

Ж., Вестник ТАДИ Ташкент №1, 2009., с.109-117

9.Авдейчик С.В., Лиопо В.А., Рыскулов А.А Введение в физику нанокон-

зиционных машиностроительных материалов. Научная монография., Гродно, ГГАУ, 2009 – с.439.

УДК 691.41

Н.А. Лохова, Н.Е. Вихрева*

МИКРОАРМИРОВАННЫЕ СТЕНОВЫЕ ЛИЦЕВЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ИЗДЕЛИЯ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОКАЛЬЦИЕВОЙ ЗОЛЫ-УНОС

Приведены результаты комплексных исследований керамических лицевых стеновых материалов на основе золы-унос от сжигания углей Ирша-Бородинского месторождения с добавками – отходами цветной металлургии.

Ключевые слова: высококальциевая зола-унос, микрокремнезем, интенсификатор спекания, лицевая стеновая керамика, направленное фазообразование, морозостойкость.

Приоритетом в области стеновых обжиговых материалов является создание изделий с повышенной морозостойкостью и улучшенными теплоизоляционными показателями. Одним из способов повышения качества строительных материалов и сокращения затрат является расширение сырьевой базы путем вовлечения в производство дисперсных техногенных отходов как сырья высокой степени готовности.

В Иркутской области перспективным сырьем для обжиговых материалов являются дисперсные органоминеральные отходы теплоэнергетики и цветной металлургии. Количество образующихся отходов достаточно для удовлетворения потребности в сырье керамических предприятий.

Результаты исследований БрГУ [1, 2] показали возможность изготовления рядовых керамических стеновых материалов с относительно низкой средней плотностью и морозостойкостью (15-35 циклов) на основе шихты, включающей высококальциевую золу-унос от сжигания бурых углей Ирша-Бородинского место-

рождения и микрокремнезем Братского завода ферросплавов. Для изготовления лицевых золокерамических изделий требуется разработка способов повышения их морозостойкости.

Согласно ГОСТ 530-2007 «Кирпич и камень керамические», морозостойкость лицевой керамики должна быть не менее 50 циклов попеременного замораживания и оттаивания.

Цель работы:

разработка составов и технологических параметров изготовления стеновых лицевых керамических материалов пониженной средней плотности на основе высококальциевой золы с добавками микрокремнезема и интенсификатора спекания.

Задачи исследования:

1. Обоснование выбора интенсификатора спекания золокерамических масс на основе высококальциевой золы-унос от сжигания бурых углей Ирша-Бородинского месторождения и микрокремнезема.

2. Разработка рационального состава и температуры обжига сырьевой шихты и исследование влияния добавки отработанной угольной футеровки электролизе-

ров на основные свойства стенового материала.

3. Исследование структуры и особенностей фазообразования стеновых керамических материалов из шихты рационального состава.

4. Проведение опытно-промышленных испытаний эффективного лицевого золокерамического материала, оценка технико-экономической эффективности его изготовления.

В исследовании применялись стандартные методики испытаний материалов, а также методики, разработанные рядом научно-исследовательских организаций и вузов. Исходные компоненты шихты и полученные на их основе образцы изучались с применением химического, дериватографического, рентгенофазового и порометрического анализов. Однородность и стабильность химического состава компонентов оценивалась по коэффициенту вариации. В лабораторных исследованиях изучение физико-механических свойств материала полусухого прессования проводилось на образцах-цилиндрах диаметром 40 мм и массой 60 г, изготовленных при удельном давлении 20 МПа и влажности пресспорошка 16 мас. %.

Для выявления рационального состава шихт и температуры обжига использовалось математическое планирование. Формование полнотелых кирпичей из техногенных масс рационального состава осуществлялось в сертифицированной лаборатории «Братскстройэксперт» на установке, разработанной в БрГУ. Обжиг изделий производился в условиях Братского кирпичного завода. Теплопроводность материала определялась в испытательном центре строительных материалов, изделий и конструкций «СИБСТ-РИНЭКСПЕРТ» (г. Новосибирск) по ГОСТ 26254-84.

Морозостойкость изучалась методом объемного замораживания по ГОСТ 7025-91. Соответствие полученных керамических изделий санитарно-гигиеническим требованиям (наличие тяжелых

металлов, активность естественных радионуклидов) оценено в Центре государственного санитарно-эпидемиологического надзора в г. Братске согласно МУ 2.1.674-97, ГОСТ 30108-94.

Анализ паспортов отходов Иркутской ТЭС-7 г. Братска показал, что ежегодное образование золы-уноса от сжигания углей Ирша-Бородинского месторождения составляет от 21 до 24 тыс. т. В настоящее время в отвалах накоплено более миллиона тонн зольных отходов. По химическому составу зола-унос образуется при сжигании пылевидного топлива, в связи с чем характеризуется относительно высокой удельной поверхностью 3900-4300 см²/г. Зола-унос, в соответствии с классификацией С.Ж. Сайбулатова, относится к высококальциевым [3. С. 14].

Оксиды кальция и магния являются опасными соединениями, вызывающими негативные процессы как при изготовлении золокерамического материала, так и при его эксплуатации. По данным С.М. Максимовой, в золе, термообработанной при 1000°С, сохраняется свободный оксид магния. Связывание RO в безопасные силикатные и алюмосиликатные новообразования возможно введением в высококальциевую золу-унос добавки микрокремнезема (МК) [1, 2].

Зола-унос (ЗУ) в сочетании с кремнеземсодержащим компонентом (МК) позволяет синтезировать техногенные шихты, приближенные по химическому составу к глинистому сырью. Однако материал, полученный обжигом таких масс, ЗУ+МК, характеризуется низкой морозостойкостью (15 циклов). Применение эмульсии таллового пека в водном растворе Na₂CO₃ (в качестве жидкости затворения) позволяет получить рядовые изделия с морозостойкостью F35 [2]. Для изготовления лицевого изделий необходим поиск более активного минерализатора.

В качестве интенсификатора спекания может выступать отработанная угольная футеровка электролизеров (УФ). Присутствие в ее составе органики наряду с ак-

тивными флюсующими компонентами позволяет прогнозировать комплексное воздействие при обжиге. По данным БрАЗ, в 2005 г. образование УФ составило 15,6 тыс. т; реализация кусковой УФ сторонним потребителям – 8,9 тыс. т. Остальная часть, в виде просыпи от дробления размером менее 1,25 мм, удалена в

отвалы. Выбор УФ в качестве добавки обусловлен наличием в ее составе ценных компонентов: фторидов кальция, натрия, криолита, солей щелочных металлов и др. Химический состав УФ включает (в мас.%): С – не менее 30; F – не более 18; Na – не более 15; Al – не более 14.

Таблица 1

Интенсивность аналитических пиков для УФ

Кристаллические фазы: (d/n, нм)	Интенсивность пиков (мм) при температуре обработки, °С				
	100	400	600	800	1000
Криолит Na_3AlF_6 (0,2750)	50	51	52	47	31
Гематит Fe_2O_3 (0,2513)	21	25	23	36	-
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,4340)	40	32	27	43	-
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,3988)	73	75	73	74	-
Графит (0,3350)	348	313	363	-	-
Фторид кальция CaF_2 (0,1928)	62	73	63	77	78
Пирит FeS_2 (0,1633)	62	82	82	42	-
Нефелин $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_3\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (0,3000)	-	-	-	141	146

Таблица 2

Уровни и факторы варьирования

Уровень варьирования	Кодированное обозначение	Количество МК в основной шихте, мас.% X_1	Количество УФ, мас.% X_2	Температура обжига, °С X_3
Нижний ($X_i \text{ min}$)	-1	15	5	800
Средний ($X_i 0$)	0	35	10	900
Верхний ($X_i \text{ max}$)	+1	55	15	1000

Рентгенофазовый анализ пробы УФ, подвергнутой последовательному нагреванию в температурном диапазоне 100–1000°C, подтвердил преобладание в ней графита, натрий- и фторсодержащих соединений. Последние преобразуются в нефелин при нагреве до 800–1000°C (табл. 1). Это дает возможность отнести УФ к добавке комплексного действия, которая сочетает в себе флюсующее действие с поризующим эффектом от выгорания графита.

Позитивное воздействие УФ на глино-массы показано в работах В.П. Варламова и Э.М. Жуковой, однако влияние УФ на техногенные массы неизвестно.

Для определения оптимальных технологических параметров производства золокерамики был выполнен трехфакторный эксперимент (табл. 2) в соответствии с математическим планом Бокс-3.

В качестве откликов фиксировались: средняя плотность, прочность при сжатии в сухом и влажном состоянии, водопоглощение под вакуумом, коэффициент размягчения, огневая и общая усадка, расчетная теплопроводность, открытая

пористость и коэффициент конструктивного качества.

В результате обработки результатов экспериментов были получены зависимости свойств материала от факторов варьирования в виде уравнений регрессии. После проверки на адекватность полученные уравнения использованы для построения графических зависимостей (рис. 1). Выявлено, что для получения изделий полусухого прессования с максимальным значением ККК необходим следующий состав шихты (в мас. %): ЗУ – 65; МК – 35; УФ – 10 (сверх 100% основной шихты) и температура обжига 950°C.

Основными задачами при решении проблемы повышения морозостойкости стеновой керамики являются оптимизация поровой структуры путем создания комбинированной пористости и упрочнение матричного каркаса за счет синтеза долговечных кристаллических фаз. Результаты испытаний образцов рационального состава на морозостойкость приведены в табл. 3.

Таблица 3

Оценка морозостойкости

Состав шихты, мас. %	Температура обжига, °С	Количество циклов наблюдения	Начальная прочность, МПа	Остаточная прочность, МПа	Потери по прочности, %	Начало разрушения и марка по морозостойкости
ЗУ:МК:УФ 65:35: 10	950	85	18,5	20,2	-9,2	Появление трещин зафиксировано на 85 цикле (F75)

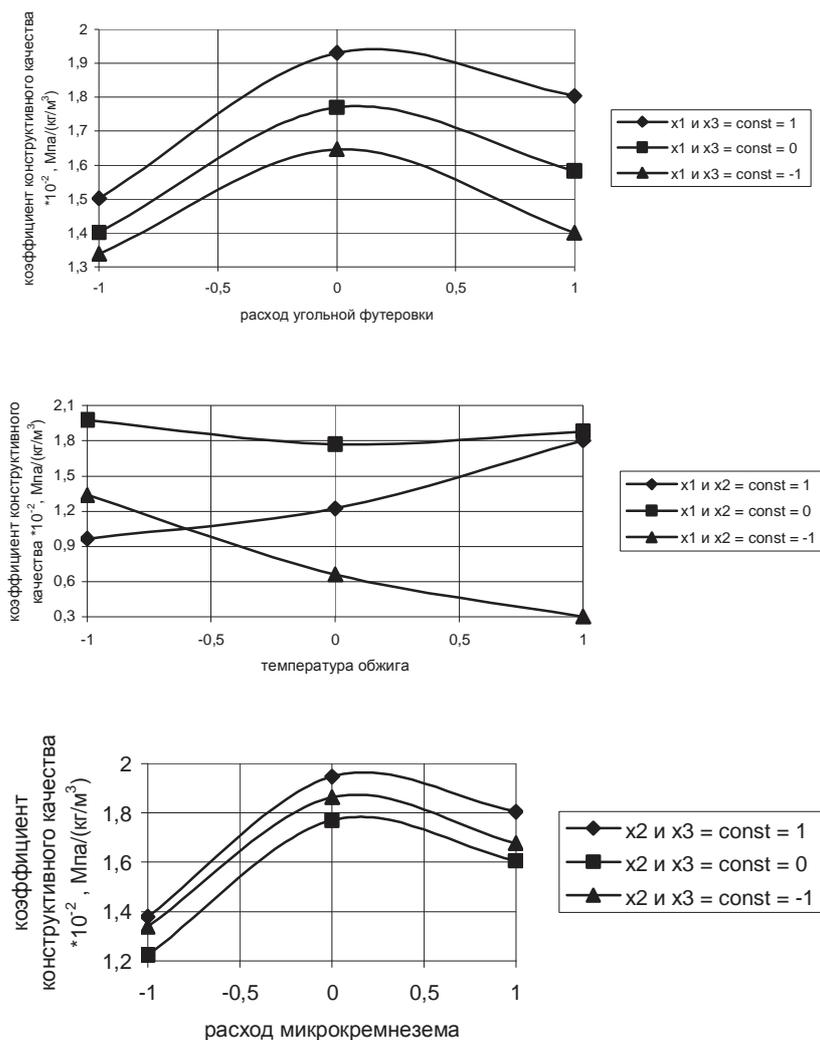


Рис. 1. Зависимость коэффициента конструктивного качества от факторов варьирования

Отмечен прирост прочности при сжатии после испытания на морозостойкость, что может быть связано с наличием в материале кристаллических фаз, способных к гидратационному твердению и компенсирующих деструктивное воздействие льда.

Изучение пористости материалов проведено в Институте катализа СО РАН методом ртутно-вакуумной порометрии на ртутном порометре «MICROMERITICS AUTO-PORE 9200 V2.03».

Количественные характеристики пористости материалов, суммарный объем пор, средний диаметр и удельная поверхность пор представлены в табл. 4. Поры, согласно классификации М.М. Дубинина, разделены на три группы: макропоры (с

эквивалентным радиусом более 0,1 мкм), переходные поры (0,1 – 0,0015 мкм) и микропоры (менее 0,0015 мкм).

В сравнении представлены материалы полусухого прессования следующих составов: предлагаемый (ЗУ+МК+10% УФ) и известные по данным С.М. Максимовой и Е.Б. Сеничака (ЗУ+МК+1% Na_2CO_3) и (ЗУ+МК). Во всех шихтах основная смесь включает 35% МК и 65% золы-унос [1, 4].

Выявлено, что, в отличие от уплотняющего действия соды, добавка УФ снижает среднюю плотность материала до $1,56 \text{ г/см}^3$ и увеличивает суммарный объем пор до $0,486 \text{ см}^3/\text{г}$. Это обусловлено выгоранием углеродной составляющей УФ. В предлагаемом материале увеличе-

ние суммарного объема пор происходит в основном за счет макропористости, что благоприятно для формирования морозостойкой матрицы и теплозащитных свойств материала.

При рентгенофазовом анализе количественные изменения фаз оценивались по выбранным аналитическим линиям семи обнаруженных фаз, а именно: кварца

(0,334 нм), оксида магния (0,210 нм), гематита (0,269 нм), кальцита (0,302 нм), диоксида (0,251 нм), геленита (0,286 нм) и полевых шпатов (0,320 нм). Фазовые превращения во взаимосвязи с формированием основных свойств исследованы в температурном диапазоне 600...1000°C (рис. 2).

Таблица 4

Характеристика пористости

Состав шихты	Температура обжига, °C	Средний диаметр пор, мкм	Удельная пористость, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Суммарный объем макропор, см ³ /г	Суммарный объем переходных пор, см ³ /г	Средняя плотность, г/см ³
ЗУ+МК	1000	0,039	10,418	0,2771	0,1271	0,15	1,58
ЗУ+МК+Na ₂ CO ₃	900	0,049	6,335	0,256	0,157	0,098	1,63
ЗУ+МК+УФ	950	0,169	5,766	0,4858	0,4619	0,0239	1,56

Зависимость фазообразования от температуры термообработки (расход УФ - 10 мас.%)

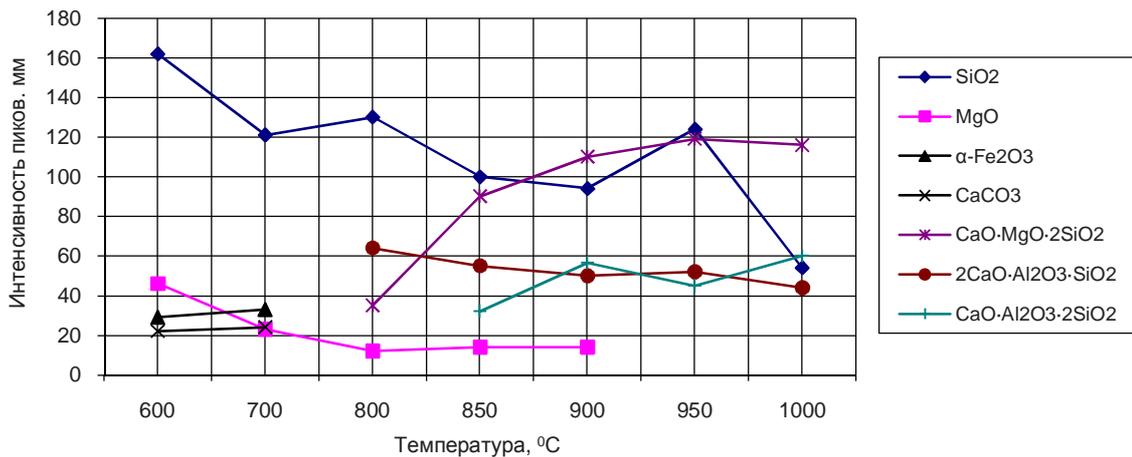


Рис. 2. Интенсивность аналитических пиков

Установлено, что при нагревании до 1000°C шихты с добавкой УФ содержание кварца существенно снижается. При отсутствии оксида магния сохраняется до 900°C, кальцита и гематита – до 700°C. Появление диопсида и геленита отмечено при 800°C. Повышение температуры до 950°C приводит к интенсивному росту рефлексов диопсида, который стабилизируется при 1000°C. Полевые шпаты в форме анортита кристаллизуются при 850°C. Нагревание до 900°C также обуславливает рост рефлексов этого минерала [5. С. 51].

Сравнение фазовых изменений в предлагаемой композиции ЗУ+МК+УФ показало, что кристаллизация аналогичных фаз (диопсид, геленит, полевые шпаты) смещена в сторону меньших температур в сопоставлении с известной шихтой ЗУ+МК+Na₂CO₃. В частности, образование диопсида и геленита при использовании Na₂CO₃ зафиксировано при 950°C, в то время как в шихте с добавкой УФ эти новообразования синтезируются при 800°C.

Важно, что минерализующее воздействие УФ при обжиге приводит к интенсивному связыванию оксидов кальция и магния в полезные кристаллические фазы (диопсид, анортит), дополнительно микроармирующие стенки пор. Морозостойкость образцов при этом возрастает до 75 циклов [6].

Опытно-промышленная апробация полнотелых золокерамических изделий с добавками УФ, изготовленных способом полусухого прессования с последующим обжигом на Братском кирпичном заводе, показала, что изделия отвечают требованиям ГОСТ 530-2007 «Кирпич и камень керамические», предъявляемым к листовым изделиям. Средняя плотность составляет 1400 кг/м³, теплопроводность – 0,373 Вт/(м·°C), прочность при сжатии – 14,4 МПа, что соответствует марке кирпича М125. Изделия выдержали 75 циклов попеременного замораживания и оттаивания без дефектов и относятся к листовым керамическим материалам, в кото-

рых регион остро нуждается. Радиологические исследования золо-керамического кирпича, выполненные центром Госсанэпиднадзора г. Братска, показали, что эффективная активность ЕРН составляет 91±10 Бк/кг. Это позволяет отнести предлагаемый материал к первому классу строительных материалов (Приложение А, ГОСТ 30108-94).

Санитарно-химические исследования проб изделий в модельной среде (дистиллированная вода) на возможность миграции токсичных элементов (свинца, цинка, меди, фтора, хрома и др.) определили, что концентрация фтора и других элементов не превышает значений показателей по СанПиН 4630-88. Так, согласно нормам, предельная концентрация фтора составляет 1,5 мг/л, а для исследуемого материала она составила 0,25 мг/л. По результатам опытно-промышленных испытаний разработан технологический регламент производства изделий на основе высококальциевой золы-унос с добавками МК и УФ.

Технико-экономическая эффективность предлагаемого решения обоснована существенным снижением затрат на обжиг и полным устранением операции измельчения и высушивания сырья, принятых на Братском кирпичном заводе, а также расширением ассортимента изделий за счет выпуска лицевой продукции.

Основные выводы.

1. Комплексное исследование высококальциевой золы-унос от сжигания Ирша-Бородинских углей с целью производства лицевых керамических изделий показало, что в исходном состоянии она не пригодна для производства стеновой керамики и нуждается в применении активных минерализующих добавок. Использование кремнеземсодержащей добавки (микрокремнезем) позволяет приблизить химический состав шихты к суглинистому сырью, но морозостойкость материала остается низкой. Проведен анализ просыпи от дробления отработанной угольной футеровки (УФ) электролизеров производства

алюминия в качестве дополнительного интенсификатора спекания.

2. Рентгенофазовый анализ пробы УФ, подвергнутой последовательному нагреванию в температурном диапазоне 100–1000°C, подтвердил преобладание в ней графита, натрий- и фторсодержащих соединений. Последние преобразуются в нефелин при нагреве до 800–1000°C. Это дает возможность отнести УФ к добавке комплексного действия, которая сочетает в себе флюсующее действие с порирующим эффектом от выгорания графита.

3. Определены рациональные состав и температура обработки золокерамической шихты с добавками МК и УФ. Выявлено, что для получения изделий полусухого прессования с максимальным значением ККК необходим следующий состав шихты (в мас. %): ЗУ – 65; МК – 35; УФ – 10 (сверх 100% основной шихты) и температура обжига 950°C.

4. Установлено, что введение УФ в качестве добавки приводит к снижению средней плотности материала и увеличивает суммарный объем пор до 0,486 см³/г, преимущественно вследствие приращенной макропористости с эквивалентным радиусом более 0,1 мкм, что благоприятно для формирования морозостойкой керамической матрицы с улучшенными теплозащитными свойствами. Морозостойкость предлагаемого материала составляет F75, теплопроводность – 0,373 Вт/(м·°C).

5. Сравнение фазовых изменений в предлагаемой композиции ЗУ+МК+УФ показало, что кристаллизация аналогичных фаз (диопсид, геленит, полевые шпаты) смещена в сторону меньших температур в сопоставлении с известной шихтой ЗУ+МК+Na₂CO₃. В частности, образование диопсида и геленита при использовании Na₂CO₃ зафиксировано при 950°C, в то время как в шихте с добавкой УФ эти новообразования синтезируются при 800°C. Очевидно, органоминеральный состав УФ активизирует окислительно-восстановительные процессы вследствие выгорания графитизированной состав-

ляющей добавки. Это свидетельствует о большей эффективности УФ в сопоставлении с действием Na₂CO₃.

6. Опытнo-промышленная апробация полнотелых золокерамических изделий с добавкой УФ, изготовленных способом полусухого прессования с последующим обжигом на Братском кирпичном заводе, показала, что изделия отвечают требованиям ГОСТ 530-2007, предъявляемым к лицевым изделиям. Средняя плотность составляет 1400 кг/м³, теплопроводность – 0,373 Вт/(м·°C), марка по прочности – М125, по морозостойкости – F75. Радиологические и санитарно-химические исследования показали соответствие предлагаемого материала существующим нормам.

Литература

1. Патент РФ № 2086517. Сырьевая смесь для изготовления стеновых керамических изделий / Л.Н. Тацки, Н.А. Лохова, Г.К. Гершанович, Е.Б. Сеничак., С 04 В 35/14, 35/16. – Заявл. 06.05.95. – Оpubл. 10.08.97. – Бюл. №22.

2. Патент РФ № 2191168. Сырьевая смесь для изготовления стеновых керамических изделий / Н.А. Лохова, С.М. Максимова, Т.В. Мамаева, А.С. Карнаухова, Е.А. Ильин., С 04 В 35/16. – Заявл. 06.02.2001. – Оpubл. 20.10.2002. – Бюл. №29.

3. Сайбулатов, С.Ж. Ресурсосберегающая технология керамического кирпича на основе зол ТЭС / С.Ж. Сайбулатов. – М.: Стройиздат, 1990. – С. 248.

4. Лохова, Н.А. Исследование возможности изготовления стеновых керамических материалов на основе высококальциевой золы / Н.А. Лохова, С.М. Максимова, И.С. Рубайло // Известия вузов. Строительство. – 2001. – №6. – С. 37-40.

5. Лохова, Н.А. Эффективная стеновая керамика на основе высококальциевой золы-уноса / Н.А. Лохова, Н.Е. Вихрева // Строительные материалы. – 2006. – №2. – С. 50-51.

6. Патент РФ № 2268866. Сырьевая смесь для изготовления стеновых керамических изделий / Э.Г. Бородин, Д.В. Нехода, Н.А. Лохова, И.А. Макарова,

Н.Е. Вихрева., С 04 В 35/14, 35/16. – Заявл. 15.12.2003. – Опубл. 27.01.2006. – Бюл. №3.

УДК 630* 3; 630*32

А.Н. Сухих

ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРИМЕНЕНИЯ ПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ КОМПЛЕКСОВ НА ЛЕСОЗАГОТОВИТЕЛЬНЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

Создание современных эффективных лесозаготовительных предприятий требует технической модернизации ЛПК Иркутской области. Предлагаемые методы, машины и оборудование позволят увеличить эффективность лесосечных работ с использованием машинной заготовки леса, а также улучшат лесорастительные условия.

Ключевые слова: лесозаготовительное предприятие, отходы, низкокачественная древесина, переработка, лесозаготовительные машины, газогенератор.

В настоящее время насущной остается проблема использования лесосечных отходов на предприятиях лесопромышленного комплекса (ЛПК) Иркутской области. На отдельных стадиях производства лесопродукции часть древесного сырья из-за низкой товарной ценности не используется или теряется в виде отходов. Дополнительным сырьем для переработки в лесозаготовительном производстве могут служить отходы лесозаготовок и лесообработывающих производств, а также древесина, образующаяся на лесных складах при переработке хлыстов. Это сырье может быть использовано для переработки в технологическую щепу и другую ценную продукцию. В то же время, на лесосеках предприятий по переработке древесины скапливается огромное количество отходов, невостребованной короткомерной балансовой и дровяной древесины. Доля отходов составляет до пятидесяти и более процентов от объема заготовок. Внедрение технологий использования возобновляемых источников энергии (биомассы низкотоварной древесины и древесных отходов) в практику

энергосбережения актуально на ближайшую перспективу, но требует дополнительных инвестиций.

Для решения проблемы утилизации отходов на лесосеке предложена самоходная установка по переработке древесных отходов и получению топливного газа. Предлагаемое оборудование обеспечит очистку лесосек и облегчит проблему снабжения удаленных территорий энергоресурсами. Полезная модель (патент № 83826 [1]) самоходной установки позволяет осуществлять сбор и переработку в топливный газ древесных отходов, может применяться в условиях лесосеки и лесного склада. Полезная модель поясняется рис. 1. Самоходная установка состоит из шасси 1, на котором крепится съемная дополнительная рама 5. На раме установлены газогенератор 6, конвейер 7 подачи щепы из контейнера в газогенератор, гидравлический манипулятор 2, рубительная машина 3, компрессорная станция 8 и емкость для хранения топливного газа 9, контейнер для хранения щепы 4.

Работает установка следующим образом. Двигаясь по пасекам лесосеки, уста-