

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМЗИТОВОГО ГРАВИЯ, ПОЛУЧЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ ТЕХНОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Василенко Т.А.¹, Али Салех-Жафер¹

¹ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», Белгород, Россия (308012, Белгород, ул. Костюкова, 46), e-mail: Land-VNA@intbel.ru

Изучено влияние содержания в сырьевой шихте техногенных материалов – цитрогипса (отход производства лимонной кислоты) и отхода фильтрации при дефекации свеколовичного сока на количество стеклофазы и физико-механические свойства опытных образцов керамзитового гравия. Введение добавок составило от 1 до 9 %. Керамзит фракции 15–20 мм с содержанием отходов до 4,0 %, полученный при температуре обжига 1150°C, с насыпной плотностью 0,29–0,31 т/м³ и прочностью при сдавливании 0,54–0,68 МПа, может быть использован для теплоизоляции кровли скатного типа, а также в производстве сверхлегкого бетона и легких керамзитобетонных блоков. Марка полученных образцов с добавкой дефеката по прочности по ГОСТ 9757-90 соответствует П25, а с добавкой цитрогипса – П35 и П25; по насыпной плотности с двумя добавками керамзит соответствует маркам 300 и 350. Введение содержания отходов в состав шихты более 4% приводит к увеличению расплава, шлакованию, что сопровождается снижением вспучиваемости гранул и ухудшению физико-химических характеристик.

Ключевые слова: керамзитовый гравий, цитрогипс, дефекат, водопоглощение, прочность на сдавливание, коэффициент вспучивания, средняя плотность гранул, содержание стеклофазы

THE USE OF CALCIUM-CONTAINING TECHNOGENIC RAW MATERIALS IN THE PRODUCTION OF EXPANDED CLAY GRAVEL

Vasilenko T.A.¹, Ali Saleh-Jafer¹

¹Belgorod State Shukhov Technological University, Belgorod, Russia (308012, Kostyukov str., 46), e-mail: Land-VNA@intbel.ru

The influence of the content in the raw mixture of man – made materials like citrogypsum (waste production of citric acid) and filtering waste during bowel movements beet juice on the amount of the glass phase and physico-mechanical properties of prototypes of expanded clay gravel. Supplementation ranged from 1% to 9%. The clay fraction of 15-20 mm with waste content up to 4,0 %, obtained when the firing temperature is 1150°C, with a bulk density of 0,29–0,31 t/m³ and a tensile compression of 0,54 to 0,68 MPa can be used for thermal insulation of the pitched roof type, and in the manufacture of lightweight concrete and light expanded clay concrete blocks. Mark the samples with the additive defecate in strength according to GOST 9757-90 corresponds P25, and with the addition of citrogypsum – P35 and P25; bulk density with two additives concrete block corresponds to grades 300 and 350. The introduction of the waste content in the composition of the charge of more than 4% leads to an increase of the melt, the slagging, accompanied by a decline in distension granules and the deterioration of the physico-chemical characteristics.

Keywords: expanded clay gravel, citrogypsum, defecation, water absorption, tensile compression, coefficient of expansion, the average density of the granules, the content of the glass rim

Одной из важнейших проблем современного промышленного производства является переработка образующихся отходов и создание малоотходных и безотходных производственных систем. Удельные объемы образования отходов на единицу продукции по сравнению с годами прошлого столетия снижаются, но остаются на высоком уровне. Шламовые материалы, образующиеся при технологическом процессе или при обезвреживании сточных вод, характеризуются значительным диапазоном и нестабильностью химического состава, высокой дисперсностью и водоудерживающей способностью, что создает значительные трудности при их утилизации. К подобным

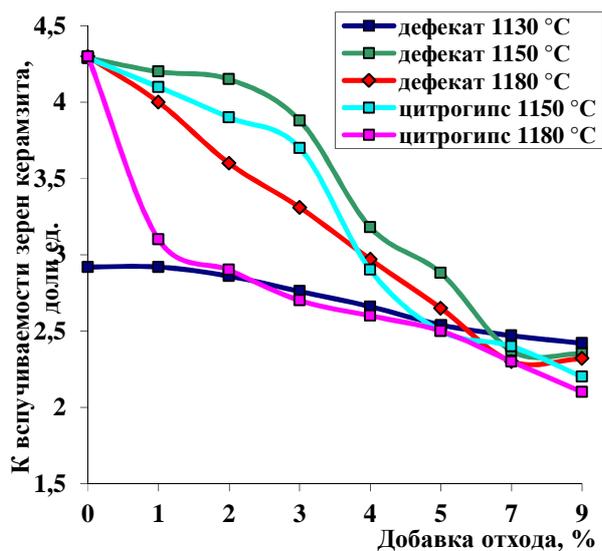
неутилизируемым отходам относятся и рассматриваемые в данной работе побочные шламовые продукты пищевой промышленности Белгородской области – цитрогипс, отход производства лимонной кислоты, и дефекаат, отход фильтрации при дефекации свекловичного сока производства сахара. Согласно химическому составу основным компонентом является СаО, содержание которого варьирует в пределах 44–56 %. В настоящее время рассматриваемые отходы практически не используются и подлежат складированию в шламохранилищах, создавая неблагоприятные условия для окружающей среды. Объемы образования цитрогипса составляют до 6 тыс. т/год, дефекаата – до 150 тыс. т/год. Основное направление использования дефекаата – это использование в сельском хозяйстве в качестве органоминерального удобрения. Однако его внесение в почву способствует развитию серой гнили сельскохозяйственных культур. Согласно литературным данным дефекаат может использоваться в качестве микронаполнителя композиционных материалов в термообработанном виде [1], как адсорбент для очистки сточных вод от тяжелых металлов, нефтепродуктов и красителей [2, 3]. Цитрогипс может успешно использоваться в производстве гипсовых вяжущих и композиционных материалов на их основе [4]. Однако разработанные технические рекомендации не решают проблему накопления отходов. В данной работе показана принципиальная возможность использования вышеуказанных отходов в производстве искусственного пористого заполнителя – керамзита.

Материалы и методы исследования. В качестве глинистого материала использовали полиминеральную глину Терновского карьера Белгородской области. Отходы – цитрогипс и дефекаат — вводили в состав сырьевой смеси в количестве от 1 до 9 %, в качестве вспучивающей добавки использовали отработанное масло – 1 масс., %. Влажность формовочной шихты – 22–24 %. Условия предварительной тепловой обработки образцов – 500°C (выдержка 20 мин). Обжиг проводили при температурах 1130 °С, 1150 °С и 1180 °С в силитовой печи с последующим охлаждением в песке. Физико-механические испытания опытных образцов керамзитового гравия проводили по ГОСТ 9758-2012 «Заполнители пористые неорганические для строительных работ. Методы испытаний».

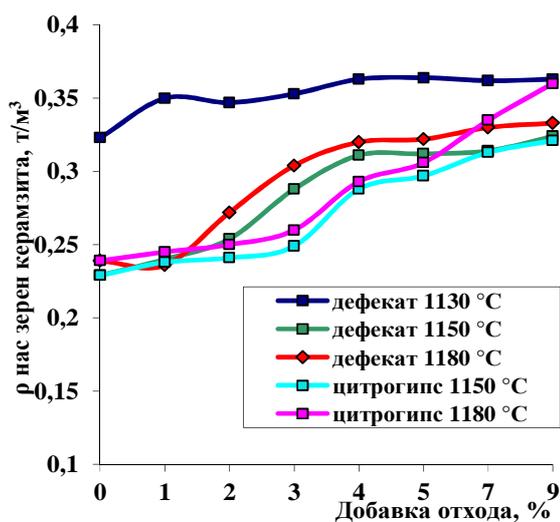
Результаты исследования и их обсуждение. Использование шламовых материалов – дефекаата и цитрогипса — в составе сырьевой смеси керамзитового гравия показали следующие результаты. Как следует из рисунка 1, температура обжига 1130°C недостаточна для вспучивания гранул при добавке дефекаата от 0 до 9%; с увеличением его количества, действующего как плавень, понижается вязкость расплава керамических масс, что способствует деформации изделий при обжиге, и изделия имеют темную оплавленную корочку. Плавни способствуют снижению температуры обжига, они образуют расплав при взаимодействии с кварцем, глинистым веществом и другими компонентами массы под

воздействием высокой температуры обжига. С повышением добавки дефектата и цитрогипса поверхность глинистых гранул размягчается, спекается, в конечном счете уплотняется и становится газонепроницаемой, находясь при этом в пиропластичном состоянии. Вспучивание материала является результатом конечного числа актов расширения микропор – «зародышей вспучивания» в результате избыточного давления газов. При этом скорость расширения таких микропор находится в прямой зависимости от вязкости пиропластического расплава. Вязкость массы является одним из важных факторов, определяющих развитие процесса вспучивания.

Как видно из кривых рисунка 1а, наилучшей вспучиваемостью обладают образцы, полученные при температуре обжига, равной 1150°С, с добавкой дефектата и цитрогипса. При указанной температуре тугоплавкий поверхностный слой препятствует слипанию гранул при обжиге, а спекание приповерхностного легкоплавкого слоя при обжиге уменьшает газовую проницаемость оболочки гранул. Газы, выделяющиеся в объеме сырцовых гранул при обжиге, не имеют выхода через плотную спеченную оболочку и сильнее вспучивают гранулу. Таким образом, одновременно создаются условия для увеличения температурного интервала вспучивания и увеличения коэффициента вспучивания гранул при обжиге. Увеличение температуры обжига до 1180°С способствует спеканию вязкости массы и формированию газонепроницаемой оболочки гранул. В результате этого образующиеся газы свободно выходят, недостаточно вспучив материал (рис. 1а), что с повышением содержания добавок до 9,0% способствует увеличению плотности зерен образующегося керамзита (рис. 1б).



а



б

Рис. 1. Влияние содержания дефектата и цитрогипса на показатель вспучиваемости керамзитового гравия (а) и насыпную плотность (б)

Образцы керамзита, полученные при температурах обжига 1130, 1150 и 1180°C при содержании двух добавок от 0 до 5,0 %, относятся к средневспучивающимся (коэффициент вспучивания от 2,5 до 4,5 единиц), а при 7,0–9,0 % – к слабовспучивающимся. Как показано на кривых, представленных на рисунке 1б, насыпная плотность керамзита при температуре обжига 1150 и 1180°C имеет сходные значения и с добавкой дефеката 2–3 % соответствует марке 300, а от 4 до 9 % — марке 350 по ГОСТ 9757-90.

Но у образцов, полученных при температуре 1150°C, возможно, создаются условия, подходящие для внезапного выделения и улавливания расплавом вспучивающегося газа, поэтому плотность снижается. Известно, что добавки, содержащие щелочные и щелочноземельные металлы, к которым относится дефекат, способствуют снижению температуры обжига. Как видно из рисунка 2а, с увеличением содержания отходов открытая пористость снижается, что объясняется остекловыванием поверхности керамзитового гравия. Интенсивное оплавление поверхности гранул приводит к формированию преимущественно закрытой пористости (величина открытой пористости при добавке дефеката 2 % составляет 39 %, при добавке 9% – 36 % в случае обжига при температуре 1150°C), что сопровождается снижением показателя водопоглощения (рис. 2б).

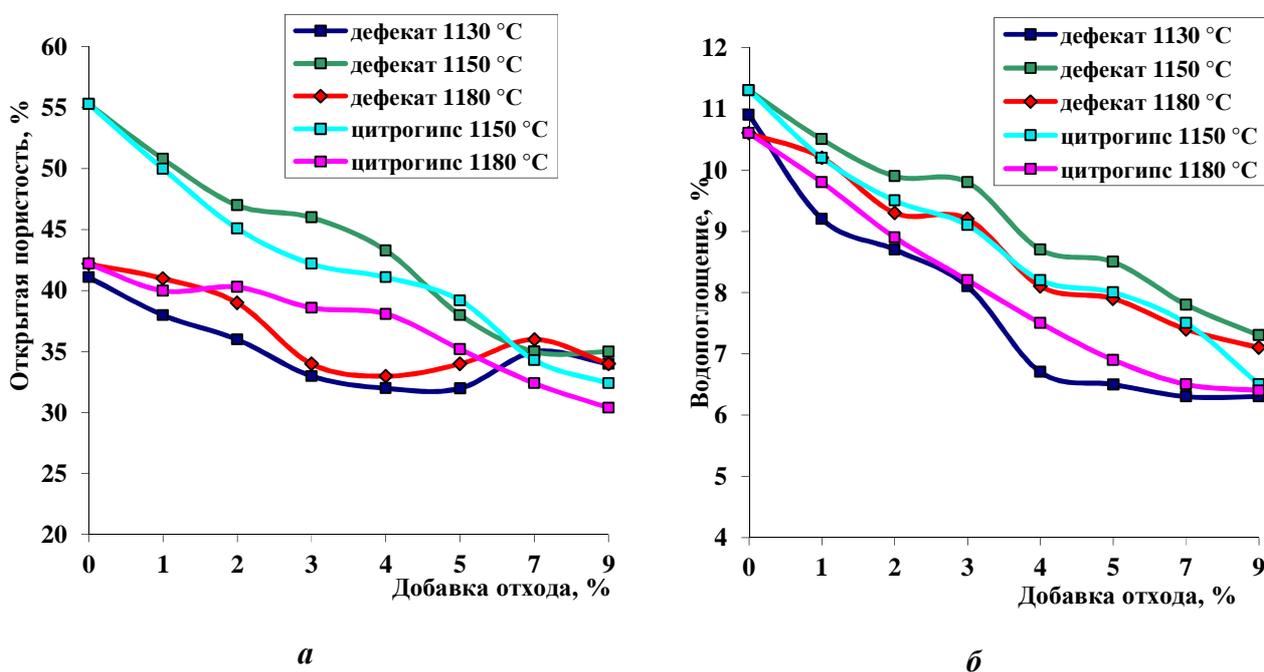


Рис. 2. Влияние содержания дефеката и цитрогипса на открытую пористость керамзитового гравия (а) и водопоглощение (б)

На рисунке 3 приведена зависимость изменения прочности образцов от добавки отходов, где отмечается ее снижение с ростом количества вводимых отходов для трех выбранных температур обжига, что коррелирует с увеличением их насыпной плотности за счет сильной поризации и образования крупных каверн во внутренней структуре.

Уменьшение прочности можно объяснить особенностями структуры полученных гранул и минералогического состава перегородок. Сульфат кальция, содержание которого в сырьевой шихте увеличивается за счет введения цитрогипса, при обжиге выступает в роли хорошей флюсующей добавки [5], что приводит к шлакованию и является основной причиной снижения прочности межпорового вещества, а следовательно, и готовых гранул.

Согласно результатам, представленным на рисунке 3, введение таких отходов, как дефекат и цитрогипс, способствует снижению прочности получаемого керамзита. При содержании дефеката в шихте от 1 до 4 % марка получаемых образцов по прочности для забранного интервала температур обжига по ГОСТ 9757-90 снижается с П35 в контроле до П25, а при количестве 5–9 % – до П15. Так, при добавке цитрогипса в количестве от 1 до 3 % при температурах обжига 1150 и 1180°C полученные образцы имеют марку П35, а при количестве 4–7 % – П25 ($T_{\text{обж}} = 1150^\circ\text{C}$). При температуре обжига 1180°C марка П25 при количестве добавки 4%, затем снижается до марки П15 при количестве цитрогипса от 5 до 9%. Снижение прочности объясняется также тем, что отходы содержат соединения кальция, которые действуют как плавни. В то же время установлена оптимальная температура обжига для двух отходов, которой является 1150°C.

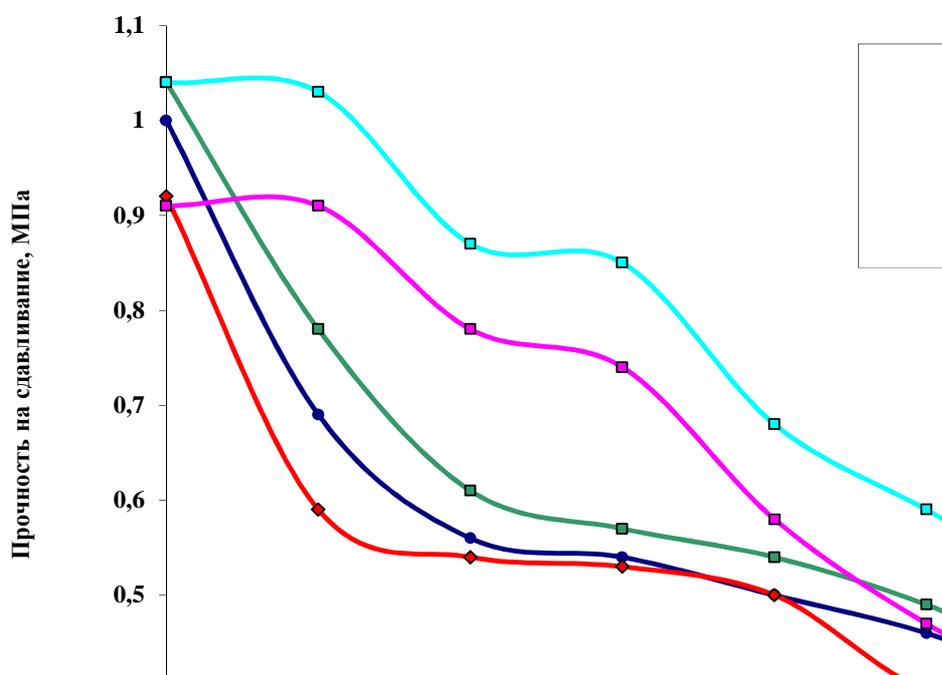


Рис. 3. Влияние содержания дефектата и цитрогипса на прочностные свойства (сдавливание в цилиндре) керамзитового гравия

На прочность пористых материалов, помимо объема и размера пор, большое влияние оказывают равномерность их распределения в грануле, фазовый состав твердой части керамзита, структура и состав стекловидной составляющей твердой фазы и т.д. На рисунке 4 представлена диаграмма, характеризующая влияние содержания дефектата и цитрогипса на

количество стеклофазы в керамзитовом гравии. Образцы керамзита, полученные при $T_{\text{обж}} = 1130^{\circ}\text{C}$ с различным содержанием дефектата, характеризуются практически одинаковым количеством стеклофазы, что объясняется недостаточной температурой для получения керамзита (низкая вспучиваемость, высокая плотность). Содержание стеклофазы при температуре обжига 1150°C и добавке отходов до 4,0 % составляет до 4,6 % для дефектата и 7,1 % – для цитрогипса. С повышением температуры обжига до 1180°C в исследуемых образцах происходит увеличение количества стеклофазы до 10,8 % и 14,5 % соответственно.

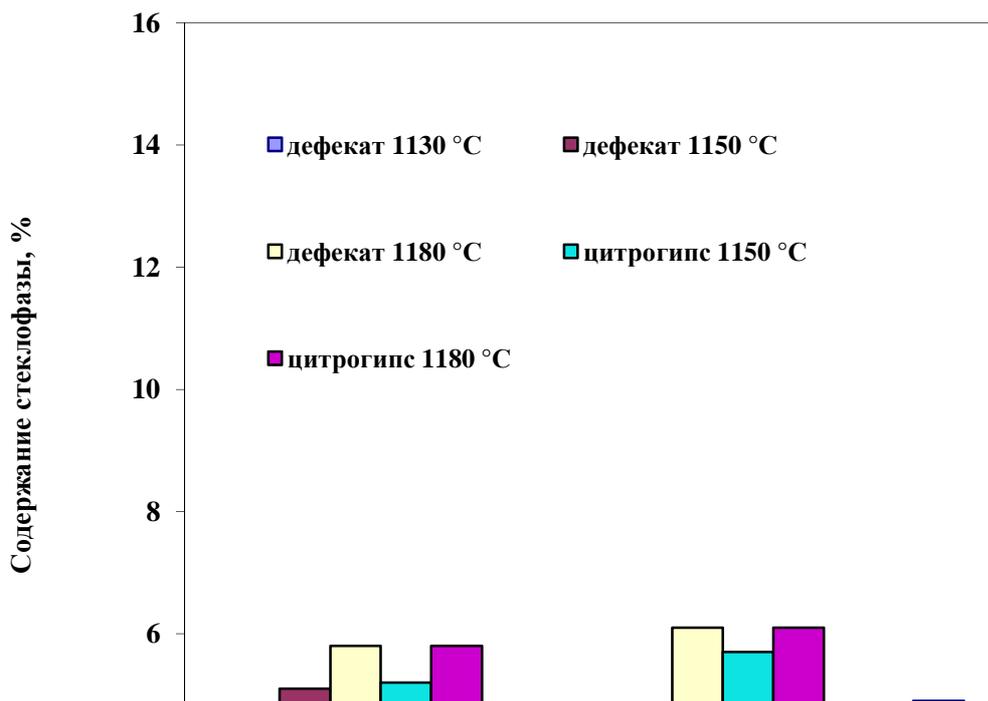


Рис. 4. Влияние содержания дефектата и цитрогипса на содержание стеклофазы в керамзитовом гравии

Микроскопические исследования показали, что в поперечном разрезе гранул с добавкой дефектата проявляется зональность (рис. 5). Во внутренней части гранулы керамзита формируется неравномерная пористая структура. Низкое содержание дефектата (1,0–3,0 %) практически не оказывает влияния на размер образующихся пор – не более 1 мм (рис. 5 б, г). При содержании отхода 4,0% происходит сочетание мелкопористой структуры с крупнопористой; преимущественный размер пор повышается до 1,5 мм (рис. 5 д). В дальнейшем при увеличении содержания дефектата внутри гранулы происходит оплавление пор, и за счет сильной поризации происходит образование каверн (рис. 5 е, з).

Результаты исследований внутренней структуры образцов керамзита с добавкой цитрогипса приведены на рисунке 6.

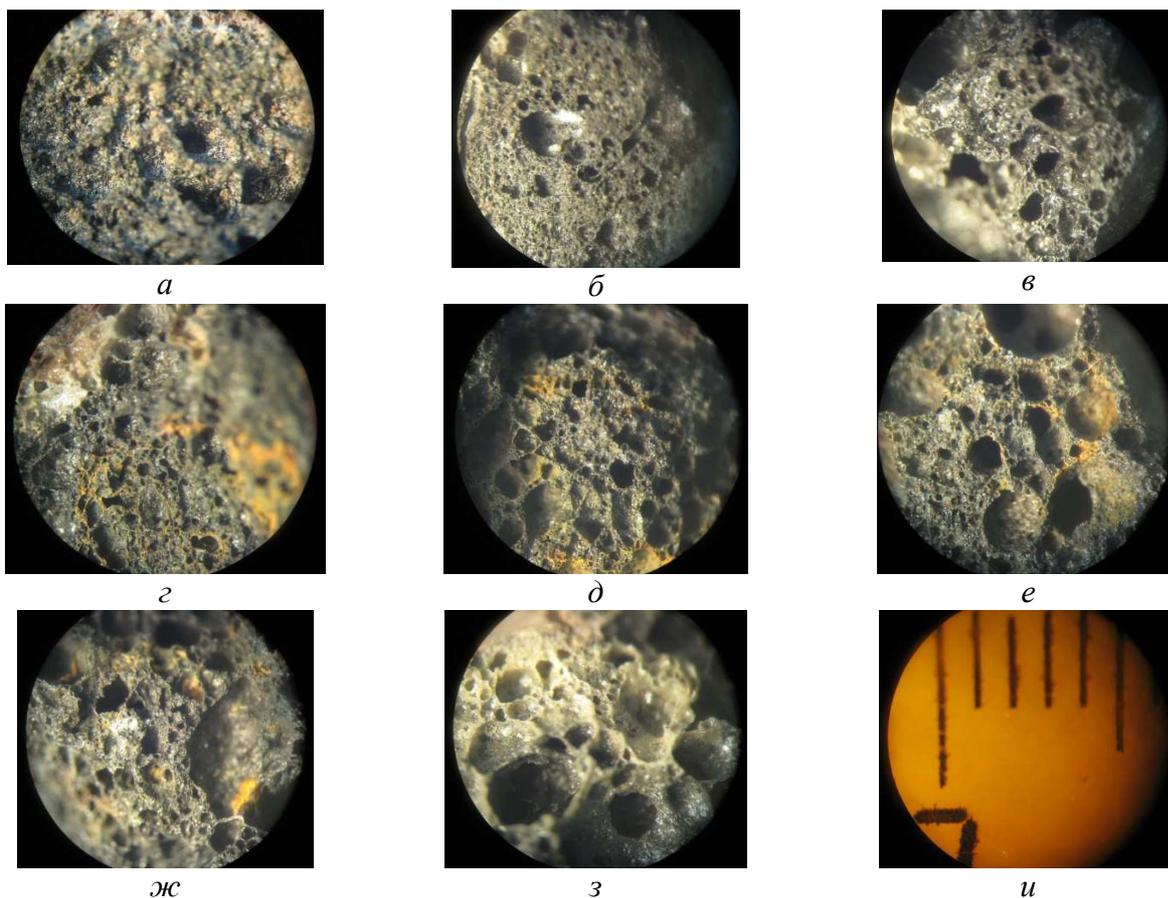
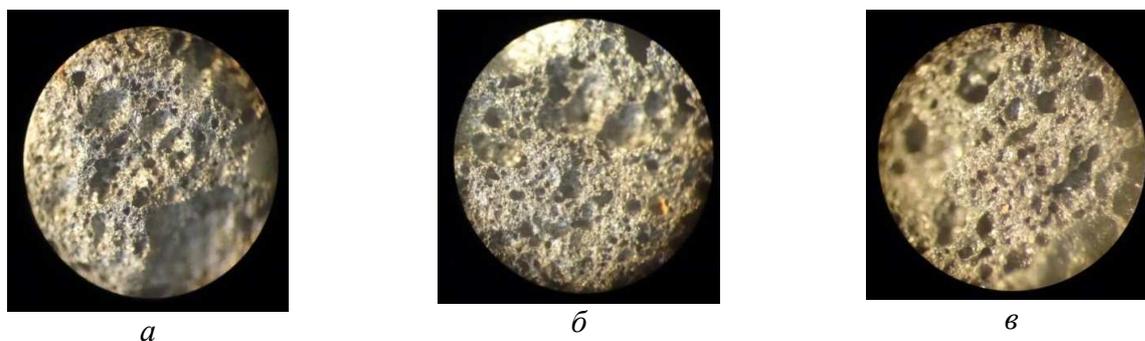


Рис. 5. Структура гранул образцов керамзита, полученных при температуре обжига 1150 °С при содержании дефеката, масс. %: а – контроль; б – 1,0; в – 2,0; г – 3,0; д – 4,0; е – 5,0; ж – 7,0; з – 9,0; и – шкала с делением 1 мм

Поры в большей степени замкнутые, межпоровые перегородки имеют мелкопористую структуру (при содержании цитрогипса 1,0–4,0 %). При введении в состав шихты цитрогипса в количестве 1,0–3,0 % происходит формирование замкнутых пор с преимущественным размером до 1 мм (рис. 6, б–г). В дальнейшем с повышением содержания цитрогипса с 4,0 до 9,0 % увеличивается размер внутренних пор с 1,5 до 2,5 мм соответственно (рис. 6, д–з), что хорошо согласуется со снижением открытой пористости готового материала и, соответственно, водопоглощения.



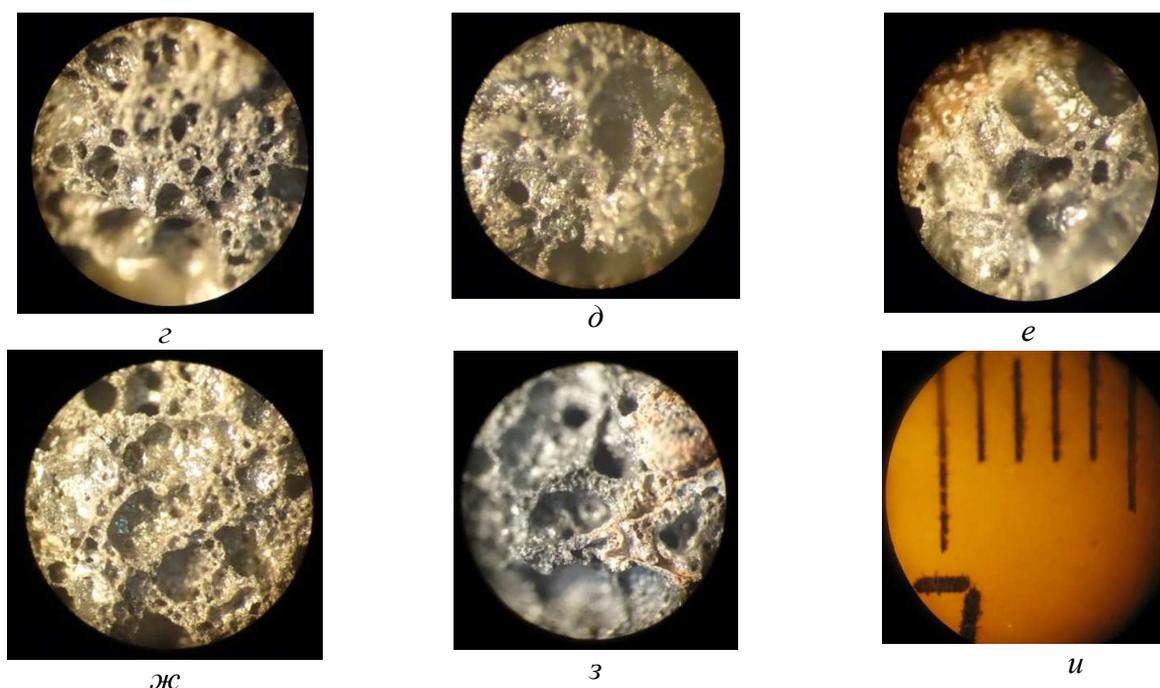


Рис. 6. Структура гранул образцов керамзита, полученных при температуре обжига 1150 °С при содержании цитрогипса, масс. %: а – контроль; б – 1,0; в – 2,0; з – 3,0; д – 4,0; е – 5,0; ж – 7,0; з – 9,0; и – шкала с делением 1 мм

Выводы. В ходе проведения исследований был выявлен характер влияния добавок дефеката и цитрогипса в количестве 1,0–9,0 % на физико-механические характеристики керамзита, а также на содержание стеклофазы. Соединения кальция (карбонаты и сульфаты) в составе шихты керамзитового гравия действуют как флюсующие добавки, и, как следствие, увеличение их содержания приводит к увеличению расплава, шлакованию (что сопровождается снижением вспучиваемости гранул), образованию крупных внутренних пор и каверн, оплавлению поверхности зерен и вызывает снижение прочности на сдвливание в цилиндре. Рекомендуемое содержание рассматриваемых отходов в керамзите – до 4,0 % при установленной оптимальной температуре обжига 1150°С. При этом получают образцы с насыпной плотностью 0,29–0,31 т/м³ и прочностью при сдвливании 0,54–0,68 МПа. Марка полученных образцов с добавкой дефеката по прочности по ГОСТ 9757-90 соответствует П25, а с добавкой цитрогипса – П35 и П25; по насыпной плотности с двумя добавками – маркам 300 и 350. Керамзитовый гравий с данными свойствами может быть использован для теплоизоляции кровли скатного типа и в качестве заполнителя в производстве сверхлегкого бетона и легких керамзитобетонных блоков.

Список литературы

1. Старостина И.В., Федорина М.Ю., Кузина Е.М. Структура композиционных материалов на

гипсовом вяжущем с использованием термоактивированного дефеката // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – №6; URL: www.science-education.ru/120-16435 (дата обращения: 03.05.2015).

2. Сапронова Ж.А., Лупандина Н.С., Свергузова С.В., Тарасова Г.И., Юрченко В.А. Очистка сточных вод от соединений тяжелых металлов: монография. – Харьков: Изд-во ХНАДУ, 2014. – 130 с.

3. Свергузова С.В., Юрченко В.А., Сапронова Ж.А. Сорбционная очистка нефтесодержащих сточных вод с помощью отходов сахарной промышленности: монография. – Харьков: Изд-во ХНАДУ, 2014. – 128 с.

4. Черныш Л.И. Влияние длительности помола на физико-механические свойства гипсового вяжущего на основе цитрогипса // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2014. – № 3. – С. 40–43.

5. Ромачандран В.С. Применение дифференциального термического анализа в химии цементов. Под ред. В.Б. Ратинова. Пер. с англ. М.: Стройиздат, 1977. – 408 с.

Рецензенты:

Павленко В.И., д.т.н., профессор, ФГБУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород.

Борисов И.Н., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой технологии цемента и композиционных материалов ФГБУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород.