

УДК 620.22:621.763, 05.16.06

РАСШИРЕНИЕ БАЗЫ КОРРЕКТИРУЮЩИХ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМЗИТОВОГО ГРАВИЯ

Никифорова Э. М., Еромасов Р. Г., Ступко Т. В., Симонова Н. С., Васильева М. Н.

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия (660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79), e-mail: kmp198@inbox.ru

ФГБОУ ВПО «Красноярский государственный аграрный университет», Красноярск, Россия (660049, г. Красноярск, пр. Мира, 90), e-mail: info@kgau.ru

Производство лёгких конструкционных материалов высокого качества требует создания высокопрочного и в то же время лёгкого заполнителя. Выявлена эффективность использования в качестве органо-минеральных добавок синтетических жирозаменителей, образующих значительные объёмы сточных вод, содержащих жирные кислоты и их соли, спирты, альдегиды и другие кислородсодержащие органические соединения. Исследованы сухие продукты в виде шламов станции нейтрализации и активного ила биологических очистных сооружений. Источниками газообразования при использовании исследованных отходов в качестве вспучивающей добавки керамзитовых гранул являются практически все минералогические составляющие отхода. Установлено, что добавка шлама станции нейтрализации приводит к существенному возрастанию коэффициента вспучивания при оптимальных температурах обжига с 4,1 до 4,8–5,4. При этом эффективность действия добавки проявляется в широком диапазоне его количественного использования (1–3 масс. % на сухое вещество).

Ключевые слова: керамзит, глина, органо-минеральные добавки, газообразование, коэффициент вспучивания.

EXPANDING THE BASE OF CORRECTING ORGANO-MINERAL SUPPLEMENTS IN THE TECHNOLOGY OF CLAY GRAVEL

Nikiforova E. M., Eromasov R. G., Stupko T. V., Simonova N. S., Vasileva M. N.

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia (660041, Krasnoyarsk, Svobodny Prospect, 79), e-mail: kmp198@inbox.ru

Krasnoyarsk State Agricultural University, Krasnoyarsk, Russia (660049, Krasnoyarsk, Mira Prospect, 90), e-mail: info@kgau.ru

Production of lightweight structural materials of high quality requires a high-strength and at the same time lightweight aggregate. The effective use as organo-mineral supplement synthetic fat substitutes, forming large amounts of wastewater containing fatty acids and their salts, alcohols, aldehydes and other oxygenated organic compound. Investigated dry foods in the form of sludge neutralization station and activated sludge biological treatment plants. The sources of gas generation using waste studied as expansion agent of expanded beads are almost all mineralogical components of the waste. Found that the addition of the sludge neutralization station leads to a substantial increase in swelling ratio with optimum firing temperatures from 4.1 to 4.8–5.4. The effectiveness of the additive shown in the wide range of its quantitative Frequency (1–3 wt.% on dry substance).

Key words: expanded clay, loam soil, organic-mineral supplements, flatulence, swelling coefficient.

Введение

Производство лёгких конструкционных материалов высокого качества требует создания высокопрочного и в то же время лёгкого заполнителя. Глинистое сырьё действующих предприятий по производству искусственных пористых заполнителей характеризуется содержанием недостаточного количества органической составляющей, обеспечивающей интенсивное газовыделение на стадии процесса вспучивания сырцовых гранул. Замена дорогостоящего мазута, повсеместно распространённого в качестве вспучивающей добавки, является актуальной. Решение проблемы может быть достигнуто путем использования в качестве вспучивающих корректирующих добавок органосодержащих отходов промышленности.

При производстве синтетических жирозаменителей образуются значительные объемы сточных вод, содержащих жирные кислоты и их соли, спирты, альдегиды и другие кислородсодержащие органические соединения [3].

Методика исследований

Рентгенофазовый анализ сырьевых материалов проведен на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD-6000. Термический анализ выполнен на термоанализаторе STA 449C фирмы «Netzch», со скоростью подъема температуры 10 град/мин. Оптимизация технологических параметров получения керамзитового гравия с заданными свойствами проведена с применением метода математического планирования путем реализации полного факторного эксперимента с обработкой результатов в программе «Статистика».

Результаты исследований и их обсуждение

В качестве объектов исследованы сухие продукты в виде шламов станции нейтрализации и активного ила биологических очистных сооружений [2–4]. В результате нейтрализации кислых стоков известковым молоком образуется шлам влажностью 92–95 масс. %. При поступлении сточных вод на биологические очистные сооружения образуется значительное количество избыточного активного ила влажностью до 99 %. Для получения сухого продукта шлам и активный ил необходимо обезводить на фильтр-прессах и далее в барабанных сушилках до остаточной влажности 10 %. Химический состав отходов представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав отходов, масс. %

Наименование отхода	Содержание оксидов									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п	органика
Активный ил	1,38	1,62	2,87	16,74	6,69	3,33	1,59	0,52	71,31	50,00
Шлам нейтрализации	7,96	2,13	3,28	27,32	3,91	2,24	0,97	0,21	48,65	41,31

Минералогически активный ил представлен кальцитом CaCO₃ (d/n=0,303; 0,238; 0,209 нм), β-кварцем (d/n =0,334; 0,426; 0,181 нм), сидеритом FeCO₃ (d/n=0,279; 0,213; 0,173 нм). Дифференциально-термический анализ ила выявил эндотермический эффект при температуре 130 °С, связанный с удалением адсорбированной воды и легколетучих органических веществ. При температурах 250, 400 и 550 °С наблюдается ступенчатое окисление органического вещества сложного состава с завершением этого процесса при 800 °С. При 400 °С наблюдается также диссоциация сидерита. Количество органики, приходящееся на этот температурный интервал, с приблизительным учетом потерь при прокаливании (п.п.п), относящихся к диссоциации сидерита и удалению адсорбированной воды, составляет 50 масс. %.

Эндотермический эффект при 820 °С связан с диссоциацией CaCO_3 . Удаление CO_2 достигает 14,5 масс. %. Эндотермический эффект при 920 °С соответствует окислению продуктов диссоциации сидерита.

Минералогически шлам нейтрализации представлен кальцитом CaCO_3 ($d/n=0,303$; 0,238; 0,209 нм), портландитом $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d/n=0,262$; 0,490; 0,192 нм), двухкальциевым силикатом C_2S ($d/n=0,278$; 0,274; 0,218 нм), парафином ($d/n=0,418$; 0,376 нм). На кривой дифференциально-термического анализа шлама температура 60° характеризует процесс плавления парафина. Эндотермический эффект при температуре 100 °С связан с удалением адсорбированной воды. Выгорание органических веществ характеризуется эндотермическими эффектами при 225 и 680 °С. Общие потери при прокаливании, относящиеся к окислению органики, составляют 28,78 масс. %. Эндотермический эффект при температуре 510 °С соответствует дегидратации портландита. Эндотермический эффект при 840 °С связан с диссоциацией CaCO_3 .

Источниками газообразования при использовании исследованных отходов в качестве вспучивающей добавки керамзитовых гранул являются практически все минералогические составляющие отхода. При быстром обжиге, когда термическая обработка от 600 до 1150 °С продолжается около 8–70 мин и происходит со скоростью 55–90 град/мин, остатки конституционной воды портландита, двухкальциевого силиката и парафина удаляются при температуре вспучивания гранул и, несомненно, могут принимать участие в порообразовании и вспучивании пиропластической глинистой массы [5]. Карбонаты кальция и железа интенсивно разлагаются при 859–950 и 400–500 °С соответственно. Продукты диссоциации также могут являться одним из источников образования газообразной фазы. За счет наличия в составе отходов органических компонентов в гранулах создается восстановительная среда, стимулирующая дополнительную поризацию при скоростном режиме обжига. Как следует из кривых ДТА, окисление органического вещества начинается при температуре их воспламенения (180 °С), однако, полностью данный процесс в глинистой массе заканчивается при температуре 900–1000 °С, то есть в тот период, когда прекращается противоток газообразных продуктов изнутри материала, препятствующий доступу воздуха. При быстром обжиге и недостатке кислорода органика выгорает в области температур размягчения глинистой массы [5]. Химический и минералогический состав отходов позволил прогнозировать их благоприятное воздействие на вспучиваемость глинистого сырья как за счет значительного объема газообразующих составляющих, так и за счет температурного совпадения процессов интенсивного газообразования и оптимального размягчения глинистой массы.

Технологические исследования влияния исследованных отходов на процесс вспучивания проведены на глинистом сырье Карнаевского месторождения (Волгоградская область),

относящемся к группе средневспучивающегося сырья, из которого в лабораторных условиях можно получить керамзит с кажущейся плотностью в куске 0,5–0,8 г/см³ и коэффициентом вспучивания 2,5–4,5, а в производственных с насыпной плотностью 350–400 кг/м³, в куске 600–850 кг/м³ и коэффициентом вспучивания 2–3 [1].

Результаты расчета количества расплава с использованием известных тройных фазовых диаграмм алюмосиликатных систем, позволяющих прогнозировать получение керамзита с заданными свойствами, приведены в таблице 2. Для сравнения в таблице приведены литературные данные по глине Смышляевского месторождения, выбранной за эталон ввиду ее высокой вспучиваемости.

Таблица 2. Количественное содержание расплава в глинистом сырье

Наименование глинистого сырья	Содержание оксидов, масс. %			Количество эвтектического расплава, масс. %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	(R,R ₂)O	
Глина Смышляевского месторождения (область оптимальных составов сырья)	65–70	10–13	18–23	80,92
Глина Карнаевского месторождения	75,01	12,08	8,78	63,10

В карнаевской глине расчетное количество расплава в сравнении с эталонным сырьем существенно ниже, что подтверждает необходимость корректировки состава как по органическому компоненту (содержание в исходной глине 0,55 масс. %), так и по содержанию (R,R₂)O. В результате исследования вспучиваемости глинистого сырья Карнаевского месторождения установлено, что при температуре термоподготовки 300 °С и оптимальной температуре вспучивания 1140 °С получен керамзит с плотностью в куске 0,385 г/см³ (насыпная плотность 250 кг/м³) и коэффициентом вспучивания 4,4. Для интенсификации процесса вспучивания глинистого сырья проведена серия экспериментов по оптимизации технологических параметров получения керамзитового гравия, в том числе и по направлению корректировки состава глинистого сырья по органо-минеральному компоненту за счет ввода отходов производства синтетических жирозаменителей: шлама станции нейтрализации, активного ила и комплексной добавки, полученной на их основе в соотношении 1:1 по сухому веществу. Комплексная добавка в данном соотношении определяется возможностью совместной обработки избыточного активного ила и шлама станции нейтрализации. Закономерности улучшения вспучиваемости глинистого сырья с вводом отходов представлены в таблице 3.

Таблица 3. Свойства керамзитового гравия в зависимости от содержания отходов

Составы шихт, масс. %	Температура обжига, °С	Кажущаяся плотность керамзита в куске, г/см ³	Коэффициент вспучивания
Глина 100	1140	0,385	4,1
Глина 99, шлам 1	ИЗО	0,135	4,8
Глина 97, шлам 3	1110	0,294	5,4
Глина 99, ил 1	1110	0,384	4,2
Глина 97, ил 3	1110	0,329	4,6
Глина 99, комплексная добавка 1	1110	0,330	4,3
Глина 97, комплексная добавка 3	1110	0,256	6,3

Так, добавка шлама станции нейтрализации приводит к понижению плотности керамзита в куске в сравнении с чистой глиной Карнаевского месторождения с 0,385 до 0,315–0,294 г/см³, коэффициент вспучивания при оптимальных температурах обжига существенно возрастает с 4,1 до 4,8–5,4. При этом эффективность действия добавки проявляется в широком диапазоне его количественного использования (1–3 масс. % на сухое вещество). При введении добавок достигнуто расширение температурного интервала вспучивания глинистого сырья, что может способствовать стабильности режима обжига.

Несколько менее эффективна добавка активного ила. Так, добавка ила приводит к понижению плотности керамзита в куске в сравнении с чистой глиной Карнаевского месторождения с 0,385 до 0,384–0,329 г/см³, при этом коэффициент вспучивания при оптимальных температурах обжига возрастает с 4,1 до 4,9. Существенно улучшает вспучиваемость глинистого сырья комплексная добавка ила и шлама в соотношении 1:1. Так, комплексная добавка в количестве 3 масс. % на сухое вещество увеличивает коэффициент вспучивания до 6,3 при достижении плотности керамзита в куске 0,255 г/см³.

В качестве параметров оптимизации выбраны прочность гранулы керамзита, МПа и ее плотность в куске, г/см³. Факторами воздействия, отвечающих требованиям управляемости и однозначности, определено количество корректирующей добавки (масс. %) и температура обжига гранул (°С). Влажность шихты поддерживалась на уровне относительной нормальной формовочной влажности (22 масс. %). Зависимости прочности керамзитовых гранул и их плотности в куске представлены на рисунке 2 и 3. Анализ приведенных зависимостей свидетельствует о возможности существенного повышения вспучиваемости глинистого сырья Карнаевского месторождения с вводом комплексной добавки отходов производства синтетических жирозаменителей.

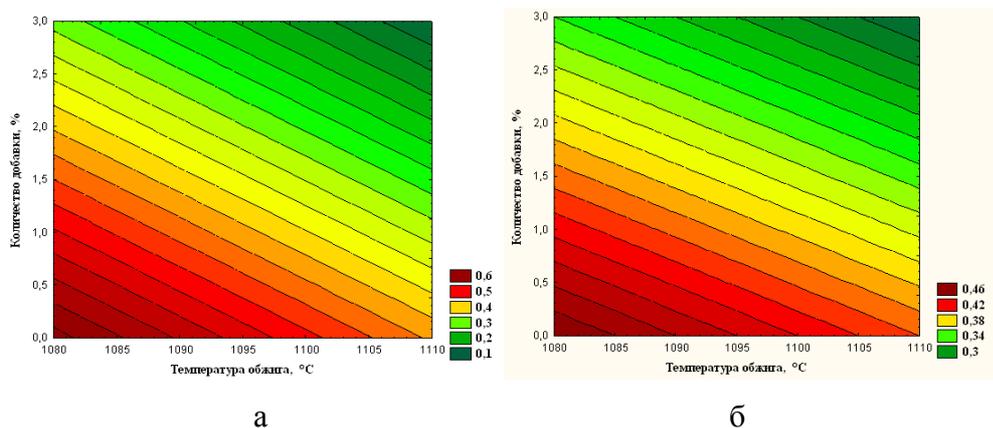


Рисунок 2. Зависимость прочности гранулы керамзита на раскол, МПа (а) и ее плотности в куске, г/см³ (б) от температуры обжига и количества корректирующей добавки

Физико-механические показатели керамзитового гравия на основе сырьевой смеси с комплексной добавкой ила и шлама приведены в таблице 3.

Таблица 3. Физико-механические показатели керамзитового гравия

Вид корректирующей добавки	Температура обжига, °С	Плотность гранул в куске, г/см ³	Прочность гранул на раскол, МПа	Водопоглощение, %	Потери массы керамзита при кипячении, %
-	1140	0,355	0,34	13,2	0,16
Комплексная добавка ила и шлама в соотношении 1:1 в пересчете на сухое вещество	1050	0,270	0,13	16,4	0,12

Отходы производства синтетических жирозаменителей удовлетворяют техническим требованиям к добавкам типа КОТ (корректирующая, органическая, твердая) и при решении проблемы стабильности влажности отходов (не более 15 %) для сохранения сыпучести материалов и условий их транспортировки могут использоваться в качестве корректирующей органо-минеральной добавки. При этом массовая доля летучих компонентов в отходах должна быть не менее 40 масс. %.

Заключение

Решение проблемы повышения вспучиваемости глинистого сырья достигнуто путем использования в качестве корректирующих добавок органосодержащих отходов производства синтетических жирозаменителей. По отношению к средневспучиваемому глинистому сырью комплексная добавка шлама нейтрализации и активного ила приводит к суще-

ственному понижению плотности керамзита в куске с 0,385 до 0,256 г/см³ и увеличению коэффициента вспучивания до 6 и выше.

Список литературы

1. Книгина Г. И., Вершинина Э. Н., Тацки Л. Н. Лабораторные работы по технологии строительной керамики и искусственных пористых заполнителей. – М.: Высшая школа, 1985. – 196 с.
2. Никифорова Э. М., Фальковская Л. Н. Роль опудривающих и корректирующих добавок в производстве керамзитового гравия повышенного качества // Эффективные строительные материалы на базе местного сырья и отходов промышленного производства. Труды Красноярский Промстройниипроект. – Красноярск, 1989. – С. 32–39.
3. Никифорова Э. М., Фальковская Л. Н. Новые органические добавки в производстве керамзитового гравия // Эффективные строительные материалы на базе местного сырья и отходов промышленного производства. Труды Красноярский Промстройниипроект. – Красноярск, 1991. – С. 67–71.
4. Никифорова Э. М., Фальковская Л. Н. Исследование возможности использования отходов сточных вод производства синтетических жирозаменителей в производстве керамзитового гравия // Отчет о НИР. Красноярский Промстройниипроект. Инв. №Б895481: Сб. рефератов НИР и ОКР, № 11. – Красноярск, 1991. – 38 с.
5. Онацкий С. П. Производства керамзита. – М.: Стройиздат, 1987. – 337 с.

Рецензенты:

Патрушев Валерий Васильевич, д-р техн. наук, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск.

Голоунин Александр Васильевич, д-р хим. наук, профессор, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск.