

УДК 691.4:67.08

ОТХОДЫ ПРОМЫШЛЕННОСТИ – ЭФФЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НИЗКООБЖИГОВОГО КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА

Доктор техн. наук В. Н. Деревянко (ГВУЗ «ПГАСА»),
канд. техн. наук А. Н. Гришко (ДГАЭУ)

ВІДХОДИ ПРОМИСЛОВОСТІ – ЕФЕКТИВНА СИРОВИНА ДЛЯ СТВОРЕННЯ НИЗЬКОВИПАЛЮВАЛЬНОГО КЕРАМІЧНОГО КОМПОЗИТА

Доктор техн. наук В. М. Дерев'янку (ДВНЗ «ПДАБА»),
канд. техн. наук Г. М. Гришко (ДДАЕУ)

INDUSTRIAL WASTE AS AN EFFECTIVE RAW MATERIAL FOR PRODUCING THE LOW-FIRED CERAMIC COMPOSITE

Doct. of techn. sciences V. N. Derevianko, Cand. of techn. sciences H. M. Hryshko

Экспериментально подтверждено, что при полной замене природного суглинистого сырья на вторичные продукты обогащения ильменитовой руды Вольногорского горно-металлургического комбината (ВГМК) с добавлением 40 % ила ЦСА и 10 % железосодержащих отходов происходит увеличение прочностных показателей и снижение плотности и температуры обжига. При температуре 870 °С предел прочности при сжатии увеличивается с 14,5 до 21,89 МПа, плотность составляет 1350 кг/м³. Физико-химическими методами определено, что повышение прочностных показателей связано с образованием мональбита – 34,6 %; альбита – 4,3 %, геленита – 7,6 %.

Ключевые слова: керамический кирпич, ил, железосодержащие отходы, техногенное сырье, прочность.

Експериментально підтверджено, що при повній заміні природної суглинистої сировини на вторинні продукти збагачення ільменітової руди Вільногірського гірничо-металургійного комбінату (ВГМК) з додаванням 40 % мулу ЦСА і 10 % залізовмісних відходів відбувається збільшення показників міцності і зниження щільності і температури випалу. При 870 °С температура межі міцності при стисненні збільшується з 14,5 до 21,89 МПа, щільність становить 1350 кг/м³. Фізико-хімічними методами визначено, що підвищення міцнісних показників пов'язане з утворенням мональбіту – 34,6 %; альбіту – 4,3 %, геленіту – 7,6 %.

Ключові слова: керамічна цегла, мул, залізовмісні відходи, техногенна сировина, міцність.

Due to depletion of high-quality natural raw material resources combined with build-up of reserves of man-made industrial products, waste disposal problem becomes a topical issue particularly in the industrial regions. One of the ways to solve the industrial waste problem is to use wastes for producing ceramic materials. Investigated were compositions with various contents of components: secondary ilmenite ore concentration products from VGМК, sludge and iron-containing wastes. It has been found that the VGМК wastes are represented by finely dispersed particles, and local liquefaction areas occur at the temperature of 480-500°C. The basic sintering temperature is 1,050°C. It has been found that the increase of the sludge content in the molding

compound from 30 to 40 % results in the decrease in the basic liquid phase amount occurrence temperature from 950 to 820°C, or by 13,6 %. Using the mathematical methods of experiment design a pattern has been determined of the strength and density variation depending on a molding compound composition, namely, the content of iron-containing waste and sludge. It has been experimentally confirmed that the complete replacement of natural clay-loam materials by secondary ilmenite ore concentration products from Volnogorsk Mining-and-Metallurgical Integrated Works (VGMK) with the addition of 40 % of CSA sludge and 10% of iron-containing waste results in both strength performance improvement and density and firing temperature reduction. At a temperature of 870°C, the ultimate compressive strength has been increased from 14,5MPa to 21,89MPa, and the density has reached 1350 kg/m³. Using physical and chemical methods it has been determined that the strength performance improvement is due to formation of monalbite – 34,6 %; albite – 4,3 %, gehlenite – 7,6 %.

Keywords: ceramic brick, sludge, iron-containing waste, man-made raw material, strength.

Введение. Промышленность керамических строительных материалов – одна из материалоемких и энергоемких отраслей производств Украины. Поэтому рациональное использование топлива, сырья и других материальных ресурсов становится решающим фактором её развития.

Использование отходов при производстве керамического кирпича было и остается актуальным, поскольку Днепропетровская область и соседние регионы, такие как Запорожская, Николаевская, являются крупными промышленными центрами Украины, в которых находятся металлургические, горнодобывающие, глиноземные и другие промышленные предприятия.

Так, на сегодняшний день на Вольногорском горно-металлургическом комбинате (ВГМК) накоплено более 3 млн т отходов, которые могут эффективно использоваться для производства керамического кирпича [1].

Анализ последних исследований и публикаций. Большой вклад в разработку технологических принципов повышения качества керамических изделий внесли такие ученые, как И. А. Альперович, П. П. Будников, И. И. Мороз, П. И. Боженков, А. И. Августиник, В. И. Верещагин, А. Д. Шильцина, Ю. И. Гончаров, В. А. Кондратенко, Г. И. Горчаков, О. П. Мчедлов-Петросян, R. Roy,

G.W. Rrindley и др. Их работы известны широкому кругу специалистов [2-8].

На ООО «Богословский кирпичный завод» в связи с ограниченностью запасов природного сырья было принято решение использовать техногенные отходы промышленности при производстве керамического кирпича в качестве основного сырья [9]. Были использованы вскрышные породы, которые представлены в основном аргиллитами, и в качестве отощителя использовали отходы флотации.

При переработке железорудного сырья образуется большое количество железосодержащих отходов в виде пылей и шламов газоочистных сооружений агломерационных фабрик, доменных и сталеплавильных производств, выход которых составляет около 1 % от массы сырья и полуфабрикатов или 7-8 % конечного объема производства металлургических заводов. Содержание железа в твердых отходах агломерационного, доменного и сталеплавильного производства составляет 33-70 % в пересчете на приведенное, а из 1 млн т вторичных железосодержащих отходов может быть получено 450 тыс. т металла. Кроме того, в них отмечается большое количество щелочных металлов [10].

Было исследовано использование некарбонатных опок совместно с пылью газоочистки электрометаллургического производства. Подготовка порошка должна

осуществляться полусухим способом с наибольшей крупностью зерен 1-1,5 мм [11].

По результатам экспериментов, проводимых К. А. Лапуновой [11], установлено, что керамический черепок на основании опок обладает пониженной плотностью – 1250-1450 кг/м³ при достаточной прочности 15-30 МПа. Огневая усадка составляет – 3-5 % [11].

Одним из направлений перспективного развития стеновой керамики является введение в состав сырьевой смеси флюсующих компонентов, которые обеспечивают повышение качества кирпича. Такими плавнями могут выступать отходы металлургической и химической промышленности, такие как фосфорные, доменные и ваграночные шлаки, бокситовый шлам. Благодаря сравнительно низкой температуре плавления эти материалы способствуют образованию большого количества расплава, интенсифицируют процесс спекания [12-15]. Такие отходы имеются и в Украине в виде красных шламов Николаевского глиноземного завода (НГЗ) и Запорожского алюминиевого комбината (ЗАЛК), пыли газоочистки ПАО «Интерпайп Днепр Втормет».

Определение цели и задач исследований. Улучшить физико-механические свойства керамического кирпича за счет научнообоснованного использования сырья техногенного происхождения.

Основная часть исследований. Эффективность использования вторичных продуктов обогащения ильменитовой руды ВГМК совместно с илом Центральной станции аэрации (ЦСА) оценивалась по показателям прочности, плотности и водопоглощения.

Подготовка сырьевых компонентов осуществлялась следующим образом: вторичные продукты обогащения ильменитовой руды ВГМК – в соответствии с ГОСТ 21216.0-93 „Сырье глинистое. Общие требования к методам анализа”; ил

ЦСА подвергался предварительному измельчению в мельнице, затем просеивался через сито № 1. К тщательно перемешанным материалам добавлялась вода, необходимая для обеспечения нормальной формовочной влажности в пределах от 16 до 18 %. Из полученной массы формовали образцы, высушивали в сушильном шкафу при температуре 105-110 °С и обжигали в печи при температуре 800-870 °С.

Нами были исследованы составы с различным содержанием компонентов: контрольный (без добавки отходов); сырьевые смеси, содержащие 70, 50, 60 % вторичных продуктов обогащения ильменитовой руды ВГМК, 20, 30, 40 % ила ЦСА и 5, 10 % железосодержащего отхода соответственно.

С целью установления оптимального соотношения вводимого количества компонентов и сокращения количества опытов в работе был применен симплекс-решетчатый метод планирования эксперимента. За исходные параметры было принято содержание компонентов сырьевой смеси. За X_1 принято содержание в сырьевой смеси отходов ВГМК, за X_2 – содержание в сырьевой смеси ила ЦСА, за X_3 – содержание в сырьевой смеси железосодержащего отхода. За выходные параметры приняты предел прочности при сжатии после обжига материала при температуре 800°С, 850°С и 870°С, а также показатели средней плотности и водопоглощения полученного материала.

По полученным результатам исследований и формулам были рассчитаны коэффициенты влияния при температурах 800°С, 850°С и 870°С для сырьевой смеси на основе отходов ВГМК, ила ЦСА и железосодержащих отходов и получены математические модели адекватно описывающие зависимость прочности на сжатие и плотности керамического материала при изменении его состава:

$$R_{сж}^{870^{\circ}C} = 18,1 X_1 + 15,1 X_2 + 14,5 X_3 + 4,8 X_1X_2 + 22,36 X_1X_3 + 23,56 X_2X_3 - 13,11 X_1X_2X_3 .$$

$$\rho = 1400 X_1 + 1300 X_2 + 1420 X_3 - 80 X_1X_2 - 80 X_2X_3 + 390 X_1X_2X_3 .$$

По полученным моделям построены диаграммы «состав – прочность при сжатии», представленная на рис.1, а также

диаграмма «состав – плотность», представленная на рис. 2.

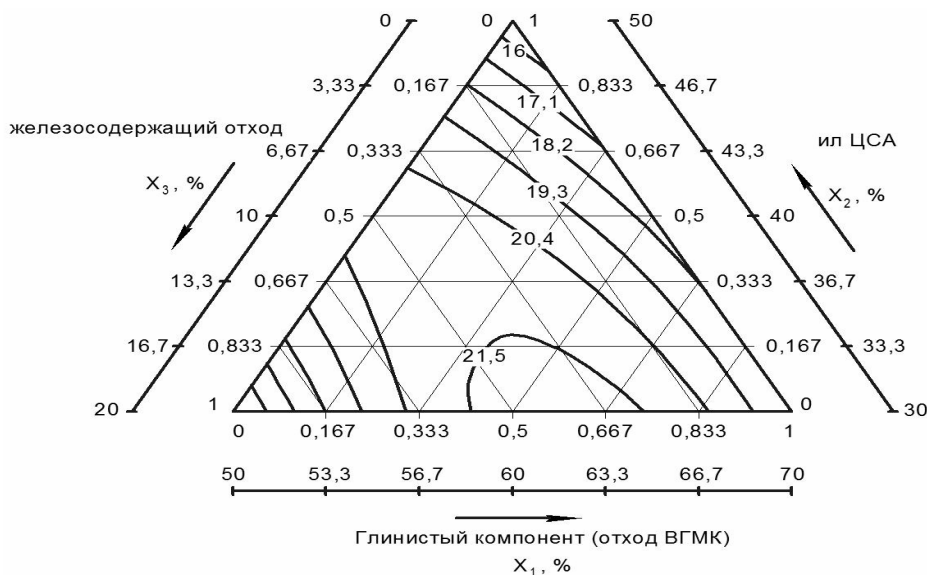


Рис. 1. Диаграмма состояния «состав – предел прочности при сжатии» для материала на основе отходов ВГМК, ила ЦСА и железосодержащих отходов, t=870 °C

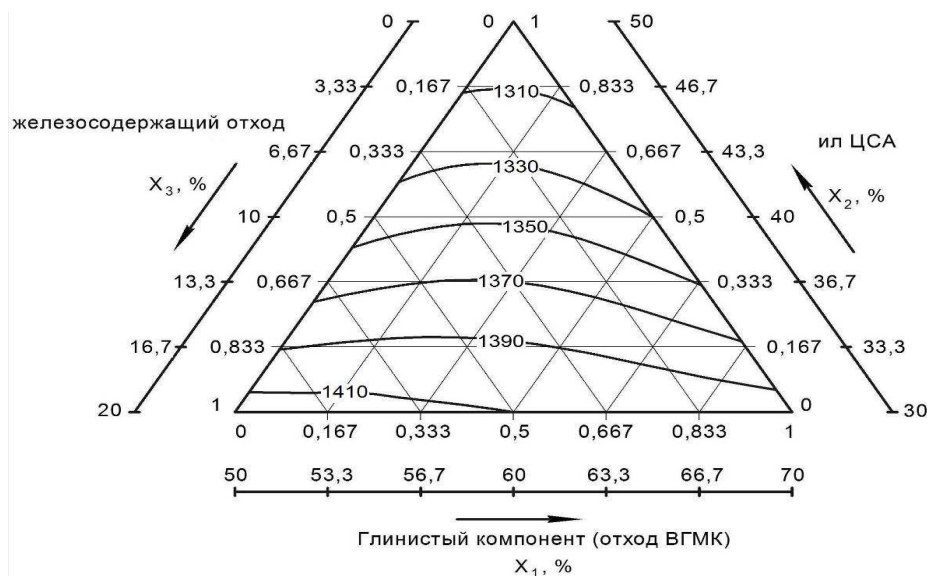


Рис. 2. Диаграмма состояния «состав – плотность» для материала на основе отходов ВГМК, ила ЦСА и железосодержащих отходов, t=870 °C

Полная замена природного суглинистого сырья на тонкодисперсную песчано-глинистую смесь – вторичные продукты обогащения ильменитовой руды ВГМК с добавлением в качестве выгорающей добавки – ила ЦСА, в качестве пластифицирующей добавки – железосодержащего отхода позволяет получить предел прочности при сжатии образцов, высушенных при температуре 100 °С – 5,0 МПа.

Из всех проведенных исследований наиболее высокие прочностные показатели имеет сырьевая смесь, состоящая из 50 % отхода ВГМК, 40 % ила ЦСА и 10 % железосодержащего отхода. Прочность при сжатии при температуре 800 °С составляет

13,16 МПа, при температуре 870 °С – 20,69 МПа. Средняя плотность – 1350-1420 кг/м³, водопоглощение – 14 %.

Появление расплава при взаимодействии соединений натрия и железа с частицами кремнезема различного уровня, а также дегидратированными и глинистыми частицами обеспечивает интенсификацию процессов спекания.

Макро- и микроструктура материала, обожженного при температуре 870 °С, состоящего из отходов обогащения ильменитовой руды ВГМК – 50 %, ила ЦСА – 40 %, железосодержащего отхода – 10 %, представлена на рис. 3. Химический состав участка «а» представлен на рис. 4.

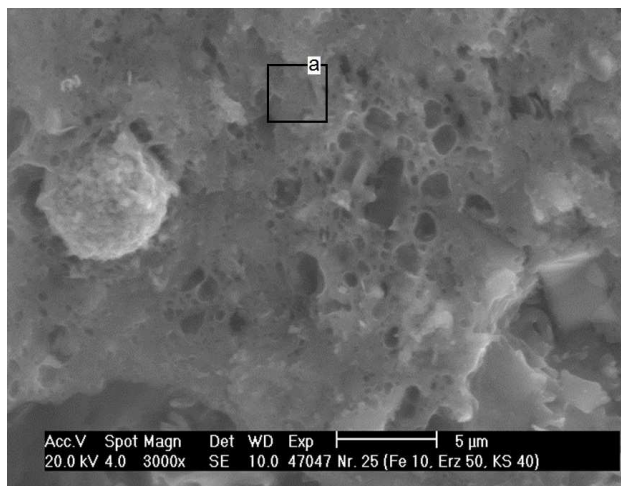
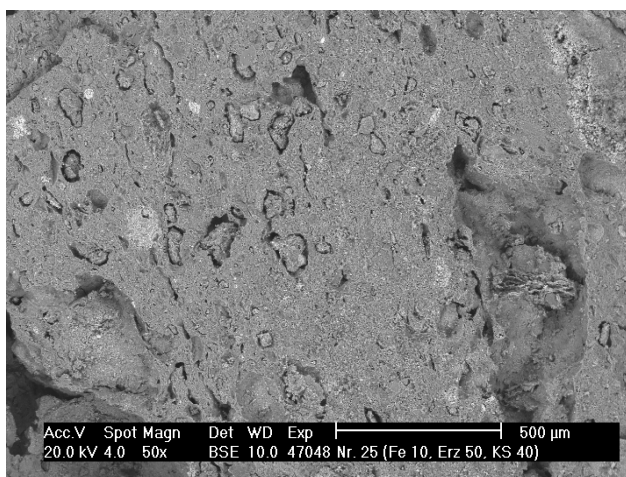
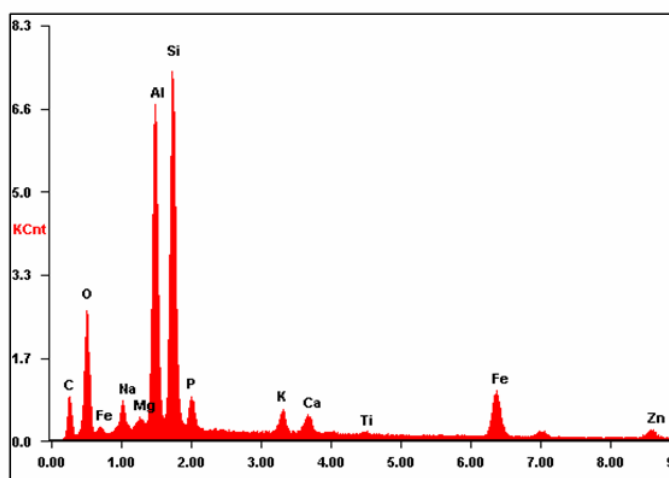


Рис. 3. Микроструктура материала, обожженного при температуре 870 °С, состоящего из отходов обогащения ильменитовой руды ВГМК – 50 %, ила ЦСА – 40 %, железосодержащего отхода – 10 %



Element	Wt %	Mol %
Na	03.13	03.96
Mg	00.90	01.76
Al	30.16	23.16
Si	42.35	55.19
P	04.94	02.73
K	01.74	01.44
Ca	01.84	02.57
Ti	00.27	00.27
Fe	10.96	05.37
Zn	03.70	03.56

Рис. 4. Химический состав участка «а» образца на рис. 3 микрофотографии

Нижче приведені (рис. 5, 6) рентгенофазові аналізи матеріала, отриманого при температурах 105 і 870°C, наступного сирового складу: відходи обогачення ільменитової руди ВГМК – 50 %, іл ЦСА – 40 %, залізо-затримуючий відход – 10 %.

За результатами рентгеновського аналізу матеріала, висушеного при температурі 105 °С, наступного сирового складу: відходи обогачення ільменитової руди ВГМК – 50 %, іл ЦСА – 40 %, залізо-затримуючий відход – 10 % присутні наступні мінерали:

- каолінит ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) – 47,8 % ($d/n=0,714; 0,436; 0,409; 0,357; 0,2559; 0,11975; 0,11788; 0,1539; 0,1487; 0,128; 0,1235$ нм);
- кварц (SiO_2) – 32,7 % ($d/n=0,424; 0,334; 0,245; 0,228; 0,223; 0,212; 0,1975;$

- $0,1813; 0,1668; 0,1539; 0,145; 0,1372; 0,128; 0,125; 0,11978; 0,11822; 0,1151; 0,1113$ нм);
- магнетит ($Fe_{2,936}O_4$) – 8,4 % ($d/n=0,483; 0,297; 0,252; 0,109$ нм);
- магнезіоферрит ($MgFe_2O_4$) – 1,9 % ($d/n=0,483; 0,296; 0,252; 0,210; 0,139; 0,132$);
- гидротальцит
($(Mg_{0,667}Al_{0,333})(OH)_2(CO_3)_{0,167}(H_2O)_{0,5}$) – 5,1 % ($d/n=0,766; 0,378; 0,239; 0,131$ нм);
- рутил (TiO_2) – 2,7 % ($d/n=0,323; 0,115; 0,109$ нм);
- кальцит ($Ca(CO_3)$) – 1,4 % ($d/n=0,302; 0,1869; 0,1601$ нм).

Рентгенофазовий аналіз матеріала, обожженого при температурі 870 °С, наступного сирового складу: відходи обогачення ільменитової руди ВГМК – 50 %; іл ЦСА – 40 %; залізо-затримуючий відход – 10 %, представлений на рис. 6.

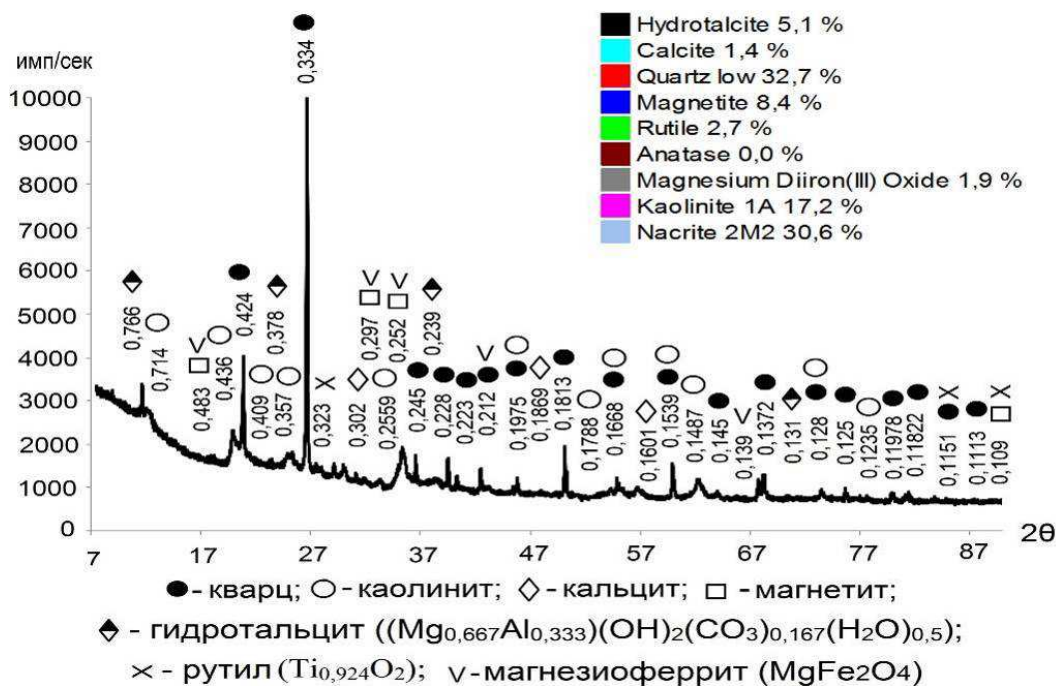


Рис. 5. Дифрактограма матеріала, отриманого при температурі 105 °С, наступного сирового складу, мас. %: відходи обогачення ільменитової руди ВГМК – 50; іл ЦСА – 40; залізо-затримуючий відход – 10

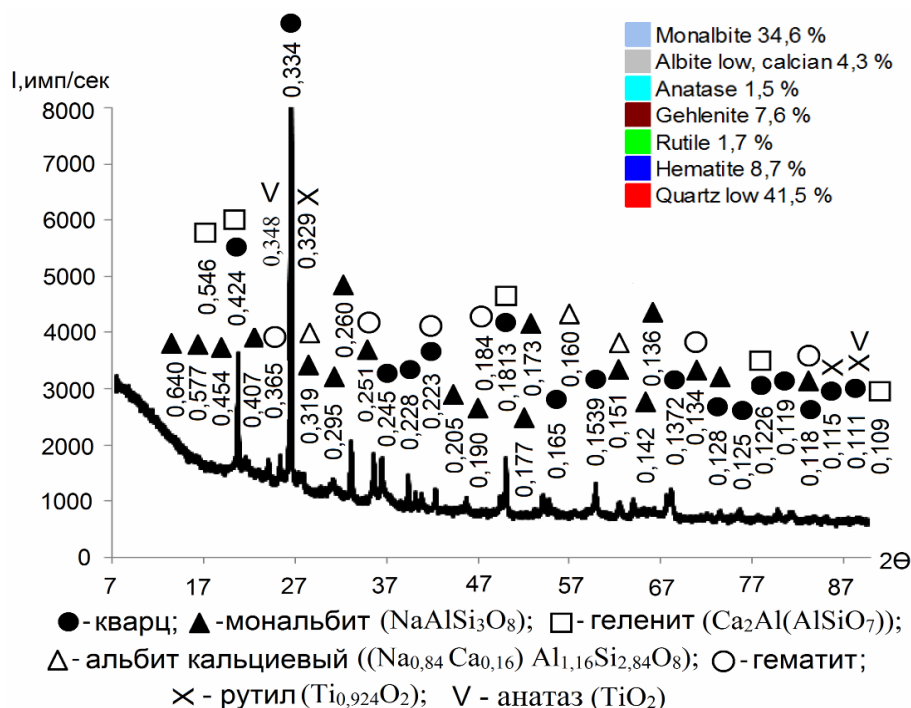


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма материала, полученного при температуре 870 °С, следующего сырьевого состава, мас. %: отходы обогащения ильменитовой руды ВГМК – 50; ил ЦСА – 40; железосодержащий отход – 10

По результатам рентгеновского анализа в материале присутствуют следующие минералы:

- кварц (SiO_2) – 41,5 % ($d/n=0,424$; 0,334; 0,245; 0,228; 0,223; 0,1813; 0,165; 0,1539; 0,1372; 0,128; 0,125; 0,1226; 0,11978; 0,11822; 0,1151; 0,1113 нм);

- мональбит ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) – 34,6 % ($d/n=0,640$; 0,577; 0,454; 0,407; 0,319; 0,295; 0,260; 0,251; 0,205; 0,190; 0,177; 0,173; 0,151; 0,142; 0,136; 0,134; 0,128; 0,118 нм);

- альбит кальциевый ($(\text{Na}_{0,84} \text{Ca}_{0,16}) \text{Al}_{1,16} \text{Si}_{2,84} \text{O}_8$) – 4,3 % ($d/n=0,319$; 0,160; 0,151 нм);

- гематит (Fe_2O_3) – 8,7 % ($d/n=0,365$; 0,269; 0,251; 0,243; 0,220; 0,184; 0,169; 0,148; 0,1455; 0,135; 0,131; 0,118; 0,114; 0,101 нм);

- геленит ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$) – 7,6 % ($d/n=0,546$; 0,422; 0,288; 0,181; 0,132; 0,122; 0,114; 0,109 нм);

- рутил ($\text{Ti}_{0,924}\text{O}_2$); – 1,7 % ($d/n=0,329$; 0,114 нм);

- анатаз (TiO_2); – 1,5 % ($d/n=0,348$; 0,189; 0,135; 0,11 нм).

Обнаруженные тройные соединения, в частности в виде геленита, подтверждаются данными системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ по Э. Осборну и М. Муану [16-18]. Это соединение плавится без разложения при температуре 1590 °С и не имеет полиморфных разновидностей.

Также данными системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ по Осборну и Муану согласно диаграмме состояния подтверждается наличие мональбита [16].

Исследованиями Фергусона [17] доказано, что типичный пример превращения «порядок – беспорядок» представляет «диморфизм» $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. Маккензи доказывал непрерывный характер рассматриваемого превращения [18].

Выводы из исследований и перспективы, дальнейшее развитие в данном направлении. Установлено, что отходы ВГМК

представлены высокодисперсными частицами и поэтому локальные образования жидкой фазы появляются при температурах 480-500 °С. Основная температура спекания составляет 1050 °С. Определено, что увеличение содержания ила в формовочной массе с 30 до 40 % снижает температуру формирования основного количества жидкой фазы с 950 до 820 °С, то есть на 13,6 %.

С применением математических методов планирования экспериментов установлены закономерности изменения прочности и плотности в зависимости от состава формовочной массы, а именно от содержания железосодержащего отхода и ила.

В составе на основе вторичных продуктов обогащения ильменитовой руды

ВГМК увеличение ила до 40 %, а железа до 10 % приводит к увеличению прочности на 51,6 %, средняя плотность при этом снижается с 1450 до 1350 кг/м³, то есть на 7,4 %. Прочность стенового материала на основе отходов ВГМК, обожженного при 870 °С, повышается на 157 % с 8,5 МПа до 21,49 МПа по сравнению с материалом, термообработанным при 500 °С.

Проведенным рентгенофазовым анализом выявлено, что в интервале температур 630-850 °С в образцах, изготовленных из оптимального состава, в контактных зонах образовались новые соединения: мональбит – 36,4 %, альбит – 4,3 % и геленит – 7,6 %, повысившие его прочность.

Список использованных источников

1. Науковообґрунтоване використання сировини техногенного походження в технології виробництва будівельних матеріалів [Текст] / А. П. Приходько, Н. С. Сторчай, Д. О. Маляр [та ін.] // Науковий вісник будівництва. – Харків : ХДТУБА, ХОТВ АБУ, 2010. – Вип. 59. – С. 208-213.
2. Деревянко, В. Н. Структура и свойства керамического кирпича, модифицированного техногенными минеральными системами [Текст] / В. Н. Деревянко, А. Н. Гришко, Ю. Н. Вечер // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – 2016. – № 7 (220). – С. 21-28.
3. Деревянко, В. Н. Зависимость температуры обжига суглинки от содержания органи и щелочезелесодержащих систем [Текст] / В. Н. Деревянко, А. Н. Гришко // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса : Зовнішпрекламсервіс, 2015. – Вип. 60. – С. 71-78.
4. Факторы пористости керамического кирпича на основе техногенного сырья [Текст] / В. Н. Деревянко, А. Н. Гришко, Л. В. Мороз [и др.] // Строительство, материаловедение, машиностроение. – 2016. – Вып. 90. – С. 97-104.
5. Кондратенко, В. А. Современная технология и оборудование для производства керамического кирпича полусухого прессования [Текст] / В. А. Кондратенко, В. Н. Пешков // Строительные материалы. – 2003. – № 2. – С. 18-19.
6. Мчедлов-Петросян, О. П. Химия неорганических строительных материалов [Текст] / О. П. Мчедлов-Петросян. – М. : Стройиздат, 1988. – 304 с.
7. Roy R. Metastable and Stable dehydration reactions in clays and reolites 7 th Silicof / R. Roy – Budapest: Akad, Kiado, 1965. – P. 141-154.
8. Rrindley G. W. Kinetics of dehydroxylation of kaolinite and halloysite / G. W. Rrindley, M. Nakahira // J. Am. Ceram. Soc. – 1957. – № 40. – P. 346-350.
9. Эколого-экономические аспекты сырьевых инноваций в производстве кирпича [Текст] / Т. П. Кузнецова, Г. В. Исмагилова, Н. Р. Кельчевская [и др.] // Строительные материалы. – 2007. – № 9. – С. 18-19.

10. Abdeev M. A. Waelz zinc-leadcontaining materials / M. A. Abdeev, A. V. Kolesnikov, N. N. Ushakov. – М.: Metallurgiya, 1985. – 120 p.
11. Лапунова, К. А. Фигурный керамический кирпич на основе опок: классификация и производство [Текст] / К. А. Лапунова, В. Д. Котляр, Ю. В. Терехина // Строительные материалы. – 2011. – № 12. – С. 17-19.
12. Герасимов, В. В. Шлаки фосфорного производства как модификаторы керамических материалов [Текст] / В. В. Герасимов, В. А. Ефимова // Современные проблемы строительного материаловедения: 2 Академические чтения Рос. акад. архит. и строит. наук : материалы Междунар. научн.-техн. конф. [Казань, 1996]. – Казань, 1996. – Ч. 2. – С. 47-48.
13. Применение фосфорных шлаков в производстве стеновой керамики [Текст] / А. Н. Емельянов [и др.] // Технич. инф. Сер. Промышленность керамических стеновых материалов и пористых заполнителей. – М.: ВНИИЭСМ, 1973. – Вып. 7. – С. 19.
14. Мавлянов, А. С. Керамический материал на основе побочных продуктов промышленности [Текст] / А. С. Мавлянов // Строительные материалы из попутных продуктов промышленности. – Л., 1978. – С. 58-62.
15. Дементьев, В. Г. Опыт использования попутных продуктов промышленности в производстве стеновой керамики [Текст] / В. Г. Дементьев, А. А. Макаров, С. В. Кравченко // Реконструкция. – С.-Петербург – 2005 : Материалы 3 Междунар. симпоз., Санкт-Петербург 16-20 мая 1994 г. – СПб., 1995. – С. 211-215.
16. Диаграммы состояния силикатных систем. Вып. 3. Тройные силикатные системы [Текст]: справочник / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин [и др.]. – Л.: Наука, Ленингр. отд., 1972. – 448 с.
17. Ferguson R. B. The crystal structure of low-temperature and high-temperature albites / R. B. Ferguson, R. J. Traill, W. H. Taylor // Actacystallogr. –1958. – V. 11. – P. 331.
18. MacKenzie W. S. The crystalline modification of $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ / W. S. MacKenzie // Amer. Journ. Sci. – 1957. – V. 255. – P. 481-516.

Дерев'яно Віктор Миколайович, д-р техн. наук, професор, кафедра технології будівельних матеріалів, виробів і конструкцій Державного вищого навчального закладу «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури». Тел. +38(0562) 47-16-22. E-mail: derev@mail.pgasa.dp.ua.

Гришко Ганна Миколаївна, канд. техн. наук, доцент кафедри експлуатації гідромеліоративних систем і технологій будівництва Дніпропетровського державного аграрно-економічного університету. Тел. +38(0562) 713-51-37. E-mail: gryshko.anna0101@gmail.com.

Derevianko Viktor Mykolaevich, Doct. of techn. Sciences, professor department of technology of construction materials, products and designs, State Institution of Higher Education "Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture". Tel. +38 (0562) 47-16-22. E-mail: derev@mail.pgasa.dp.ua.

Hryshko Hanna Mykolayvna, Cand. of techn. Sciences, department of operation of hydromelioration systems and construction technology, Dnipropetrovsk State Agrarian-Economic University. Tel. +38 (0562) 713-51-37. E-mail: gryshko.anna0101@gmail.com.

Стаття прийнята 05.06.2017 р.