

УДК 691.41

Формирование структуры и свойств кремнеземистого керамического материала на основе микрокремнезема с комплексной кальцийсодержащей добавкой

Н.А. Лохова^а, М.И. Цинделиани^б

Братский государственный университет, Макаренко 40, Братск, Россия

^аnlokhova@yandex.ru, ^бkuklajoty@rambler.ru

Статья поступила 10.05.2014, принята 20.07.2014

Одним из направлений развития промышленности строительных материалов является обеспечение комплексного использования природного сырья, вторичных ресурсов и отходов различных отраслей промышленности в процессе производства. Приведена оптимизация составов и технологических параметров производства стеновых керамических материалов на основе пыли газоочистки производства ферросплавов с комбинированной кальцийсодержащей добавкой (высококальциевая зола-унос + закарбонизованный суглинок Анзевинского месторождения). Высококальциевая зола-унос служит затравкой для кристаллизации, а закарбонизованный суглинок пополняет фонд алюмосиликатного ресурса и активизирует спекание путем паразитического выделения при разложении глинистых минералов. Введение добавки зародышевой кристаллизации (зола-унос) в количестве 5 % при расходе суглинка 30 обеспечивает формирование черепка повышенной прочности при сохранении низких значений средней плотности. Изложены особенности структурообразования керамического материала рационального состава (изучались свойства образцов, изготовленных полусухим прессованием при удельном давлении 20 МПа и влажности шихты 16 %, обожженных в диапазоне температур 100-950 °С). Установлено, что рациональная температура обжига для изготовления эффективных керамических материалов – 900 °С.

Ключевые слова: высококальциевая зола-унос, пыль газоочистки ферросплавного производства, закарбонизованный суглинок, кальцийсодержащая добавка, структурообразование.

Formation of the structure and properties of silica ceramic material on the basis of the silica with calcium-containing additive agent

N.A. Lohova^а, M.I. Tsindeliani^б

Bratsk State University, 40 Makarenko St., Bratsk, Russia

^аnlokhova@yandex.ru, ^бkuklajoty@rambler.ru

Received 10.05.2014, accepted 20.07.2014

One of the directions of the development of construction materials industry is to support integrated use of natural resources, recoverable resources and waste products from various industries in manufacturing process. Optimization of the composition and technological parameters of the manufacture of wall ceramic materials on the basis of the fume from gas purification of ferroalloy production with combined calcium-containing additive agent (high-calcium fly ash + carbonized loam from Anzebinsky deposit) has been shown. High-calcium fly ash serves as a primer for crystallization and carbonized loam increases the fund of silica-alumina resource and activates the sintering by releasing gas and vapor under breakdown of clay minerals. By integrating nucleating additive agent (fly ash) in an amount of 5% at a flow rate of 30, it ensures the formation of loam crock of increased strength while maintaining low values of the average density. Features of the structure formation of the ceramic material of rational composition have been presented (the properties of samples made by dry pressing at a pressure of 20 MPa and 16% of batch moisture, fired in the temperature range of 100-950° C, have been studied). It has been established that the firing temperature for manufacturing effective ceramic materials is 900° C.

Keywords: high-calcium fly ash, fume from gas purification of ferroalloy production, carbonized loam, calcium-containing additive agent, structure formation.

Введение. Одним из направлений развития промышленности строительных материалов является обеспечение комплексного использования природного сырья, вторичных ресурсов и отходов различных отраслей промышленности в процессе производства. Расчеты показывают, что комплексное использование сырья и техногенных продуктов дает возможность увели-

чить выпуск многих видов продукции, снизить ее себестоимость [1 – 3].

В качестве основного компонента керамической массы возможно использование микрокремнезема или пыли газоочистки ферросплавного производства (ПГО) – многотоннажного высокодисперсного отхода, образующегося на ОАО «Братский завод ферросплавов» («БЗФ») [4]. Наличие органики и аморфного кремнезема в отхо-

де, обедненность его флюсующей составляющей (табл. 1) приводит при обжиге к образованию легкого, но трещиноватого черепка. Необходим поиск технологических приемов, препятствующих развитию процесса кристобалитизации черепка и активизирующих микроармирование стенок пор.

Для предотвращения кристобалитизации в кремнеземистом черепке предлагается использование комбинированной добавки из высококальциевой золы-уноса и закарбонизованного суглинка Анзебинского месторождения. Первый компонент служит затравкой кристаллизации, а второй – пополняет фонд алюмосиликатного ресурса и активизирует спекание путем парогазовыделения при разложении глинистых минералов.

Химические составы сырьевых компонентов приведены в табл. 1.

Зола-унос (З-У) является отходом от сжигания топлива, который выносится дымовыми газами из топки котла и улавливается золоуловителями. Зола-унос представляет собой дисперсный материал, в котором размер частиц, в основном, менее 0,16 мм.

Наличие оксида кальция (среднее значение 22,32 %) в золе-уносе от сжигания бурых углей Ирша-Бородинского месторождения предопределяет возможность использования отхода в качестве кальцийсодержащей добавки в кремнеземистые керамические массы.

Введение такой добавки обуславливает образование в черепке долговечных прочных новообразований (по-

левые шпаты в форме анортита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, диопсид $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, волластонит βCS). Последние микроармируют стенки пор, что повышает их способность сопротивляться напряжениям, возникающим при замораживании в них влаги в процессе эксплуатации изделий. Это особенно важно для стеновых пористых керамических материалов, обладающих достаточно большой открытой пористостью.

Цель работы: разработка состава и технологических параметров производства стенового керамического материала на основе пыли газоочистки производства ферросплавов с комбинированной кальцийсодержащей добавкой (высококальциевая зола-унос + закарбонизованный суглинок).

Методика исследования. В лабораторных исследованиях изучение физико-механических свойств стеновых керамических материалов полусухого прессования проводилось на образцах-цилиндрах диаметром 40 мм и массой 40 г.

Оптимизация состава стенового керамического материала осуществлена с использованием планирования эксперимента в соответствии с математическим планом Бокс-3, который предусматривает варьирование двух факторов на трех уровнях (табл. 2).

Таблица 1

Химический состав сырьевых компонентов, мас. %

| Содержание | Пыль газоочистки ферросплавного производства | Высококальциевая зола-унос | Суглинок Анзебинского месторождения |
|-------------------------|--|----------------------------|-------------------------------------|
| SiO_2 | 70,63 | 50,5 | 54,34 |
| Fe_2O_3 | 1,76 | 8,4 | 3,84 |
| Al_2O_3 | 1,09 | 8,8 | 12,44 |
| CaO | 0,54 | 27,5 | 5,84 |
| SO_3 | – | 1,5 | – |
| ППП | 11,39 | до 2 | 10,36 |
| Na_2O | 1,15 | 0,1 | 2 |
| K_2O | 3,25 | 0,6 | 2,66 |
| MgO | 2,44 | 1,7 | 5,44 |
| TiO_2 | – | – | 0,71 |

Таблица 2

Уровни и факторы варьирования

| Уровень варьирования | Кодированное обозначение | Количество З-У сверх основной шихты, мас. % X_1 | Количество суглинка в основной шихте, мас. % X_2 |
|--|--------------------------|--|---|
| Нижний ($X_1 \min$) | –1 | 1,5 | 20 |
| Средний ($X_1 0$) | 0 | 5 | 30 |
| Верхний ($X_1 \max$) | +1 | 8,5 | 40 |
| Интервал варьирования $X_1 (\Delta X_1)$ | | 3,5 | 10 |

В качестве откликов (табл. 3) фиксировались: средняя плотность (ρ_m), прочность при сжатии в сухом состоянии ($R_{сж}$), водопоглощение по массе (V_m), коэффициент размягчения (K_r), коэффициент конструктивного

качества (ККК), водонасыщение (водопоглощение при вакуумировании) по массе (V_n).

В результате обработки результатов экспериментов были получены зависимости свойств материала от факторов варьирования в виде уравнений регрессии

(табл. 4). После проверки на адекватность полученные уравнения использованы для построения графических зависимостей (рис. 1, 3, 5, 7, 9, 11 – при фиксирован-

ных расходах золы-уноса; рис. 2, 4, 6, 8, 10, 12 – при фиксированных расходах суглинка).

Таблица 3

Отклики эксперимента

| № опыта | Факторы варьирования | | Прочность при сжатии, МПа | Водопоглощение, мас. % | Коэффициент размягчения | Средняя плотность, г/см ³ | Водонасыщение, % | ККК, МПа |
|---------|----------------------|----------------|---------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------------------|------------------|----------|
| | X ₁ | X ₂ | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 1 | 1 | 1 | 29,89 | 27,76 | 0,909 | 1,364 | 29,02 | 28 |
| 2 | -1 | 1 | 25,54 | 27,7 | 1,024 | 1,276 | 27,02 | 26,41 |
| 3 | 1 | -1 | 37,41 | 27,01 | 0,913 | 1,011 | 28,4 | 53,9 |
| 4 | -1 | -1 | 34,25 | 28,19 | 0,851 | 1,214 | 26,4 | 41,16 |
| 5 | 1 | 0 | 32,6 | 28,01 | 0,891 | 1,458 | 25,2 | 25,61 |
| 6 | -1 | 0 | 32,82 | 20,84 | 0,782 | 1,243 | 23,2 | 40,07 |
| 7 | 0 | 1 | 28,99 | 28,97 | 1,189 | 1,266 | 28,8 | 28,82 |
| 8 | 0 | -1 | 32,68 | 29,09 | 0,703 | 1,104 | 28,85 | 37,04 |
| 9 | 0 | 0 | 40,64 | 25,01 | 0,958 | 1,112 | 25,3 | 48,97 |

Таблица 4

Уравнения регрессии для кодированных значений переменных

| Стеновой керамический материал (60-80 % ПГО + 20-40 % суглинка + 1,5-8,5 % 3-У сверх основной шихты) | |
|---|--|
| 1) прочность при сжатии: $Y_1 = 36,69 + 1,215 \cdot x_1 - 3,32 \cdot x_2 - 2,018 \cdot x_1^2 - 3,89 x_2^2 + 0,2975 \cdot x_1 \cdot x_2$; | 4) средняя плотность: $Y_4 = 1,204 + 0,017 \cdot x_1 + 0,096 \cdot x_2 + 0,1 \cdot x_1^2 - 0,065 x_2^2 + 0,073 \cdot x_1 \cdot x_2$; |
| 2) коэффициент размягчения: $Y_2 = 0,914 + 0,009 \cdot x_1 + 0,109 \cdot x_2 - 0,055 \cdot x_1^2 + 0,0545 x_2^2 - 0,04425 \cdot x_1 \cdot x_2$; | 5) водонасыщение по массе: $Y_5 = 25,84 + 0,04 \cdot x_1 + 0,48 \cdot x_2 + 3,08 \cdot x_1^2 + 0,27 x_2^2 + 0,79 \cdot x_1 \cdot x_2$; |
| 3) водопоглощение по массе: $Y_3 = 25,357 + 1,008 \cdot x_1 + 0,023 \cdot x_2 - 1,105 \cdot x_1^2 + 3,5 x_2^2 + 0,31 \cdot x_1 \cdot x_2$; | 6) коэффициент конструктивного качества: $Y_6 = 39,829 - 0,0217 \cdot x_1 - 8,145 \cdot x_2 - 2,418 x_1^2 - 2,328 x_2^2 - 2,7875 \cdot x_1 \cdot x_2$ |

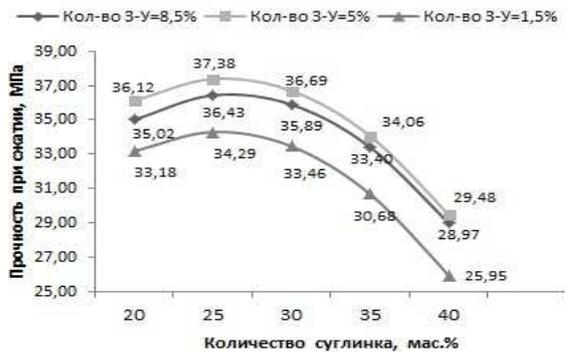


Рис. 1. Зависимость Rсж от содержания суглинка

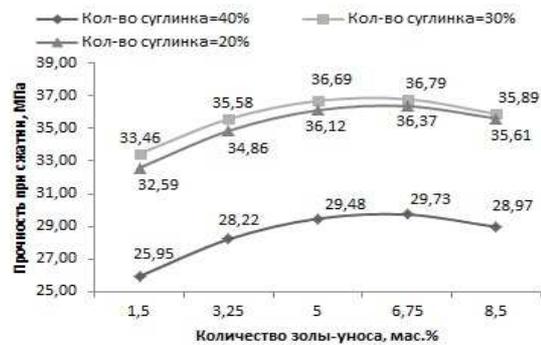


Рис. 2. Зависимость Rсж от содержания золы-уноса

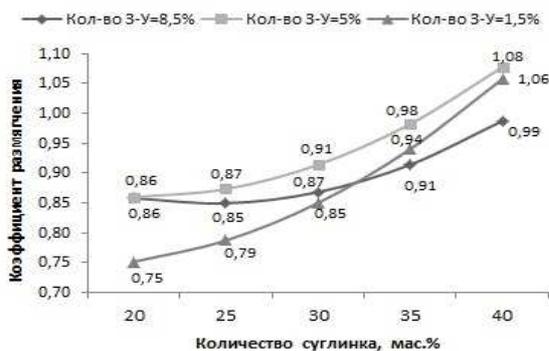


Рис. 3. Зависимость Кр от содержания суглинка

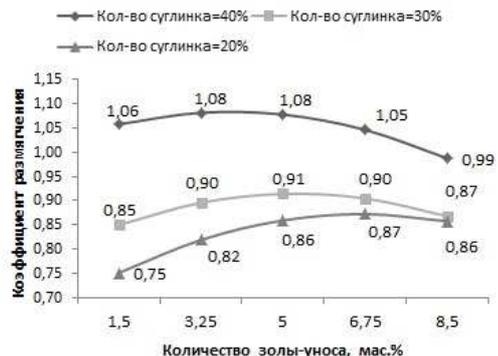


Рис. 4. Зависимость Кр от содержания золы-уноса

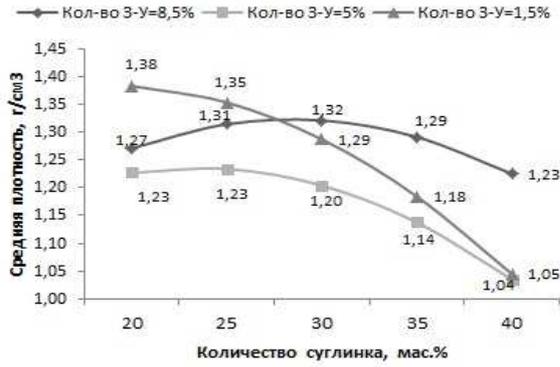


Рис. 5. Зависимость ρ_m от содержания суглинки



Рис. 6. Зависимость ρ_m от содержания золы-уноса

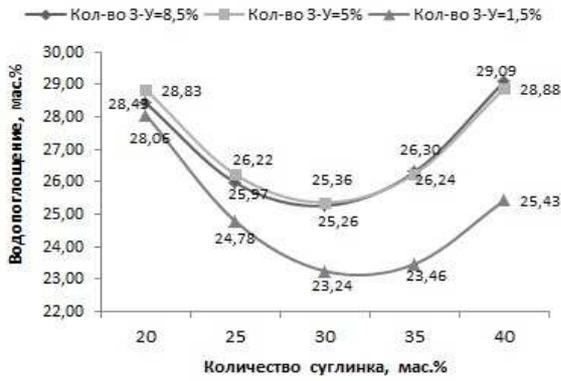


Рис. 7. Зависимость V_m от содержания суглинки



Рис. 8. Зависимость V_m от содержания золы-уноса

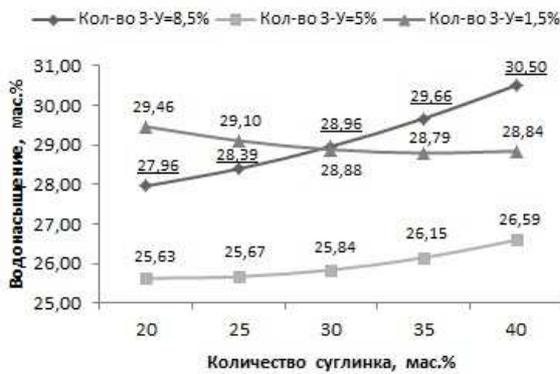


Рис. 9. Зависимость V_p от содержания суглинки

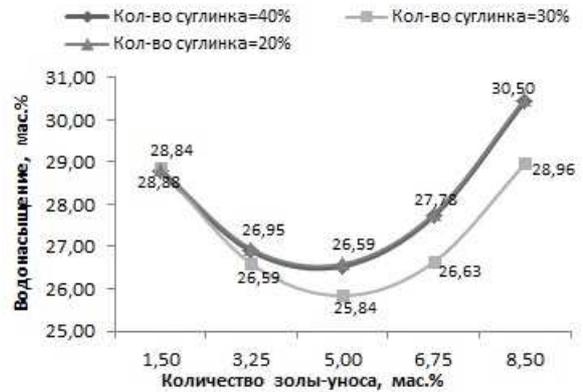


Рис. 10. Зависимость V_p от содержания золы-уноса

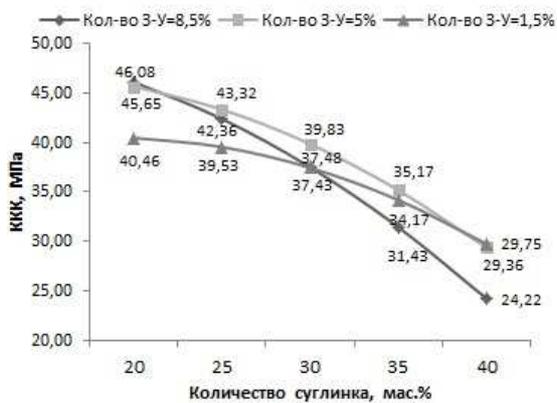


Рис. 11. Зависимость ККК от содержания суглинки

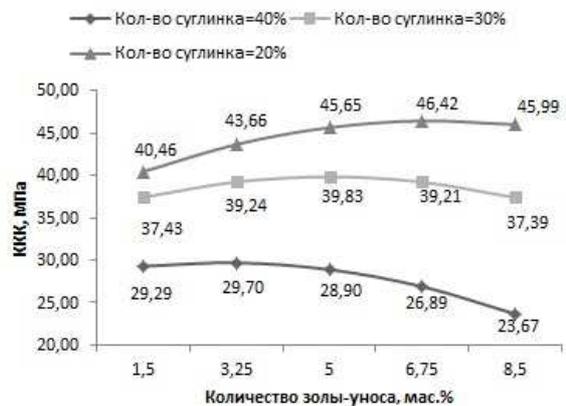


Рис. 12. Зависимость ККК от содержания золы-уноса

Выявлено, что введение 20-30 % суглинка позволяет получить наиболее прочную керамическую матрицу (рис. 1). Введение 5-6 % добавки З-У (сверх 100 % основной глинокремнеземистой шихты) упрочняет керамический материал до 36,8 МПа (рис. 2). Следует отметить, что использование относительно низкого расхода добавки суглинка (20-30 %) приводит к формированию керамического черепка с коэффициентом размягчения до 0,91 (рис. 4). При большем расходе суглинка (40 %) коэффициент размягчения матрицы увеличивается до 0,99-1,08, что свидетельствует о гидравлических свойствах керамической матрицы. В последнем случае керамический материал способен самоупрочняться при увлажнении в процессе эксплуатации (рис. 4).

С увеличением расхода суглинка до 40 % отмечено уплотнение материала, весьма существенное для массы с повышенным содержанием З-У (8,5 %) (рис. 6). Меньшая средняя плотность материала (1,02-1,04 г/см³) достигается при низком расходе З-У (1,5-5 %) и минимальном количестве суглинка (20 %) (рис. 6).

Минимальное водопоглощение черепка характерно для масс, включающих 30 % суглинка, при всех рассматриваемых расходах З-У (рис. 7). При этом водопоглощение материалов с добавкой З-У (1,5-5 %) практически идентично и составляет 25,3-25,4 мас. % (рис. 7). Это свидетельствует об образовании пресс-порошка оптимального грансостава, обеспечивающего максимальное уплотнение сырца. Очевидно, 30 % частиц суглинка создают в сырце каркас, между которым распределяются более тонкие частицы ПГО и З-У.

Пониженное водопоглощение материала с высоким расходом золы-уноса (8,5 %), вероятно, связано с флюсующим действием З-У, содержащей плавни (R₂O, железистые примеси). Примечательно, что при вводе до 30 % суглинка увеличение средней плотности материала сопровождается сокращением водопоглощения, что типично для процесса спекания керамических масс. Напротив, при расходе суглинка свыше 30 % рост средней плотности черепка протекает на фоне роста водопоглощения. Это может быть связано с образованием большего количества открытых пор при обжиге масс с повышенным расходом закарбонизованного суглинка вследствие декарбонизации примесей кальцита и доломита ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$; $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2\uparrow$).

Выявлено, что водонасыщение материала существенно зависит от расхода З-У (рис. 10). Минимальное водонасыщение зафиксировано для материала со средним содержанием золы-уноса (5 %). В составе с расходом компонентов (30 % суглинка, 5 % З-У) водонасыщение мало отличается от значения водопоглощения (рис. 9). В процессе исследования установлены аномальные свойства пористой структуры ряда материалов: значение их водопоглощения выше, чем значение водонасыщения. Этот эффект требует специального

дополнительного исследования и может быть связан с формированием четочных пор.

В целом коэффициент конструктивного качества зависит как от расхода суглинка, так и от расхода З-У (рис. 11-12). С ростом содержания суглинка ККК снижается, а при введении З-У до 5 % увеличивается (рис. 12). Максимальный ККК (45,7-46,4 МПа) достигается при расходе суглинка 20 % и добавки З-У 5-8,5 %. Однако рациональным расходом компонентов является 30 % суглинка и 5 % – З-У. При этом высокий ККК (39,83 МПа) сочетается с пониженным водопоглощением (25,4 %) и достаточным Кр (0,91) (рис. 4 и 7). В дальнейших исследованиях этот состав принят как базовый.

Особенности структурообразования материала (рис. 13-15) из трехкомпонентной шихты изучены путем исследования свойств образцов рационального состава, изготовленных полусухим прессованием при удельном давлении 20 МПа и влажности шихты 16 %. Серия образцов термообработывалась в диапазоне температур 100-950 °С.

Выявлено, что структурообразование материала можно разделить на три этапа.

На *первом этапе* (100-500 °С) формируется первичная структура на фоне удаления свободной и адсорбированной воды и выгорания легколетучей органической составляющей шихты. При этом до 400 °С наблюдается рост коэффициента конструктивного качества, коэффициента размягчения и прочности при сжатии в сухом и влажном состоянии материала.

Последующий нагрев до 500 °С вызывает разрушение первичной структуры и падение прочностных показателей и коэффициента конструктивного качества. Это указывает на возможное разложение гидроксида кальция и гидратных фаз с выделением химически связанной воды.

Второй этап (500-800 °С) – период начала кристаллизации вторичной структуры. Для него характерно образование пор при выгорании топливных компонентов шихты, разложении карбонатов, что приводит к снижению средней плотности, повышению водопоглощения и открытой пористости. Этот этап характеризуется определенной стабильностью свойств.

Третий этап (свыше 800 °С) – кристаллизационный. Он является наиболее важным, так как именно в этом интервале температур происходит формирование конденсационно-кристаллизационной структуры и свойств изделия. Для него характерно нарастающее упрочнение черепка при снижении водопоглощения и открытой пористости. Это сопровождается развитием огневой усадки, ростом коэффициента конструктивного качества. Этот период сопряжен с активацией процессов спекания и фазообразования. Важно отметить, что материал, полученный при температуре 950 °С, обладает повышенным коэффициентом размягчения ($K_p = 1,08$).

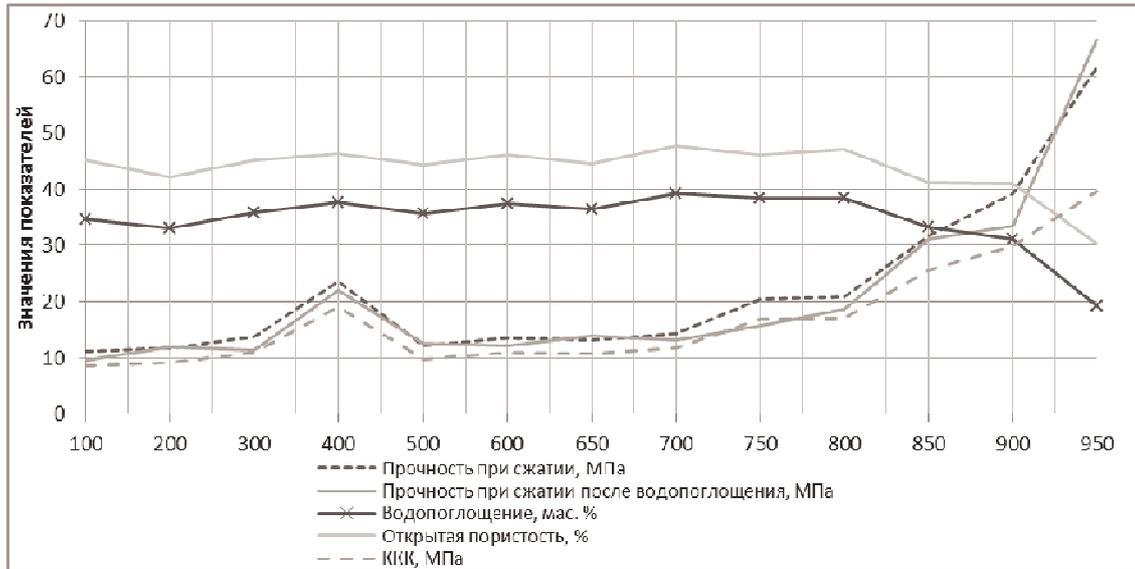


Рис. 13. Зависимость прочности при сжатии в сухом состоянии и после водопоглощения, открытой пористости, водопоглощения по массе и коэффициента конструктивного качества от температуры термообработки

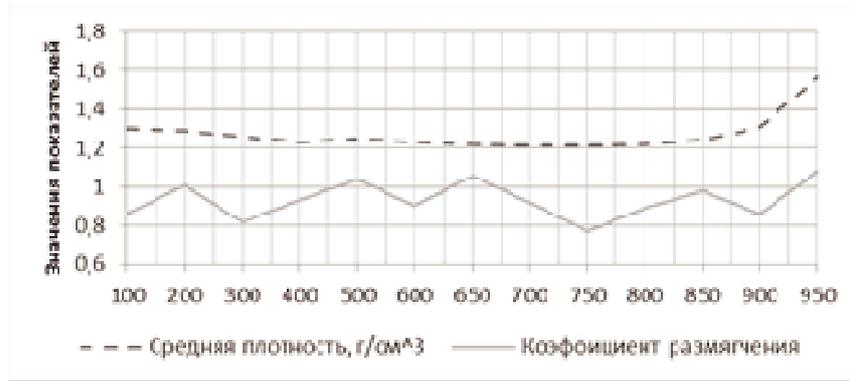


Рис. 14. Зависимость средней плотности материала и коэффициента размягчения от температуры термообработки

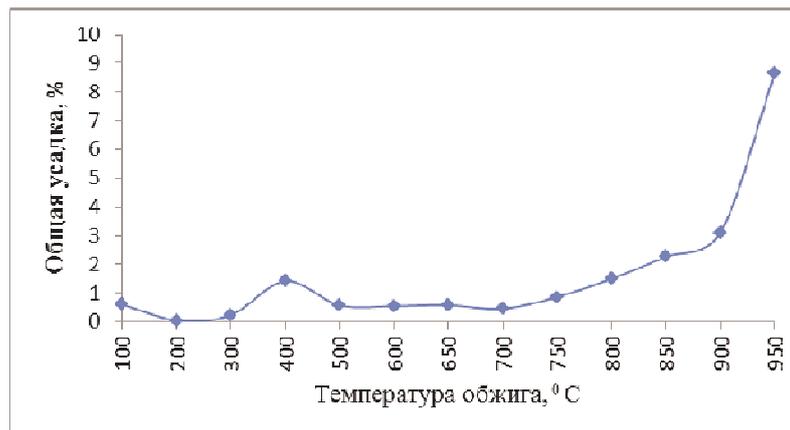


Рис. 15. Зависимость общей усадки от температуры термообработки

Выводы

1. Установлено, что введение добавки зародышей кристаллизации золы-унос (5 %) и закарбонизованного суглинка (30 %) в кремнеземистую массу обеспечивает формирование черепка повышенной прочности при сохранении низких значений средней плотности. С учетом масштабного коэффициента (0,6) прогнозируемая марка

по прочности полнотельных изделий составляет М200 при классе изделий по средней плотности 1,2, что соответствует группе эффективных керамических изделий по теплотехническим свойствам. Важно, что низкая средняя плотность черепка позволяет формировать полнотельные изделия без пустот, что сокращает расход строительного

раствора при кладке и снижает общую теплопроводность кладки.

2. Выявлено, что в процессе обжига материала из кремнеземистой техногенной шихты с добавкой высококальциевой золы-уноса и закарбонизованного суглинка формирование структуры протекает через фазу образования и разрушения первичной конденсационно-кристаллизационной структуры (100-500 °С) и этап образования вторичной высокопрочной структуры (550-950 °С). Установлено, что рациональная температура обжига для изготовления эффективных керамических изделий – 900 °С.

3. Отформованный сырец, высушенный при 100-200 °С, водостоек (K_p выше 0,8), что указывает на возможность изготовления как обжиговых, так и ресурсосберегающих низкообжиговых материалов (по типу грунтоблоков) из предлагаемой сырьевой шихты на основе пыли газоочистки производства ферросплавов с добавками высококальциевой золы-уноса и закарбонизованного суглинка.

Литература

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

2. Лохова Н.А., Макарова И.А., Патраманская С.В. Обжиговые материалы на основе микрокремнезема: моногр. Братск: БрГТУ, 2002. 163 с.

3. Бастрыгина С.В. Изменение гидросиликатов магния в процессе хранения и возможность их переработки в строительные и технические материалы: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Апатиты, 2002. 21 с.

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

References

1. Lokhova N.A. Frost building ceramic materials and products based on silica material: monograph. Bratsk: BrGU, 2009. 268 p.

2. Lokhova N.A., Makarova I.A., Patramanskaya S.V. Firing materials based on silica fume: monograph. Bratsk: BrGTU, 2002. 163 p.

3. Bastrygina S.V. Change hydro magnesium during storage and the possibility of processing in building and technical materials. Cand. techn. Sci. abs. diss. Apatity, 2002. 21 p.

4. Lokhova N.A., Vikhreva N.E. Effective wall ceramics based on high-Ca fly ash // Stroitel'nyye materialy. 2006. № 2. P. 50-51.

УДК 630*377

Топливная экономичность технологического процесса перемещения пиломатериалов вилочным автопогрузчиком

А.А. Коваленко ^a, Б.Г. Мартынов ^b

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. Кирова, пер. Институтский 5, Санкт-Петербург, Россия

^akovalenko_aleksandr@yahoo.com, ^blesbisnes@mail.ru

Статья получена 16.06.2014, принята 19.08.2014

Колесные вилочные погрузчики на современных деревообрабатывающих предприятиях занимают одну из ключевых позиций по внутренним перемещениям пиломатериалов. Во время выполнения данного технологического процесса – перемещения пиломатериалов – особое внимание уделяется экономии топлива и рационализации его использования. Наиболее эффективное использование топлива помогает снизить удельные приведенные затраты, что способствует в целом снижению общих затрат. В статье приведены методика определения расхода топлива по операциям и экспериментальные данные техпроцесса перемещения пиломатериалов в сушильную камеру вилочным погрузчиком на деревообрабатывающем предприятии. Был составлен баланс топлива и определена вероятность появления его составляющих операций. Проведен статистический анализ полученных данных расхода топлива на выполнение технологического процесса. Дана оценка эффективности использования топлива. Сведены в таблицу все экспериментальные и аналитические данные. Определены основные факторы, влияющие на работу вилочного погрузчика при перемещении пиломатериалов в сушильную камеру. Приводятся зависимости расхода топлива в виде удельного расхода топлива от природно-производственных факторов и линейные регрессионные уравнения, прогнозирующие топливную экономичность. В заключение статьи приведены выводы и рекомендации по достижению рационального использования топлива.

Ключевые слова: удельный расход топлива, топливная экономичность, природно-производственные факторы, вилочный погрузчик.