

РАСШИРЕНИЕ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ТЕХНОГЕННЫХ КОРРЕКТИРУЮЩИХ ДОБАВОК В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Никифорова Э.М.¹, Еромасов Р.Г.¹, Ступко Т.В.², Симонова Н.С.¹, Васильева М.Н.¹, Астрединов Д.С.¹, Каплина Е.А.¹

¹ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия (660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79), e-mail: kmp198@inbox.ru

²ФГБОУ ВПО «Красноярский государственный аграрный университет», Красноярск, Россия (660049, г. Красноярск, пр. Мира, 90), e-mail: info@kgau.ru

Отходы промышленности, содержащие ценные минерализующие компоненты, являются большим резервом минерализаторов в силикатных системах. Полезное действие минерализаторов проявляется в интенсификации обжига керамических смесей, связанной с взаимодействием отходов, содержащих минерализующие компоненты с глинистыми минералами, уже на стадии их дегидратации и особенно активно — в процессе разрушения кристаллической решетки минералов и образования полезных кристаллических новообразований. Выявлен оптимальный фракционный состав угольной футеровки, обеспечивающий повышение эксплуатационных характеристик стеновой керамики. Минимально возможное водопоглощение (19 %) достижимо при использовании фракции футеровки –0,4+0,2 мм. Минимальное значение усадки (3,4 %) достижимо при использовании фракции угольной футеровки –1,0 +0,5 мм и –0,5 +0,4 мм в соотношении 1:2.

Ключевые слова: отходы алюминиевого производства, топливная добавка, спекание, вязкость, минерализаторы, водопоглощение

EXPANSION OF THE RAW MATERIAL BASE OF MAN-MADE CORRECTIVE ADDITIVES IN THE PRODUCTION OF CERAMIC MATERIALS

Nikiforova E.M.¹, Eromasov R.G.¹, Stupko T.V.², Simonova N.S.¹, Vasileva M.N.¹, Astredinov D.S.¹, Kaplina E.A.

¹Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia (660041, Krasnoyarsk, Svobodny Prospect, 79), e-mail: kmp198@inbox.ru

²Krasnoyarsk State Agricultural University, Krasnoyarsk, Russia (660049, Krasnoyarsk, Mira Prospect, 90), e-mail: info@kgau.ru

Industrial wastes containing valuable mineralizing components are large reserve mineralizers in silicate systems. Useful mineralizing effect appears to intensify firing ceramic mixtures related to the interaction of waste containing mineralizing component with the clay minerals at the stage of dehydration and is particularly active in the process of destruction of the crystal lattice of minerals and mineral crystal formation neoplasms. The optimal fractional composition of the coal lining to provide faster performance wall ceramics. The minimum possible water absorption (19%) achieved by using fractions lining -0.4 +0.2 mm. The minimum value of shrinkage (3.4%) is achievable by using fraction carbon lining -1.0 +0.5 +0.4 mm and -0.5 mm in a ratio of 1: 2.

Keywords: waste of aluminum production, fuel additive, sintering, viscosity, mineralizers, water absorption

В России отходы алюминиевого производства составляют около 20 % от всех техногенных отходов, образующихся при производстве цветных металлов в стране. При электролитическим получении алюминия основными отходами производства являются шламы газоочистки, пыль электрофильтров, хвосты флотации угольной пены, сбрасываемые растворы регенерации вторичного криолита, смывные воды зумпфов, образующие смешанные отходы шламового поля, а также угольная и шамотная отработанные футеровки электролизеров [4]. Земли, расположенные вблизи крупных промышленных предприятий по производству алюминия, испытывают мощное техногенное загрязнение [8]. Размещение хранилищ многотоннажных отходов производства алюминия в черте крупных городов

Сибирского региона (Красноярска, Братска, Иркутска, Саяногорска и др.) создает серьезную угрозу населению и природным ресурсам. Так, в частности, отработанная футеровка классифицируется как опасный техногенный продукт. Однако существует ряд способов регенерации полезных составляющих, но в некоторых случаях ценность отработанной футеровки и экономика этих способов в целом считаются сомнительными. Так, известны технологии переработки отработанной угольной футеровки алюминиевых электролизеров, которая в заметном количестве содержит ядовитый цианид натрия, заключающиеся в ее размоле и переработке с добавкой реагента — соли железа, которую вводят в процесс размола в количестве 0,05–0,25 молей на каждый моль свободного цианида [10]. Данная технология обеспечивает исключение токсичных и коррозионно-активных реагентов и совмещение передела обезвреживания с другими операциями переработки футеровки, однако характеризуется необходимостью осуществления многочисленных и дорогостоящих операций. Поэтому, как правило, на большинстве алюминиевых производств техногенный материал отправляется в отвалы [2, 3]. В то же время предотвращение выщелачивания неблагоприятных для окружающей среды веществ из отработанной футеровки требует дорогостоящих, тщательно сооруженных и обслуживаемых могильников [2, 3].

По этим причинам переработка отходов отработанной футеровки представляет собой актуальную задачу в связи с необходимостью сохранения и использования ценных составляющих — фтористых солей и углерода, а также в связи с необходимостью решения экологических проблем.

Использование отработанной угольной футеровки идет в различных направлениях. Так, перспективным считается рециклинг отработанной футеровки в анодную массу. Введение 5–10% отработанной футеровки в анодную массу практически не ухудшает основных технологических свойств анода. Кроме того, некоторое снижение перенапряжения и повышение электропроводимости приводит к незначительному снижению напряжения на электролизере [2, 3].

Представляется перспективной комплексная переработка отработанной угольной футеровки, содержащей в основном углерод, пропитанный фтористыми соединениями алюминия и натрия. Угольную футеровку вводят в измельченном виде в качестве компонента в количестве 3–18 мас.% в глиноземсодуизвестняксодержащую шихту (пульпу) глиноземного производства. При этом известняк дозируют в шихту на образование $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, CaF_2 , $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Щелочь дозируют в шихту из условия обеспечения молекулярного соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 0,9\text{--}1,1$ [10]. Оставшийся после гидрохимической обработки твердый остаток — шлам — в зависимости от состава направляют на производство цемента, силикатного кирпича, дорожное строительство.

Отходы промышленности, содержащие ценные минерализующие компоненты, являются большим резервом минерализаторов в силикатных системах. Введение в состав сырьевой смеси добавок, ускоряющих процессы образования минералов цементного клинкера, следует считать весьма эффективным технологическим приемом повышения производительности цементно-обжиговых печей. Полезное действие минерализаторов проявляется также в интенсификации обжига цементных и керамических смесей. Общее минерализующее действие фторсодержащих минералов определяется снижением температуры появления первичной жидкой фазы и образованием некоторого количества CaO и SiO_2 в активной форме за счет побочных реакций гидролиза, например CaF_2 и SiF_4 [9].

Методика исследований

Минералогический состав сырьевых материалов и спеченных масс определен на основе данных рентгеноструктурного анализа, проведенного на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD-6000. Термографический анализ выполнен на дериватографе фирмы «Netzch». Микроструктура отходов и спеченных керамических масс исследована на микроскопах МБС и Axio observer. A1m. Оптимизация технологических параметров получения керамических стеновых материалов осуществлена с применением симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента по плану Шеффе.

Обсуждение результатов

Объектом исследований является отработанная угольная футеровка электролизеров. Угольная футеровка применяется для защиты электролизеров от возможных физических и механических повреждений [2, 3, 8, 10]. Состоит угольная футеровка преимущественно из антрацита, отличающегося высокими характеристиками пористости и электропроводности, что является главным требованием, предъявляемым к футеровке электролизных ванн. В целом футеровка позволяет исключить образование коррозии, предотвратить повреждение оборудования и выход его из строя, что в значительной степени продлевает его срок службы. Отработанная угольная футеровка – отход производства алюминия, образующийся при капитальном ремонте электролизеров. После дробления и грохочения крупные куски отработанной угольной футеровки возможно утилизировать в металлургическом производстве, а просыпь от дробления (менее 5 мм) не находит применения и вывозится в отвал. Преимущественный размер частиц просыпи (более 90 %) – до 1,25 мм. Микрофотография исследованных фракций угольной футеровки после одностадийного дробления представлена на рисунке 1.

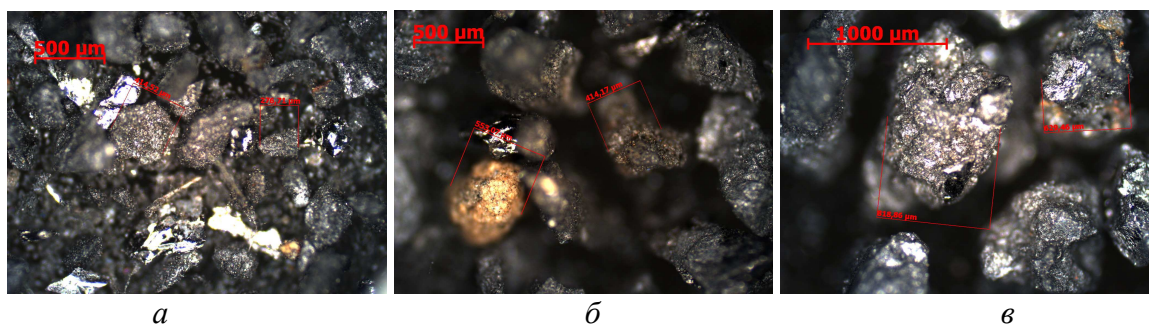


Рис. 1. Микрофотографии угольной футеровки: а — фр.-0,4+0,2мм; б — фр.-0,5+0,4мм; в — фр.-1+0,5мм

Химический состав отработанной угольной футеровки соответствует (масс.%): SiO_2 — 22,40; Al_2O_3 — 15,01; Fe_2O_3 — 2,05; CaO — 2,60; MgO — 1,58; F^- — до 15; Na^+ — до 15; C — до 67 [6, 7]. Отработанная угольная футеровка алюминиевых электролизеров (углеродные блоки, выломы, пропитанные фтористыми соединениями алюминия и натрия, спекшиеся с небольшим количеством шамотного кирпича) содержит в основном более 30 масс.% углерода, фториды алюминия и натрия, криолит, ряд примесей, в том числе цианиды (~0,1-0,3%) [2, 8].

Анализ химического состава отходов свидетельствует о перспективности утилизации отработанной угольной футеровки электролизеров в качестве топливной и минерализующей добавки в технологии производства керамического кирпича [6, 7].

Исследование технологических параметров производства керамического кирпича с применением отработанной угольной футеровки электролизеров проведено по отношению к заводской шихте, используемой предприятием «Сибирский элемент» (г. Красноярск) и нуждающейся в улучшении и направленном регулировании свойств основного глинистого сырья — суглинка Кубековского месторождения, в черепке изделий из которого ограничено формирование технологически полезных новообразований, придающих материалу высокие прочностные и эксплуатационные свойства [8, 10]. Выбор угольной футеровки в качестве компонента керамической шихты базировался на содержании в ней основных минерализующих составляющих -NaF и Na_3AlF_6 , обладающих низкой вязкостью и высокой удельной растекаемостью в температурном интервале обжига керамических стеновых материалов и приводящих к образованию высокореакционной жидкой фазы.

Для оптимизации технологических параметров получения керамического кирпича с использованием в качестве корректирующей добавки отработанной угольной футеровки электролизеров реализован симплекс-решетчатый план [5]. Использование углеродной отработанной футеровки электролизеров в качестве структурирующей добавки требовало решения вопроса оптимизации фракционного состава отхода с целью достижения наиболее

плотной упаковки керамической смеси. В качестве параметров оптимизации выбраны размеры фракций угольной футеровки: x_1 -фр.-1+0,5 мм; x_2 -фр.-0,5+0,4мм; x_3 -фр.-0,4+0,2мм.

На фиксированном уровне поддерживались следующие технологические параметры: размер частиц глины – менее 1 мм; формовочная влажность – 23%; состав шихты (масс.%): глина канатская – 15, футеровка угольная – 15, суглинок кубековский – 70; давление формования – 0,9 МПа Результаты экспериментов приведены на рисунке 2.

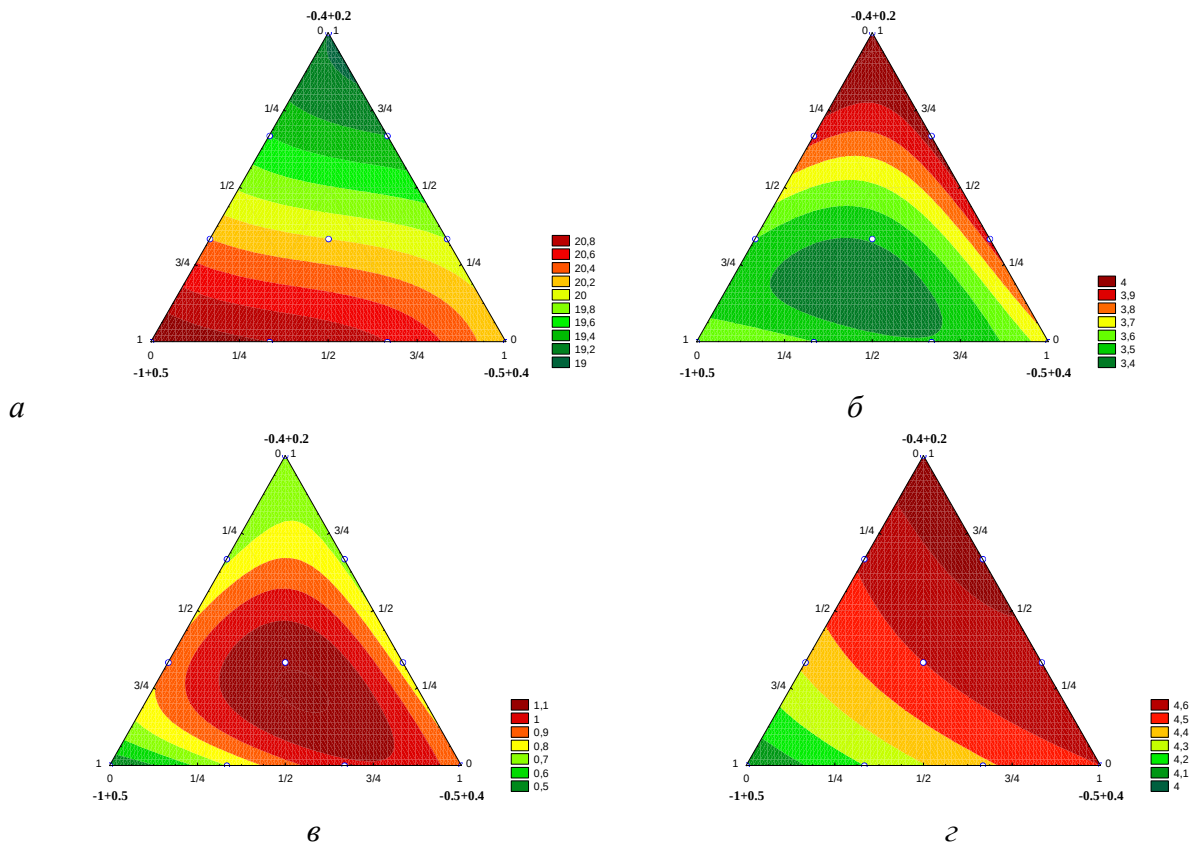


Рис. 2. Проекция линии равных водопоглощения (а), воздушной усадки (б), огневой усадки (в) и общей усадки (г) на трёхкомпонентный симплекс

Уравнения регрессии, показывающее закономерности изменения водопоглощения (а), воздушной усадки (б), огневой усадки (в) и общей усадки (г) приведены ниже.

$$a) W, \% = 21 \cdot x + 20 \cdot y + 19 \cdot z + 0,9 \cdot x \cdot y - 0,9 \cdot x \cdot z - 14 \cdot y \cdot z - 0,9 \cdot x \cdot y \cdot (x - y) + 0,9 \cdot x \cdot z \cdot (x - z) + 1,8 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) - 2,0923E-13 \cdot x \cdot y \cdot z$$

$$б) l_{\text{возд}}, \% = 3,59 \cdot x + 3,67 \cdot y + 4 \cdot z - 0,7875 \cdot x \cdot y - 0,5625 \cdot x \cdot z + 0,27 \cdot y \cdot z + 0,7875 \cdot x \cdot y \cdot (x - y) - 1,3725 \cdot x \cdot z \cdot (x - z) - 15 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) - 6,03 \cdot x \cdot y \cdot z$$

$$в) l_{\text{огн}}, \% = 0,41 \cdot x + 0,83 \cdot y + 0,66 \cdot z + 0,9675 \cdot x \cdot y + 0,9675 \cdot x \cdot z - 0,18 \cdot y \cdot z - 0,8775 \cdot x \cdot y \cdot (x - y) + 1,5075 \cdot x \cdot z \cdot (x - z) + 0,09 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) + 7,065 \cdot x \cdot y \cdot z$$

$$г) l_{\text{общ}}, \% = 4 \cdot x + 4,5 \cdot y + 4,66 \cdot z + 0,18 \cdot x \cdot y + 0,405 \cdot x \cdot z + 0,09 \cdot y \cdot z - 0,09 \cdot x \cdot y \cdot (x - y) + 0,135 \cdot x \cdot z \cdot (x - z) + 0,09 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) + 1,035 \cdot x \cdot y \cdot z$$

Анализ данных, представленных на рисунке 2, свидетельствует об интенсификации процесса спекания с вводом в состав керамических масс отработанной угольной футеровки электролизеров оптимального фракционного состава. Улучшение эксплуатационных характеристик керамического кирпича связано с введением с футеровкой комплекса низковязких минерализующих добавок, обеспечивающих образование жидкой фазы с низкой динамической вязкостью и высокой удельной растекаемостью в интервале обжига керамического кирпича. Образование подвижного высокорекреационного расплава при 850–950°C обеспечивает в период начала интенсивного спекания охват большого количества продуктов дегидратации глины, кварца и других акцессорных минералов. Эффект интенсификации спекания керамических масс связан также с наличием в составе футеровки графитизированного углерода в значительных количествах (50–70 %). В связи с этим отработанная угольная футеровка является эффективной топливосодержащей добавкой, обеспечивающей равномерный процесс спекания по толщине изделия.

Заключение

Проведенные экспериментальные исследования доказали целесообразность использования угольной футеровки электролизеров в качестве отошающей и топливной добавки. Количество вводимой отработанной угольной футеровки электролизеров в заводскую шихту соответствует 15 масс.%. Минимально возможное водопоглощение (19%) достижимо при использовании фракции футеровки $-0,4+0,2$ мм. Минимальная усадка достижима в весьма широких пределах. Минимальное значение 3,4% достижимо при использовании фракции футеровки $-1,0+0,5$ мм – 33% и $-0,5+0,4$ мм – 67%. Минимальная усадка наблюдается у керамических масс с использованием угольной футеровки крупной фракции $-1,0+0,5$ мм.

Список литературы

1. Барановский В.В., Барановский А.В., Ланкин В.П., Кононов М.П., Липинский Л.П., Богомоллов А.Н., Тесля В.Г. Способ переработки отработанной угольной футеровки алюминиевых электролизеров // Патент РФ № 2199488. 2003. Бюл. № 12.
2. Безруков В.А., Борисоглебский Ю.В., Ветюков М.М. Физико-химические свойства образцов обожженной анодной массы, изготавливаемой с добавками отработанной футеровки алюминиевых электролизеров // Цветные металлы. – 1996. – № 11. – С. 34–37.
3. Борисоглебский Ю.В., Безруков В.А., Ветюков М.М. Влияние добавок отработанной футеровки алюминиевых электролизеров в анодную массу на расход анода // Цветные металлы. – 1996. – № 8. – С. 37–39.

4. Еромасов Р.Г., Никифорова Э.М., Спектор Ю.Е. Утилизация отходов алюминиевого производства в керамической промышленности // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. – 2012. – Т. 5. – № 4. – С. 442–453.
5. Кравцова Е. Д. Статистическая обработка и планирование инженерных экспериментов / Э. М. Никифорова, Е. Д. Кравцова. – Красноярск: СФУ ИЦМиЗ, 2007. – 163 с.
6. Лохова Н.А., Макарова И.А., Патраманская С.В. Сырьевая смесь для изготовления стеновых керамических изделий // Патент РФ № 2167125. 1999. Бюл. № 28.
7. Лохова Н.А., Бородин Э.Г., Тарновская А.С. Технологические аспекты изготовления керамического стенового материала из кремнеземистых отходов с добавками – регуляторами структуры // Системы. Методы. Технологии. – 2011. – № 12. С. 117–121.
8. Немчинова Н.В., Минеева Т.С., Никаноров А.В. Проблемы экологической безопасности алюминиевого и кремниевого производств // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 3; URL: www.science-education.ru/109-9611 (дата обращения: 09.04.2015).
9. Никифорова Э. М. Минерализаторы в керамической промышленности / Э. М. Никифорова. – Красноярск: СФУ ГУЦМиЗ. 2004. – 108 с.
10. Утков В.А., Битнер А.А., Петров С.И., Нечаев Г.П., Цымбалов С.Д., Полозов А.Н., Тесля В.Г. Способ обезвреживания отработанной цианидсодержащей угольной футеровки алюминиевых электролизеров // Патент России № 2157418. 1997. Бюл. № 12.

Рецензенты:

Фабинский П.В., д.х.н., доцент, и.о. заведующего кафедрой неорганической химии ГОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет», Красноярск;

Кузнецов П.Н., д.х.м., профессор, ведущий сотрудник Института химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск.