

УДК 691.022

## РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЛЕГКОВЕСНОЙ КЕРАМИКИ

Лохова Н.А., Косых А.В., Тугарина А.О.

*Братский государственный технический университет, Братск*

**Показана возможность получения легковесной керамики из органоминеральных отходов теплоэнергетики (высококальциевая зола-унос) и цветной металлургии (микрокремнезем). Энергосбережение достигается путем синтеза шихт, содержащих гидратные фазы, что устраняет воздушную усадку и снижает конечную температуру обжига. Дополнительная поризация обеспечивается вводом добавок пенообразователей и газообразователей. Повышенная морозостойкость обусловлена связыванием деструктивных ингредиентов (CaO, MgO) в полезные кристаллические фазы - волластонит, диопсид.**

Отсутствие в ряде регионов России кондиционных глинистых пород ставит перед строителями проблему широкого использования техногенного сырья. Для Иркутской области актуально применение дисперсных отходов теплоэнергетики (высококальциевая зола-унос) и цветной металлургии (микрокремнезем), которые можно рассматривать как сырье высокой степени готовности к употреблению. В сопоставлении с глинистыми породами эти отходы имеют ряд преимуществ: повышенную физико-химическую активность, частичную (или полную) аморфизацию структуры, наличие невыгоревшей органики, исходную дисперсность. Однако в связи с непластичностью и избыточным содержанием отдельных ингредиентов отходы в естественном составе не пригодны как основное сырье. Для вовлечения таких отходов в керамическое производство необходимо решить задачу синтеза шихт, приближенных по своим свойствам к глиномассам, но лишенных их недостатков (усадка, необходимость в повышенных температурах для протекания жидкостного спекания).

При синтезе техногенных шихт исключить вышеназванные негативные проявления возможно, используя повышенную гидравлическую активность микрокремнезема, зол-унос (кислые ингредиенты) в присутствии полукислых (глиежи) или щелочных добавок, а также добавок-ускорителей. Гидратный механизм омоноличивания сырца из таких смесей значительно сокращает сушку и практически ликвидирует воздушную усадку.

Впервые возможность замены сушки керамического сырца автоклавной обработкой показана П.И.Боженковым, И.В.Глибиной и Б.А. Григорьевым [2] для масс, включающих глину, топливный или металлургический шлак и кальцийсодержащую добавку. Обработка сырца в автоклаве ведет к тому, что во всем объеме синтези-

руются кристаллы новых соединений ( $C_3AN_6$ , CSH и др.), которые образуют жесткий каркас в сырце, повышают его прочность и резко снижают усадку. Количество химически связанной воды при этом составляет 0,5 – 1,5%. Последующий обжиг автоклавированного сырца авторы [2] рекомендуют осуществлять при традиционных температурах (950-1100°C).

Исследования БрГТУ показали, что в техногенных массах на основе микрокремнезема и высококальциевой золы в силу их повышенной физико-химической активности взаимодействие ингредиентов может протекать при атмосферном давлении на начальной стадии сушки сырца, и, следовательно, автоклавной обработки не требуется. Так, разработанные рецептуры техногенных смесей для стеновой керамики обеспечивают прочность сырца после сушки, сопоставимую с конечной прочностью обожженного изделия. Эффект сокращения усадки, выявленный авторами [2], при этом сохраняется.

По нашему мнению, дополнительное ресурсосбережение может быть реализовано за счет снижения конечной температуры обжига вследствие каталитического воздействия парогазовой фазы, которая образуется внутри материала при дегидратации гидратных фаз сырца в процессе его обжига.

Теоретическими предпосылками этому является следующее.

Анализ известных диаграмм состояния алюмосиликатных, алюминатных и кальциевых систем показал, что начало жидкостного спекания в алюмосиликатных системах происходит с 710°C, а достаточное для спекания количество расплава может образоваться в интервале 900 - 1100°C. Для алюминатных и кальциевых систем ориентироваться на жидкостное спекание не стоит ввиду высоких температур их образования.

Предпочтение следует отдавать твердофазовым процессам [7].

В сопоставлении с веществами в жидком состоянии реакции между твердыми реагентами происходят значительно медленнее. Кроме температуры, на протекание реакций в твердом состоянии существенное влияние оказывают гранулометрический состав смесей и удельная поверхность составляющих ее компонентов [3]. Рациональная степень спрессованности смесей обеспечивает дополнительное сближение контактирующих поверхностей зерен.

Процесс фазообразования в указанных выше условиях основывается на одновременности прохождения распада исходных продуктов и образования новых минералов. Ввод в сырьевую смесь добавок-минерализаторов (или, как их иногда называют, ускорителей, интенсификаторов) способствует разрушению решеток реагирующих компонентов и, как следствие, повышает активность реакционной смеси [1]. Очевидно, что для достижения заданных конечных свойств продукции путем направленной кристаллизации полезных фаз в техногенных керамических массах необходимо учитывать главные факторы, влияющие на скорость протекания процессов спекания: химический и гранулометрический составы реагирующих компонентов, степень сближения контактирующих частиц; удельную поверхность, состояние кристаллической решетки, реакционную активность реагирующих веществ; температуры при которых протекают реакции, присутствие минерализаторов.

Главенствующая роль воды в подобных процессах отмечена В.Эйтелем [8], который считал ее наиболее важным минерализатором, способствующим кристаллизации. Ускоряющее действие паров воды на реакции некоторых веществ отмечено в работах многих исследователей [3]. А.И. Леонов показал каталитическое влияние паров воды на реакции не только между  $\text{CaO}$  и кварцем (или аморфным кремнеземом), но и в смесях глинозема с  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnO}$ . Подобное воздействие, по мнению исследователя, связано с возникновением переходного активированного состояния. П.П. Будников и А.С.Бережной интенсифицирующее воздействие паров воды на реакцию взаимодействия между  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  объясняют разрыхлением кристаллической решетки компонентов и увеличением дисперсности продукта реакций, что облегчает диффузию веществ, входящих в эту реакционную смесь. Б.В. Волконский, П.Ф. Коновалов, С.Д. Макашев также отмечают роль воды как ускорителя реакции взаимодействия компонентов в различных алюмосиликатных смесях, в том числе, цементных сырьевых шихтах. Источником парообра-

зования при этом служит конституционная вода глинистых минералов, которая выделяется при нагревании в довольно широком температурном интервале (от 400 до 500...800°C).

С учетом вышеназванных факторов в БрГТУ разработаны составы смесей на основе дисперсных кремнеземистых отходов и способы их переработки, обеспечивающие формирование комплекса основных физико-технических свойств стеновой керамики при пониженной температуре обжига (650°C). Большая удельная поверхность микрокремнезема (250 тыс.  $\text{см}^2/\text{г}$ ), преобладание в его составе высокоактивного аморфного диоксида кремния определяют возможность синтезирования гидравлически активных шихт с добавкой глиежей (патент РФ № 2167126), жидкого стекла (патенты РФ № 2169716), натрийсодержащих отходов (патент РФ № 2167125) или высококальциевой золы-унос (патенты РФ № 2191168, 2086517). Предлагаемые смеси на основе микрокремнезема представляют собой силикатную систему, в которой преобладает тугоплавкий  $\text{SiO}_2$  и имеются более легкоплавкие оксиды  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и др. Наряду с твердофазовым спеканием при обжиге таких смесей развивается процесс жидкостного спекания. Показано [4], что варьируя количество добавок, величину прессового давления и режим спекания можно получать на основе вышеназванных шихт материалы различного назначения с требуемыми физико-механическими свойствами. Выявлено, что предварительная грануляция смеси микрокремнезема (77%) с добавкой глиежей (23%) при подаче на тарельчатый гранулятор водного раствора хлористых солей (3%  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  или соляной рапы) способствует увеличению плотности укладки сырьевых частиц при прессовании и, соответственно, степени их контактирования. На ранней стадии сушки сырца хлористая соль ускоряет образование гидратных фаз, способствует кристаллогидратному омоноличиванию сырца и сокращению воздушной усадки. В процессе обжига добавка обеспечивает раннюю диссоциацию карбоната кальция, присутствующего в глиежах, с последующей кристаллизацией волластонита, армирующего черепок. При этом парогазовая фаза, появляющаяся вследствие дегидратации новообразований сырца, ускоряет процесс минералообразования и смещает период интенсивной кристаллизации в относительно низкотемпературную область (500...700°C). Полнотелые кирпичи полусухого прессования на основе вышеназванной шихты, обожженные при 650°C в печи-горне, характеризуются пониженной средней плотностью 1240  $\text{кг}/\text{м}^3$  и теплопроводностью 0,28  $\text{Вт}/(\text{м}^\circ\text{C})$ , высо-

кой прочностью при сжатии (30 МПа) и морозостойкостью более 50 циклов.

Сочетание микрокремнезема с добавкой жидкого стекла на основе этого же отхода технологически привлекательно в связи с возможностью перехода на пластическое формование и созданием дополнительно пористости в изделиях. Ускоренное минералообразование в этом случае обеспечивается дегидратацией гидросиликатов натрия при одновременном обогащении смеси флюсующей составляющей. Такой комбинированный способ (флюс + парогазовая среда) способствует совмещению температурных областей парогазовыделения и спекания черепка [6]. Каталитическое воздействие парогазовой фазы на структурообразование подтверждается сравнительным анализом свойств образцов полусухого прессования из предлагаемого рационального и контрольного составов, обожженных при 650°C. В качестве контрольного варианта использована смесь микрокремнезема и сухой щелочи, затворенная спиртом для исключения образования гидросиликатов натрия в образцах. Потребное количество сухой щелочи в контрольном варианте эквивалентно количеству щелочного компонента (в пересчете на Na<sub>2</sub>O), введенного в предлагаемый состав с жидким стеклом.

По результатам дериватографического и рентгенофазового анализов выгорание органики и дегидратация в предлагаемом составе происходят в широком температурном интервале, предшествующем и совпадающем с периодом интенсивной кристаллизации кристобалита в материале. Сравнительный анализ показал, что образование внутренней парогазовой фазы в образцах из предлагаемого состава при их обжиге значительно улучшает конечные свойства материала: прочность обожженного материала из предлагаемого состава выше на 32%. Это сопровождается снижением водопоглощения, что немаловажно для стеновых изделий. Общая усадка (2,4%) значительно ниже аналогичного показателя для изделий из глиномасс. Морозостойкость материала рациональной рецептуры (микрокремнезем – 77%, жидкое стекло n=3 на основе микрокремнезема – 23%), полученного низкотемпературным обжигом при 650°C, соответствует требованиям для лицевых керамических изделий (F35). Материал обладает высокой кислотостойкостью – 98,65%. Его теплопроводность (0,278 Вт/(м°C)) значительно ниже теплопроводности кирпича из местного Анзевинского суглинка (0,389 Вт/(м°C)).

Высокие прочностные показатели черепка на основе отходов позволяют рассматривать техногенные смеси как основу для изготовления ячеистой керамики из литых масс. Выявлена эффективность комбинированной поризации массы путем сочетания приемов воздухововлечения и пено- или газообразования [5]. Показано, что в качестве воздухововлекающей и пенообразующей добавки может служить один и тот же побочный продукт сульфатно-целлюлозного производства (моющее средство «Тайга», сырое сульфатное мыло, эмульгированный талловый пек).

Таким образом, рациональное применение дисперсного кремнеземистого техногенного сырья может основываться на использовании его высокой исходной физико-химической активности и направленном фазо- и структурообразовании в сырье и готовой продукции. Синтезированные гидравлически активных шихт на основе дисперсных отходов позволяет не только ликвидировать воздушную усадку, но и активизировать минералообразование, а также существенно снизить температуру обжига вследствие каталитического воздействия внутренней парогазовой фазы.

#### Список литературы

1. Августиник А.И. Керамика – Л.: Стройиздат, 1975. – 592 с.
2. Боженков П.И., Глибина И.В., Григорьев Б.А. Строительная керамика из побочных продуктов промышленности. – М.: Стройиздат, 1986. – 137 с.
3. Волконский Б.В., Коновалова П.Ф., Макашев С.Д. Минерализаторы в цементной промышленности. – М.: Стройиздат, 1964. – 95 с.
4. Лохова Н.А., Макарова И.А., Патраманская С.В. Обжиговые материалы на основе микрокремнезема. – Братск: БрГТУ, 2002. – 162 с.
5. Лохова Н.А., Косых А.В., Максимова С.М. Направленное формирование поровой структуры газокерамики // Известия вузов. Строительство. – 2002. – №11. – С. 45 ... 48.
6. Никифоров К.А., Жадамба Ц., Хантургаева Г.И., Цыремпилов А.Д. Теория и парогазовая технология получения силикатной керамики. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 1999. – 176 с.
7. Чумаченко Н.Г. Методологические основы производства керамики на основе природного и техногенного сырья: Дис. ... д-ра техн. наук / ПГАСА, 1999. – 415 с.
8. Эйтель В. Физическая химия силикатов. – М.: ИЛ, 1962. – 1055 с.

**Efficient use of industrial wastes for lightweight ceramics production**

Lohova N.A., Kossyh A.V., Tugarina A.O.

Described the possibility of lightweight ceramics production from organomineral wastes of heat producing industry (ashes with high content of calcium) and non-ferrous metallurgy (micro-cilica). Energy saving is achieved by synthesis of charges, containing hydrate phase, which helps to eliminate the air shrinkage and reduce the final temperature of firing. Additional pore forming is achieved by addition of foaming and gas making agents. The increased stability to low temperature is explained by binding the destructive ingredients (CaO, MgO) in useful crystal phases – wollastonite and diopside.