

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДА МОКРОЙ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМЗИТА

Василенко Т.А., Федорченко О.Г.

ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород, Российская Федерация
Land-VNA@intbel.ru

The special urgency is got now by application in manufacture of ceramic materials of technogenic raw materials, as the building industry capable to process millions tons of mineral raw materials, including a waste of the mountain-concentrating industry. Researches have shown, that introduction in structure mixture for reception clay to 11 % of a withdrawal enrichment of iron ore allows to receive samples with physicomechanical the properties, meeting requirements of standards.

Введение

При производстве керамзита с глинистым сырьем используют различные добавочные материалы из отходов производства, такие как повышающие или не ухудшающие по сравнению с контрольными образцами физико-механические показатели: вспучиваемость гранул (нефтяной кек, гальваношламы); улучшающие условия обжига (золы текущего выхода ТЭС); прочность на сдавливание и др. [1–3]. В статье рассмотрено использование отхода мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов в производстве керамзита (далее – ОММС) ОАО «Лебединский ГОК» (г. Губкин Белгородской области). Накопление данного отхода добычи и переработки природного минерального железосодержащего сырья приводит к ухудшению экологической обстановки в регионе. Одним из аспектов решения этой проблемы является применение данного техногенного сырья в керамических материалах, накопление которых достигает 18,5 млн. м³/год.

Основная часть

Гранулы готовили на основе полиминеральной сильнозапесоченной умеренно-пластичной глины Терновского месторождения Белгородской области, которая используется на одном из предприятий г. Белгорода в производстве керамзитового гравия. Глина данного месторождения характеризуется тем, что содержит, %: 67,47 SiO₂; 12,91 Al₂O₃; 5,48 Fe₂O₃; 1,44 MgO, оставшаяся часть – оксиды кальция, титана, калия, натрия, серы и др. ОММС железистых кварцитов представляют собой пылящий материал темно-серого цвета, имеют плотность 1,4–1,68 т/м³, влажность от 4 до 22 %, средневзвешенный диаметр – 0,19 мм, состав которых указан в табл. 1.

Таблица 1 - Химический состав ОММС, масс. %

Fe общ	Fe магн	TiO ₂	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	P	K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂	п.п.п
10,13	1,29	0,175	6,58	69,30	2,16	3,16	4,94	0,17	0,14	0,5	0,87	3,6	4,13

Рентгенофазовый анализ ОММС железистых кварцитов показал, что в его состав входят следующие минералы (рис. 1): пирит FeS_2 d (Å) = 3,27; 2,94; хлориты $(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg,Fe})_3(\text{OH})_6$ d (Å) = 13,57; 7,79; 7,72; кварц SiO_2 d (Å) = 15,23; 3,35; 2,21; 2,03; 1,85; тальк $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ d (Å) = 11,26; 6,75; 5,18; 4,55; 3,46; 3,27; 2,94; 2,89; 2,55; 2,24; 2,18; 1,89; 1,77; магнетит $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ d (Å) = 4,27; 2,53; гематит Fe_2O_3 d (Å) = 12,9; 9,45; 8,38; 8,07; 6,3; 4,04; 2,1; 1,82; 1,67 карбонаты CO_3 d (Å) = 7,19; 3,9; 3,8; 2,5014; 2,4075; 1,8733; 1,84; биотит $\text{K}(\text{Mg, Fe})_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}][\text{OH, F}]_2$ d (Å) = 6,44; 3,61; 1,98; гетит $\text{FeO}(\text{OH})$ d (Å) = 6,17; 5,94; 4,15; 2,02; 1,66; ильменит FeTiO_3 d (Å) = 3,7; 2,71; 2,13; двухкальцевый феррит $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ d (Å) = 7,56; 2,46; 2,37; 1,9997; 1,9065; доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ d (Å) = 3,52; 3,11; 3,06; апатит $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F, Cl, OH})$ d (Å) = 2,4075; 1,8733.

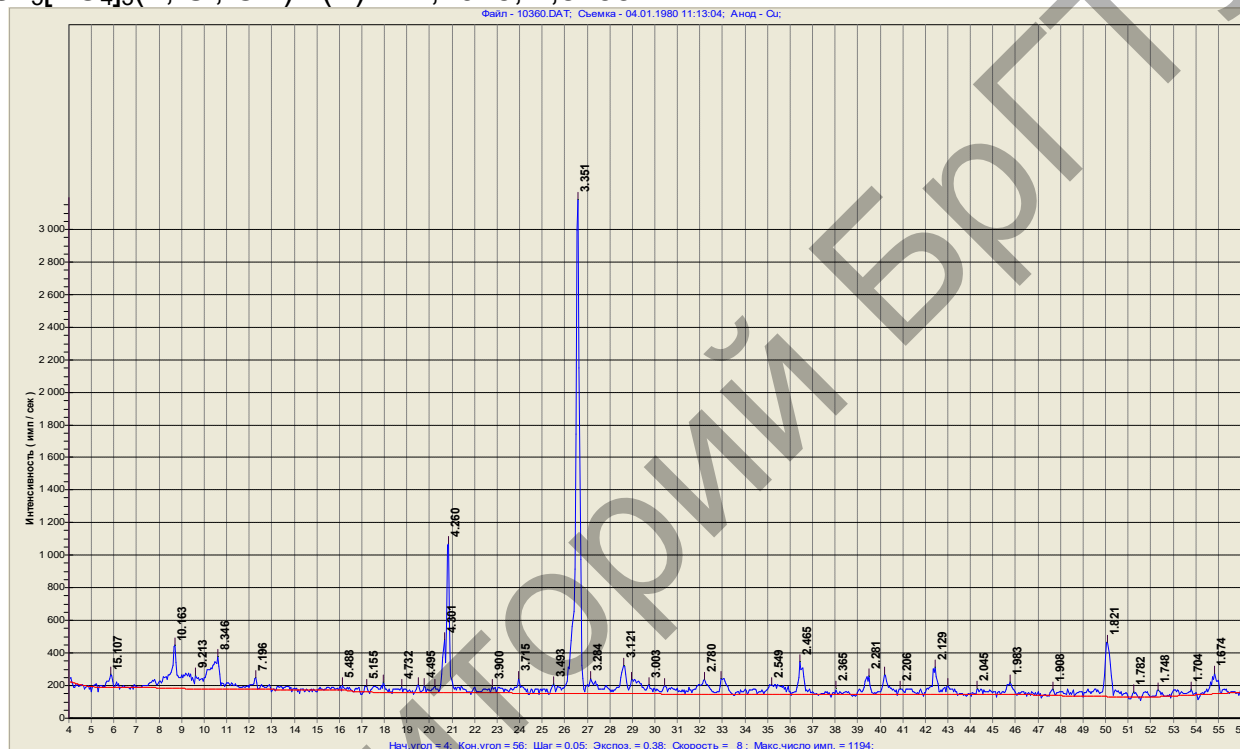


Рисунок 1 - Рентгенограмма ОММС железистых кварцитов

В работе использовали фракцию ОММС с размером частиц менее 0,63 мм, а глин – с размером 1,00 мм. Фракционный состав исследовался ситовым анализом и на приборе по определению измерения распределения весовой доли частиц (лазерный анализатор частиц «Микросайзер»). Фракционный состав глин и шлама фракции размером менее 600 мкм, полученный с использованием прибора «Микросайзер» приведен в табл. 2, фракционный состав ситовым методом глины и ОММС железистых кварцитов приведен в табл. 3.

Таблица 2 - Фракционный состав глины и ОММС, определенный с помощью лазерного анализатора частиц «Микросайзер»

D, мкм	0,20–0,80	0,81–2,69	2,70–8,96	8,97–29,7	29,8–66,3	66,4–221	222–600
Терновская глина							
P, %	1,9	15,1	32,9	26,3	10,3	12,5	1,0
Отход ММС железистых кварцитов							
P, %	0,7	2,9	2,6	9,3	18,4	59	7,1

Таблица 3 - Фракционный состав Терновской глины и ОММС железистых кварцитов ситовым методом

Материал	Размер агрегатов, мм, и их содержание, % от массы воздушно-сухой глины и ОММС железистых кварцитов							
	>1	1,0–0,25	0,25–0,2	0,2–0,14	0,1–0,14	0,08–0,1	0,063–0,08	≤0,063
Глина	75,3	20	1,1	1,05	1,6	0,4	0,3	0,25
ОММС	6,6	26,8	8,3	24,5	15,4	12,3	7,65	5,15

Образцы с добавкой ОММС от 5 до 15% формовались с использованием формовочного стакана с влажностью сырьевой смеси 22%. Также в качестве вспучивающего агента использовали отработанное промышленное масло, в т.ч. и в контроле в количестве 1%. Керамзит получали по пластичному способу, обжиг проводился в два этапа по методу С.П. Онацкого, в т.ч. тепловая обработка гранул при 500 °С в течении 20 минут. Образцы подвергались термической обработке в силитовом шкафу при трех заданных температурах, результаты испытаний приведены на рис. 2–3. На рис. 2 представлена зависимость изменения показателя вспучиваемости керамзита от добавки ОММС.

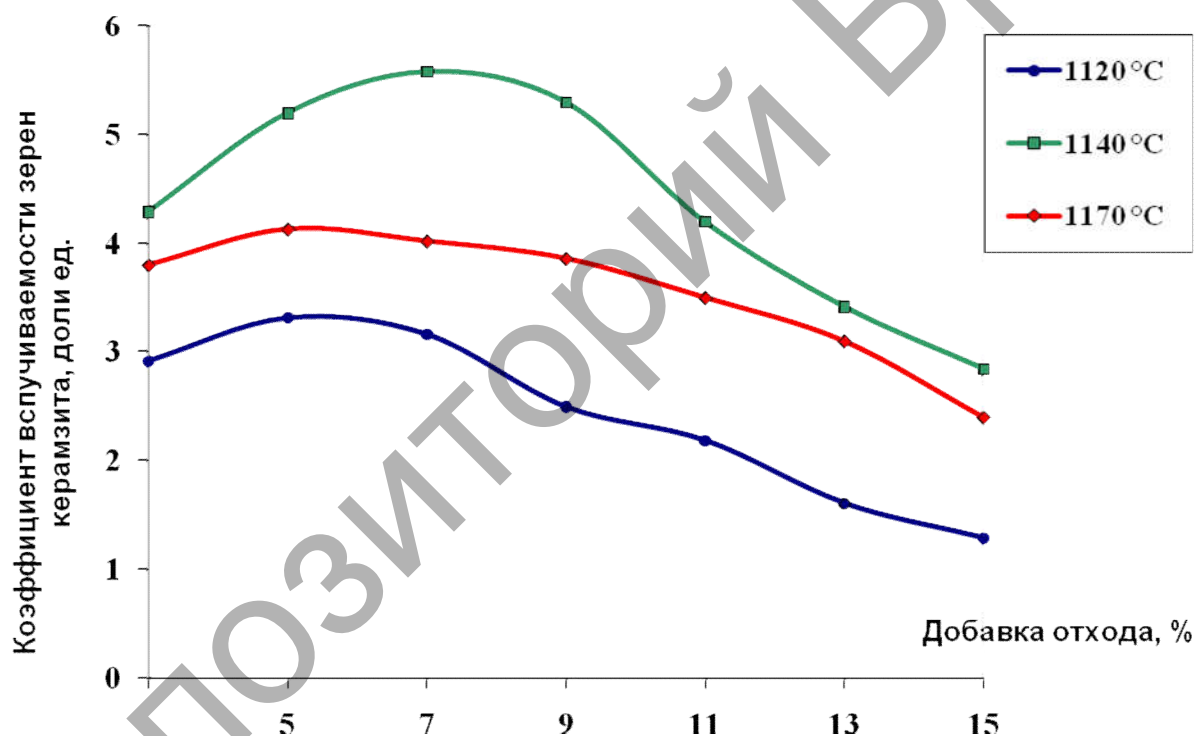


Рисунок 2 - Влияние количества добавки ОММС железистых кварцитов на показатель вспучиваемости керамзитового гравия

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. Известно, что такие неорганические твердые добавки как: железные руды, пиритные огарки, металлургические шлаки, повышают вспучиваемость гранул керамзита при обжиге.

Как видно из кривых, слабой вспучиваемостью обладают образцы, которые были получены при температуре 1120 °С (добавка ОММС от 11 до 15%), хорошей – 1140 °С (добавка ОММС от 5 до 9%), после чего с увеличением вводимого отхода фиксируется средняя вспучиваемость; образцы, полученные при температуре обжига 1170 °С характеризуются средней вспучиваемостью, как и керамзит, полученный при температуре обжига 1120 °С (добавка ОММС от 5 до 9%).

При температуре обжига 1140°С тугоплавкий поверхностный слой препятствует слипанию гранул при обжиге, а спекание приповерхностного легкоплавкого слоя уменьшает газовую проницаемость оболочки сырцовых 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 сырцовых гранул при обжиге. При температуре обжига 1120 и 1170 °С газы образуются недостаточно или выходят свободно соответственно, не достаточно вспучив материал.

Как видно из кривых, с увеличением вводимой добавки ОММС возрастает средняя плотность зерен керамзита (рис. 3). Это связано с тем, что оксид железа в составе шихты выступает как плавень. ОММС железистых кварцитов характеризуются содержанием оксида железа в пересчете на Fe_2O_3 до 14 %, что количественно установлено на рентгенофлуоресцентном спектрометре *ScientificARL 9900 WorkStation* со встроенной системой дифракции.

В небольших количествах он способствует увеличению количества жидкой фазы. При этом вязкость системы уменьшается, что положительно влияет на вспучиваемость гранул (в дальнейшем снижение вязкости системы с ростом вводимой добавки приводит к тому, что резервы газообразования исчерпываются раньше, чем глина переходит в пропластическое состояние). При температуре обжига 1170°С гранулы разогреваются сильнее, при этом происходит их оплавление и слипание.

Наименьшая плотность у образцов, полученных при температуре 1140°С. При данной температуре создаются условия, подходящие для внезапного выделения и улавливания расплавом вспучивающегося газа.

Также в целом отмечается тенденция к уменьшению прочности на сдвливание в цилиндре и пористости, что подтверждается результатами водопоглощения с увеличением добавки отхода в образцах.

Прочность образцов снижается с ростом добавки ОММС при трех выбранных температурах его получения (1120, 1140 и 1170 °С), что коррелирует с сильной поризацией и образованием крупных каверн. Снижение прочности объясняется также тем, что ОММС на 67,23 % состоит из оксида кремния, который действует как отошитель. Данное можно объяснить остекловыванием поверхности керамзитового гравия с увеличением добавки ОММС, что подтверждено фотографиями экспериментальных образцов. Интенсивное оплавление поверхности гранул приводит к формированию преимущественно закрытой пористости (величина открытой пористости при добавке отхода 9 % составляет 33,6 %, при добавке 15% – 24,2 % в случае обжига при температуре 1140 °С), что сопровождается снижением показателя водопоглощения.

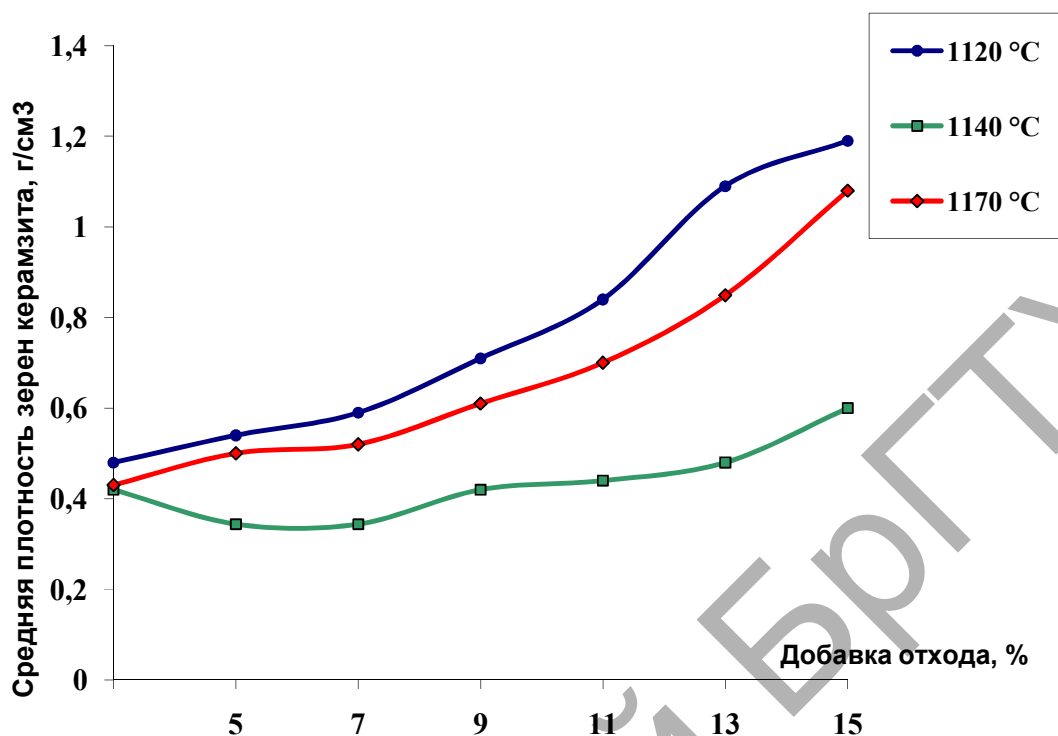


Рисунок 3 - Влияние содержания ОММС железистых кварцитов на среднюю плотность керамзитового гравия

Рекомендуемое количество вводимого ОММС железистых кварцитов в шихту – до 11% включительно (температура обжига 1140 °C). При этом марка керамзита при вышеуказанных условиях по ГОСТ 9757-90 составит: по прочности на сдвигание – П 35 (для контрольного образца – П 75), по насыпной плотности – 250 (для контроля аналогично).

При снижении насыпной плотности керамзита важно обеспечить необходимую прочность, т.к. увеличение размеров пор обуславливает резкое снижение прочности гранул, поскольку при этом не только уменьшается толщина стенок пор, но и усиливается концентрация напряжений. На прочность хрупких 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.

Детальное изучение пористой структуры приведено на бинокулярном микроскопе. В поперечном разрезе гранул, полученных при 1140°C проявляется зональность. Во внутренней части гранулы керамзита формируется неравномерная пористая структура с размерами пор: 0,2–0,7 мм (контроль); 0,2–1,0 мм (5 % добавка ОММС); 0,2–1,1 мм (7 % отхода); 0,2–1,8 мм (9 % отхода); 0,2–1,5 мм (11 % отхода), в дальнейшем при увеличении добавки отхода ММС внутри гранулы происходит оплавление пор и за счет сильной поризации происходит образование каверн: 0,4–1,7 мм (13 % отхода); 0,2–1,9 мм (15 % отхода). Поры в большей степени замкнутые, межпоровые перегородки имеют мелкопористую структуру, что хорошо согласуется со снижением величины открытой пористости готового материала и, соответственно, водопоглощения по мере увеличения содержания отхода в составе сырьевой шихты.

Для оценки токсичности полученных образцов строительных композитов исследовали на грибостойкость и непосредственно сам отход железистых кварцитов на фунгицидность с использованием гриба *Aspergillusniger*. Сущность метода их определения для отхода в чистом виде и полученных образцов заключается в выявлении характера роста грибов на поверхности материала и наличия или отсутствия ингибиторной зоны. Результаты представлены в табл. 4. Интенсивность разведения гриба на поверхности и оценка вышеуказанных свойств данных материалов определяли по методике, изложенной в [4]. Из рис. 4 видно, что данный отход не обладает фунгицидными свойствами, и полученный с его добавлением керамзитнефунгистатичен, следовательно, хранение и использование на его основе строительного материала не навредит окружающей среде.

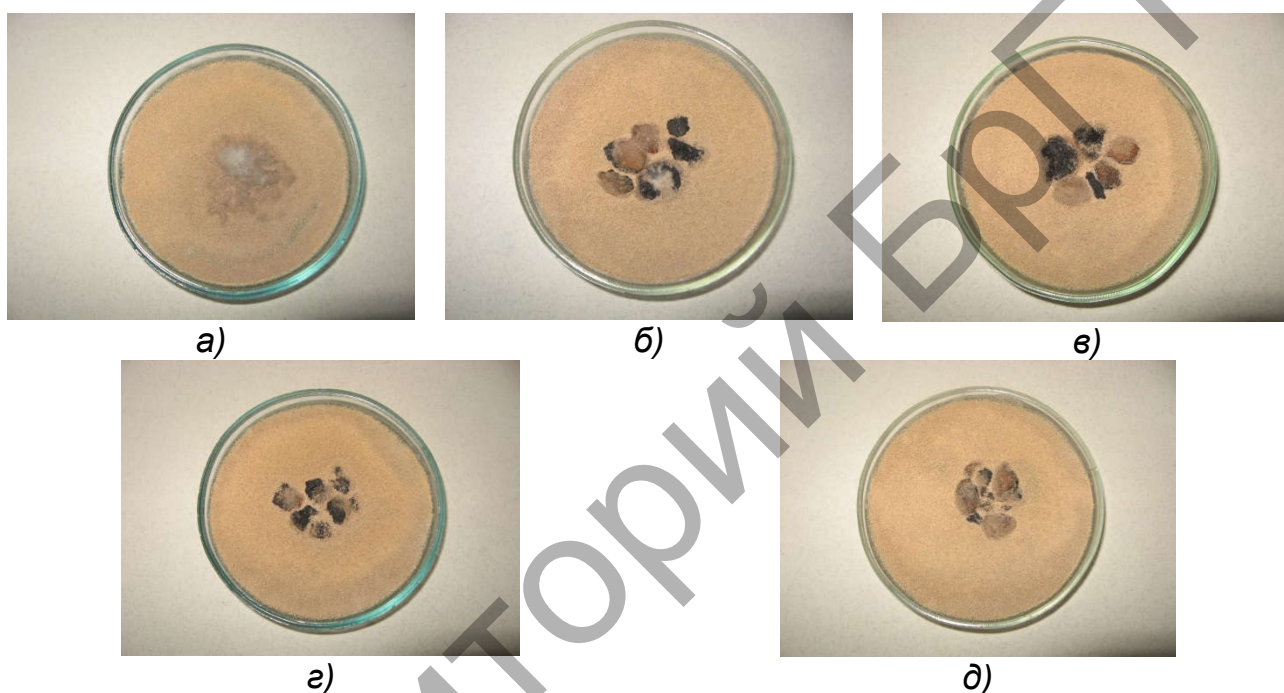


Рисунок 4 - Развитие колонии *Aspergillusniger* на питательной среде Чапека, в центре: а) образец ОММС железистых кварцитов; б) контрольный образец керамзита; в) образец с добавкой 9 % ОММС; г) образец с добавкой 11 % ОММС; д) образец с добавкой 13 % ОММС

С целью изучения влияния строительных композиций на объекты окружающей среды также был применен метод биотестирования с использованием ракообразных *DaphniaMagnaStraus*. Для определения токсичности были использованы водные вытяжки из образцов керамзита; выщелачивание проводили дистиллированной водой при соотношении 1 : 10. В тестируемых водных вытяжках определяли наличие или отсутствие острого токсикологического воздействия на дафний. Основным показателем токсичности неразбавленной водной вытяжки служила смертность рачков. Проба вытяжки оценивалась как обладающая острой токсичностью, если за 96 ч в ней погибло 50% и более дафний по сравнению с контрольной. В эксперименте использовали вытяжки с рН=6,8–7,2. Проведенные токсикологические исследования полученных образцов показали, что водные вытяжки из образцов с добавкой ОММС в количестве 9,0; 11,0 и 13,0% острой токсичностью не обладают, так как гибель рачков менее 50% (табл.5).

Таблица 4 - Результаты испытания образцов керамзита (полученных при температуре обжига 1140 °С) на выявление грибостойкости

Вариант опыта	Образец ОММС	Добавка ОММС в керамзите, %			
		0 «контроль»	9	11,0	13,0
Интенсивность развития гриба, балл	5	5	5	5	5
Величина зоны фунгицидности отхода или грибостойкости образцов, %	0%	>25%	>25%	>25%	>25%

Таблица 5 - Результаты определения острого токсического воздействия вытяжек из образцов керамзита, полученных при температуре обжига 1140 °С с добавкой ОММС железистых кварцитов

	Гибель <i>DaphniaMagnaStraus</i> , %		
	9%	11%	13%
Без разведения	30	30	40
Оценка токсичности	Не оказывает острого токсического действия		
Разведение 1:10	30	30	40
Оценка токсичности	Не оказывает острого токсического действия		

Заключение

Проведенные эксперименты показали перспективность использования ОММС железистых кварцитов в качестве добавки к сырьевой смеси. Установлено, что оптимальная температура обжига составляет 1140 °С, а рекомендуемое количество добавки – до 11%. Марка керамзита при добавке отхода до 11 % по насыпной плотности составляет 250, по прочности на сдвливание – П 35. Полученную марку керамзита применяют как теплоизоляционный материал в виде засыпок. Экономические расчеты показали, что применение ОММС позволяет снизить полную себестоимость продукции за год на 2,394 млн. руб. (на 1,9 %) для одного из заводов г. Белгорода, осуществляющего выпуск керамзитового гравия. С увеличением добавки отхода, действующего как плавень, понижается вязкость расплава керамических масс, что способствует деформации изделий при обжиге. Температура обжига образцов (содержащих отход в количестве от 5 до 15%), равная 1180°С, не рекомендуется, т.к. происходит оплавление поверхности гранул, снижение их прочности на сдвливание, при температуре обжига 1120 °С прочность образцов также ниже, чем при 1140 °С.

Список литературы

1. Левицкий, И.А. Производство керамзитного гравия с использованием гальванических осадков сточных вод / И.А. Левицкий, Ю.Г. Павлюкевич, Е.О. Богдан, О.В. Кичкайло // Стекло и керамика. – 2013. – № 7. – С. 23-28.
2. Уфимцев, В.М. Конструкционные обжиговые пористые заполнители на техногенном сырье / В.М. Уфимцев // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2013. – № 5. – С. 25-30.
3. Абдрахимов, В.З. Использование отходов нефтедобычи в производстве керамзита / В.З. Абдрахимов, Е.С. Абдрахимова // Экология производства. – 2012. – № 8. – С. 52–55.
4. Василенко, М.И. Экология: методические рекомендации к выполнению лабораторных работ для студентов / М.И. Василенко, И.В. Старостина. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2003. – 46 с.