЗФ) достигает 10...12 тыс. т. Отход относится к кислому сырью, содержит органические примеси и флюсующую составляющую. Состав ППФ (по данным БЗФ, 2011 г.) в мас. %: SiO₂ – 70,63; Fe₂O₃ – 1,76; Al₂O₃ – 1,09; CaO – 0,54; MgO – 2,44; K₂O – 3,25; Na₂O – 1,15; ППП – 11,39.

Отработанная угольная футеровка алюминиевых электролизеров (УФ) образуется при капитальном ремонте катодного узла электролизеров. В настоящее время УФ утилизируется частично: крупные куски используются в качестве флюса на предприятиях черной металлургии, а просыпь от дробления (до 3 мм)

вывозится в отвал. Химический состав отхода (по данным Братского алюминиевого завода (БрАЗ), 2010 г.) в мас. %: Al₂O₃ – 3,5; SiO₂ – 2,2; С – 54,8; CaF₂ – 2,6; Al – до 25; Na – до 12; F – 11,9. Количество образования отхода (2010 г.) – 9846 т.

В техногенной шихте УФ используется в качестве добавки – активизатора спекания кремнеземистой массы.

Кислоты жирные талловые омыленные (КЖТО) – побочный продукт сульфатно-целлюлозного производства, состоит из натриевых солей талловых жирных кислот, получаемых при ректификации таллового масла из древесины хвойных пород. Талловые жирные кислоты содержат 92-94 % жирных кислот (в основном С18), 2-3 % смоляных и трудноэтерифицируемых метанолом кислот, 2-5 % неомыляемых веществ. КЖТО – прозрачная маслянистая жидкость соломенно-желтого цвета. Кислотное число продукта, отвечающего требованиям стандарта, 185-192 мг КОН/г; йодное число 150-160 мл йода на 100 г кислот.

В сырьевой смеси КЖТО применяется, как поверхностно-активная добавка для регулирования структуры сырца, полуфабриката и изделия. Исследование поверхностного натяжения водных растворов КЖТО с помощью катетометра КМ-8 выявило, что КЖТО позволяет снизить поверхностное натяжение на 27 % (рис. 1).

Оптимальное содержание ППФ и УФ в сырьевой смеси составляет 87 и 13 мас. % соответственно при затворении шихты водным раствором КЖТО (0,2 % в пересчете на сухое вещество) [4].

Наличие органической составляющей в сырьевых компонентах предопределяет образование пор, сокращение затрат на обжиг и

* - автор, с которым следует вести переписку.

создание восстановительной среды в обжигаемом материале.

Использование предлагаемой композиции (ППФ+УФ+ водный раствор КЖТО) позволяет получить сырец, способный к гидратному омоноличиванию. В процессе приготовления шихты и формования в сырце образуются гидросиликаты натрия и кальция, которые при обжиге дегидратируются, образуя дополнительную микропористость. Выделение паров воды при этом интенсифицирует минералообразование в стенках пор [5]. Исходная дисперсность отходов обуславливает возможность формования сырца полусухим прессованием, которое минимизирует воздушную усадку, снижает затраты на сушку, а также

обеспечивает высокое качество поверхности изделий.

Прессование образцов из предлагаемых сырьевых масс с применением водного раствора КЖТО показало, что образцы имеют четкие бездефектные кромки.

Электронно-микроскопическое исследование обожженного материала показало, что пористость черепка полидисперсна (рис. 2). Крупные поры (до 500 мкм) образованы в результате выгорания УФ. Сферическая форма пор свидетельствует об остеклованности стенок. Мелкие поры керамической матрицы образованы при выгорании мелкодисперсных частиц в составе ПППФ, а также в результате дегидратации гидратных фаз сырца.

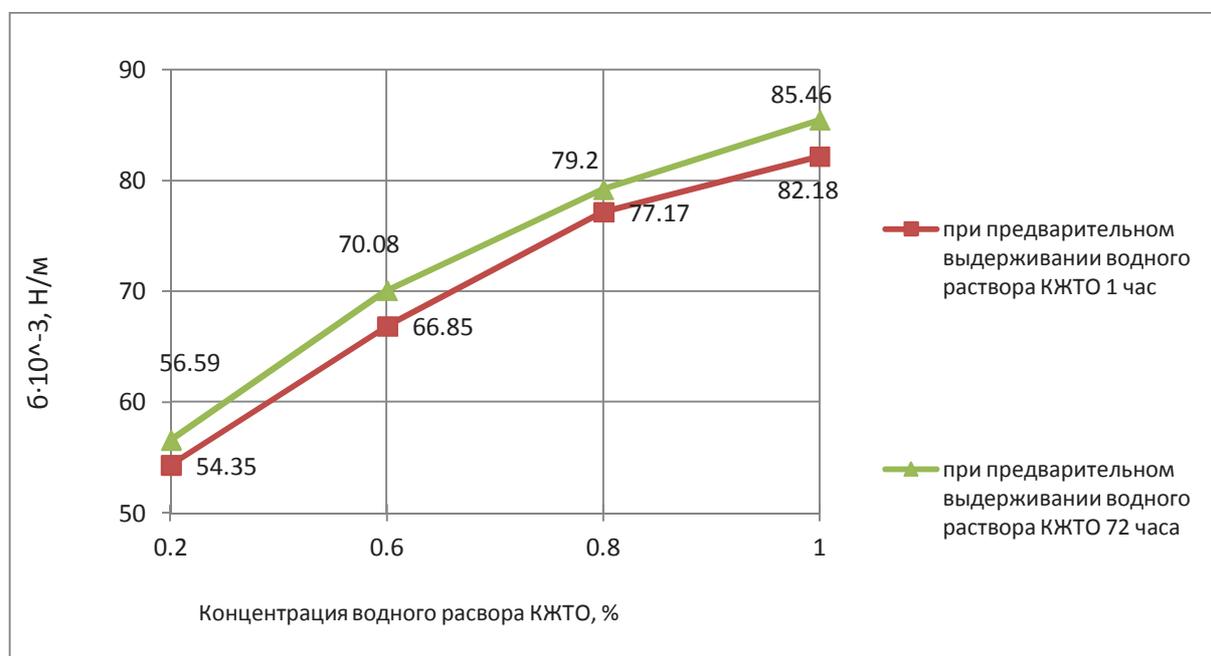


Рис. 1. Зависимость коэффициента поверхностного натяжения от концентрации водного раствора КЖТО.

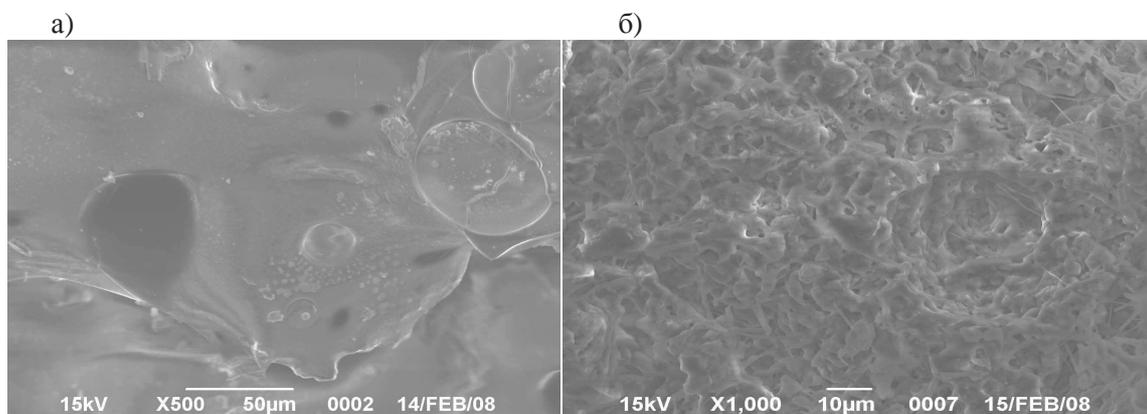


Рис. 2. Электронные микрофотографии керамического материала: а – поры от выгорания частиц отработанной угольной футеровки; б – поры керамической матрицы.

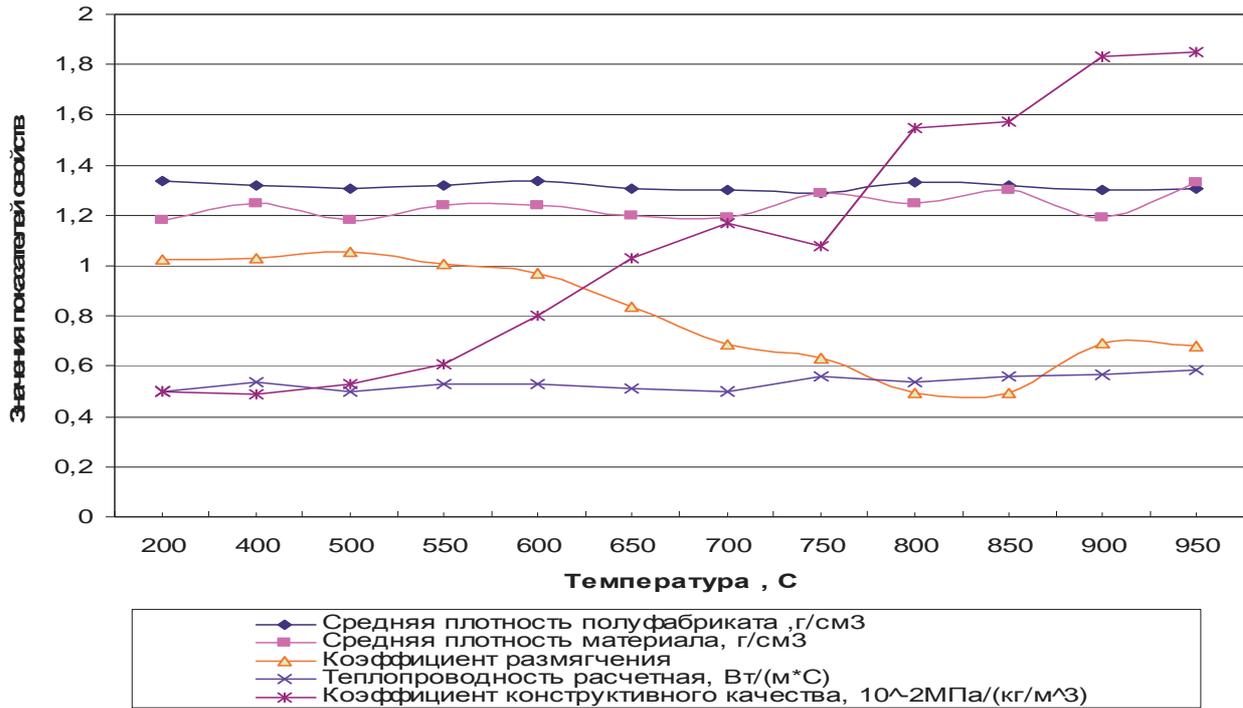


Рис. 3. Зависимость средней плотности и коэффициентов размягчения, конструктивного качества и теплопроводности материала от температуры термообработки.

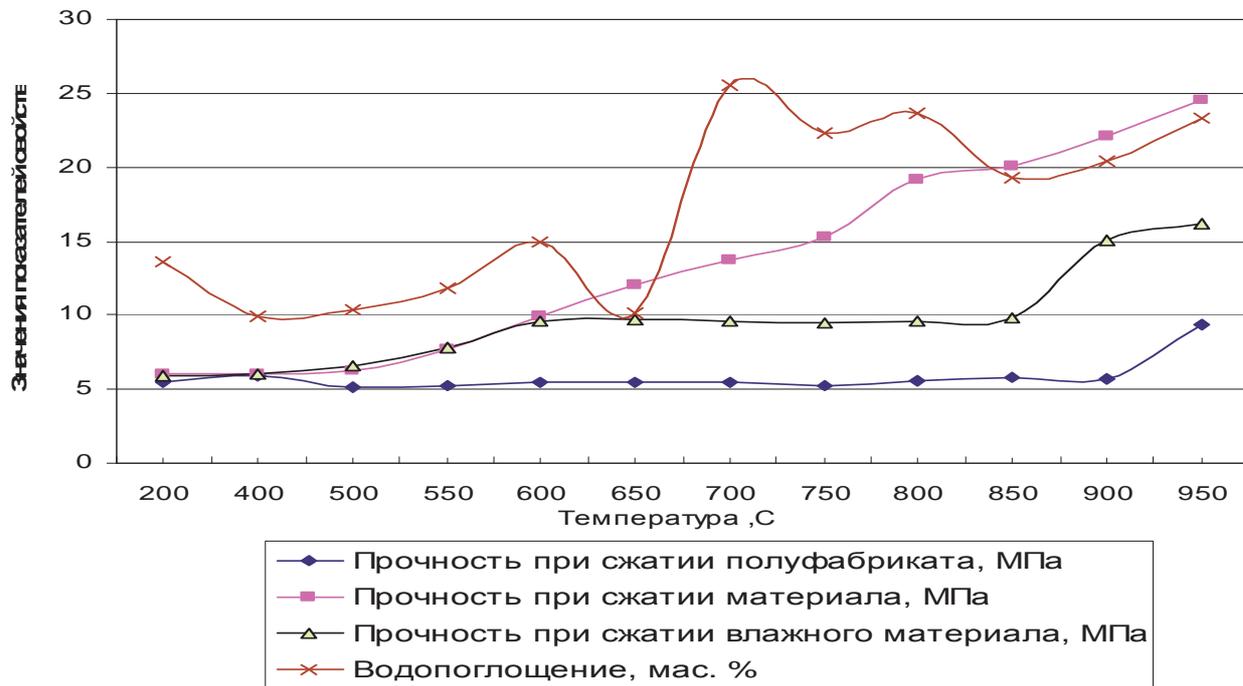


Рис. 4. Зависимость прочности при сжатии и водопоглощения материала от температуры термообработки.

Структурообразование керамического материала на основе диатомита

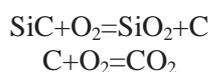
Температурный интервал, °С	Период кристаллизации	Физико-химические процессы
1050-1100	Предкристаллизационный	Удаление воды из опала, глинистых и слюдяных материалов, аморфизация глинистого вещества, полиморфные превращения и другие физико-химические процессы
1100-1150	Кристаллизационный	Объемная раскристаллизация опала в кристобалит
1150-1250	Период дальнейшей кристаллизации	Кристаллизация кристобалита

ПГПФ можно считать аналогом природного керамического сырья – диатомита. Вопросы структурообразования в керамических материалах на основе кремнистых пород изучены в работах ВНИИСТРОМ. Исследования Е.П. Усановой [5] показали, что структурообразование материалов из диатомита включает три периода (таблица 1) и завершается при 1150-1250 °С..

Сравнительный анализ зависимости физико-технических свойств материала на основе ПГПФ от температуры термообработки также позволяет выделить несколько этапов структурообразования (рис. 3, 4).

Первый период (до 500 °С) является предкристаллизационным. В этом температурном интервале происходит удаление свободной и адсорбированной воды и выгорание «легко-сгораемой» органической составляющей.

Второй период протекает от 500 °С до 850 °С. В нем происходит процесс дальнейшего выгорания органики, что сопровождается ростом водопоглощения материала. Максимальное значение водопоглощения достигается при 700 °С (25,5 мас. %). Вероятно, при 650 °С в материале формируются первые кристаллические новообразования, что ведет к резкому сокращению открытой пористости и водопоглощения. Этот процесс протекает до 850 °С, после чего выявлен рост водопоглощения, что, очевидно, связано с окислением карбида кремния, содержащегося в ПГПФ, по схеме:



Несмотря на разрыхление структуры, наблюдается плавный прирост прочности до температуры 950 °С.

Третий период – кристаллизационный (от 850 до 950 °С). Он является наиболее важным. В этот период завершается формирование структуры и свойств керамического материала. Упрочнение структуры и свойств черепка сопровождается увеличением коэффициента конструктивного качества и сокращением открытой пористости. В целом, возникновение новообразований в данном температурном интервале связано с дальнейшим окислением карбида кремния, образованием полевых шпатов и кристобалита на фоне выгорания «трудносгораемых» органических соединений.

Установлено, что рациональная температура обжига предлагаемой массы – 900 °С (рис. 3, 4). При этом формируется комплекс высоких физико-механических характеристик материала (прочность при сжатии 22 МПа; средняя плотность 1,36 г/см³; водопоглощение – 20 %; теплопроводность расчетная – 0,565 Вт/(м⁰С); коэффициент размягчения 0,7; огневая и общая усадка – 2,3 и 1,9 % соответственно).

Таким образом, применение предполагаемой техногенной шихты позволяет интенсифицировать структурообразование и существенно снизить температуру обжига в сопоставлении с материалом на основе диатомита.

Полученный материал характеризуется высокой морозостойкостью (более 75 циклов), пониженной средней плотностью (1364 кг/м³) и светлой цветовой гаммой. Замена глинистого сырья на дисперсные органоминеральные отходы обеспечивает снижение себестоимости, энерго- и материалоемкости производства, расширение ассортимента при повышении качества продукции и снижении экологической напряженности в регионе.

Литература

1. Лохова Н.А. Морозостойкие строительные керамические материалы и изделия на основе кремнеземистого сырья: монография. Братск: БрГУ, 2009. 268 с.

2. Лохова Н.А., Стибунова Н. С. Керамические материалы повышенной стойкости на основе закарбонизованного суглинка с гранулированными органо-кремнеземистыми добавками // Системы. Методы. Технологии. 2011. №1 (9). С. 87-98.

3. Лохова Н. А., Вихорева Н.Е. Микроармированные стеновые лицевые керамические изделия на основе высококальциевой золы-

уноса // Системы. Методы. Технологии. 2010. №1 (5). С.104-112

4. Сырьевая смесь для изготовления стеновых керамических изделий: пат. 2399599 Рос. Федерация. № 2009105, 310/03; заявл. 16.02.2009; опубл. 20.09.2010, Бюл. № 26. 4 с.

5. Усанова Е. П. Исследование процессов фазообразования и структурных изменений в кремнистых породах при их термической обработке // Пути повышения эффективности производства искусственных пористых заполнителей: сб. тр. М.: ВНИИСТРОМ, 1985. Вып. 55(83). С. 61-73.

УДК 674.81

В.И. Патакин, И.В. Костин, Д.А. Ильюшенко*

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДРЕВЕСНОЙ КОРЫ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В статье рассмотрен вопрос повышения выхода полезной продукции без увеличения объема заготовки древесины на базе комплексной безотходной технологии деревопереработки, включающей в технологический процесс вторичное сырье.

Ключевые слова: продукция деревопереработки, безотходные технологии, вторичные ресурсы леса.

Одним из путей повышения эффективности промышленного производства лесной продукции без увеличения объемов лесозаготовок является комплексная безотходная переработка древесины, включающая вовлечение в переработку вторичных древесных ресурсов.

Вторичные ресурсы всех древесных отходов – это совокупный комплекс технологических операций по обработке, переработке, доработке древесного сырья с возможной последующей фазой его дальнейшего использования в промышленности и при производстве изделий. Образующиеся древесные отходы следует различать не только по количественным, размерным, свойственным характеристикам, но и по способу конечного продукта (полупродукт и готовый продукт) и его назначения (вид промышленности).

Одним из вторичных ресурсов является древесная кора, которая в настоящее время утилизируется или, в лучшем случае, сжигается в топках. Хотя кора обладает хорошими

тепловыми показателями, ее сжигание связано с рядом трудностей, среди которых следует выделить образование нагара на внутренней поверхности труб и их закупоривание, что требует периодической чистки. Образование нагара связано с тем, что кора обладает большой зольностью. Кроме того, требуются большие энергетические затраты в подготовительном процессе, связанные с сушкой, особенно, если окорка древесины осуществлялась «мокрым» способом. В связи с этим сжигание – не самый рациональный метод использования коры.

Как показывает ряд исследований, проведенных в нашей стране и за рубежом, химический состав и физико-механические свойства коры позволяют использовать ее в различных отраслях промышленности. Например, в строительном деле для производства теплоизоляционных плит, в сельском хозяйстве в качестве удобрений.

В настоящее время на подавляющем большинстве деревообрабатывающих предпри-

* - автор, с которым следует вести переписку.