

на правах рукописи

Терре Александр Анатольевич

**Исследование и разработка технологии рециклинга отходов огнеупорных
материалов**

Специальность 05.16.07
«Металлургия техногенных и вторичных ресурсов»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Новокузнецк 2006

Работа выполнена

В Новокузнецком филиал-институте Кемеровского государственного университета и Сибирском государственном индустриальном университете (г. Новокузнецк).

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор Черепанов К.А.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор Пыриков А.Н.

кандидат технических наук, доцент Черноусов П.И.

Ведущая организация:

ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат»

Защита состоится «__» октября 2006 г. в 10.00 на заседании диссертационного совета Д.212.132.02 при Московском государственном институте стали и сплавов (технологическом университете) по адресу: 119049, г.Москва, В-49, ГСП-1, Ленинский проспект, д.6, ауд.А-305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного института стали и сплавов (технологического университета).

Автореферат разослан «___» сентября 2006 г.

Справки по телефонам: (095)230-44-27, 230-45-27, 959-98-67
(факс)

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор технических наук,
профессор

А.Е.Семян

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Среди различных отраслей промышленности многотоннажные твердые отходы образуются, прежде всего, в горнодобывающей, металлургической промышленности и в теплоэнергетике. В России накоплено уже более 80 млрд. т твердых отходов, которые являются источником вторичного загрязнения атмосферы, поверхностных и подземных вод, почвенного слоя. В горнорудной и металлургической промышленности, а также в теплоэнергетике Кузбасса в отвалах хранится более 280 млн. т. твердых техногенных материалов, из них хвостов рудообогатительных фабрик около 95 млн. т, более 38 млн.т. золы, шлама примерно 5 млн.т., шлака доменного и сталеплавильного более 140 млн. т., боя огнеупорных изделий около 1,2 млн. т.

Особый интерес представляет переработка и утилизация боя огнеупорного кирпича, образующегося при ремонтах тепловых агрегатов (печей, конвертеров, котлов и т.д.). Это объясняется тем, что на пространстве от Урала до Дальнего Востока в настоящее время нет заводов по производству огнеупоров, поэтому предприятия металлургической промышленности и теплоэнергетики, расположенные на этой территории и являющиеся основными потребителями этой продукции, испытывают ее дефицит. В то же время опыт промышленно развитых стран показал, что бой огнеупорного кирпича является превосходным вторичным сырьем при производстве штучных изделий (кирпича), а также неформованных огнеупоров (огнеупорных бетонов, торкрет-масс, набивных масс и сухих смесей, огнеупорных растворов и т.д.). Использование боя огнеупорных изделий эффективно как с экономической, так и с экологической точек зрения, поскольку наряду с прямой выгодой применения вторичного сырья, решается ряд экологически значимых проблем - рационального использования природных ресурсов, вторичного загрязнения окружающей среды, сохранения земельного фонда и т.д.

Цель работы.

Исследование и научное обоснование изготовления огнеупоров (керамобетона) из вторичных материалов металлургического производства, разработка принципов технологии их получения и осуществление их практической реализации.

Поставленная цель достигается решением следующих задач: Исследованием, разработкой и научным обоснованием ресурсо- и энергосберегающей технологии изготовления штучных и неформованных огнеупоров с использованием тиксотропных сырьевых смесей, полученных на основе техногенных металлургических материалов, разработкой и научным обоснованием получения связующего нового поколения – керамической вяжущей суспензии с малой долей твердого, разработкой составов жаростойких покрытий с использованием керамической суспензии кремнеземистого состава, практической реализацией (внедрением) разработанных технологий.

Научная новизна

1. В результате исследования механизма агломерирования (агрегирования, укрупнения) частиц пыли-уноса производства ферросилиция сформулирована гипотеза об их роли в начале процессов техногенного минералообразования металлургических тонкодисперсных материалов (прежде всего - шламов).

2. Дано научное обоснование и экспериментально подтверждена возможность получения водной керамической вяжущей суспензии (ВКВС) с малой объемной долей твердого. Установлено, что стадией, определяющей качество суспензии из мелкодисперсного техногенного материала, является стадия стабилизации, в течение которой в ней нарабатывается коллоидный компонент.

3. В результате изучения механизма твердения ВКВС с малой объемной долей твердого из сырьевых тиксотропных смесей показано, что главным процессом при затвердевании ВКВС является образование пленочного геля, создающего высокопрочные фазовые контакты конденсационной структуры.

4. Впервые экспериментально установлено, что при использовании вяжущей керамической суспензии с малой долей твердого в процессе конденсационного структурообразования, характерного для керамических суспензий, участвуют частицы заполнителя сырьевой смеси, в то время как у высококонцентрированной суспензии основную роль в этом процессе играют относительно крупные частицы самой суспензии (в том числе и при отсутствии заполнителя).

Практическая значимость

1. Разработана технология рециклинга отходов огнеупорных изделий и материалов, позволяющая снизить техногенное воздействие на окружающую среду, повысить экологическую безопасность и экономическую эффективность работы металлургических и энергетических тепловых агрегатов.

2. Показано, что для разработанной керамической вяжущей суспензии характерен широкий спектр применения – она может использоваться как связующее при компактировании любых дисперсных материалов, при производстве огнеупоров (штучных изделий и монолитных конструкций), при изготовлении покрытий, снижающих воздействие высоких температур, абразивного износа и агрессивных веществ (кислот и щелочей).

3. С использованием разработанной тиксотропной сырьевой смеси был проведен ремонт части обмуровки котлоагрегата паропроизводительностью 14 т/ч по «бетонной» технологии и нанесено защитное покрытие на наиболее ответственные зоны обмуровки.

На защиту выносятся:

– теоретическое обоснование и практическая реализация технологии изготовления керамической вяжущей суспензии кремнеземистого состава с малой объемной долей твердой фазы (порядка 25-30 %);

– результаты экспериментальных исследований по определению составов тиксотропных сырьевых композиций, изготовлению на их основе продукции из вторичного сырья, отвечающей требованиям ГОСТа;

– технологии производства из отходов огнеупоров штучных изделий, монолитных футеровок (обмуровок) и защитных покрытий.

Апробация работы.

Материалы диссертации доложены на VII Международной научно-практической конференции «Экология и жизнь» (Пенза, 2004 г.), XI Международной научно-практической конференции «Промышленные и бытовые отходы: проблемы хранения, захоронения, утилизации, контроля» (Пенза, 2005 г.), I Международной научно-практической конференции «Безопасность жизнедеятельности: экологические, производственные, правовые, медико-биологические и социальные аспекты» (Новокузнецк, 2005 г.), Международной научно-практической конференции «Композиционные строительные материалы. Теория и практика» (Пенза, 2005 г.), I Международной научно-практической конференции «Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия в Кузбассе» (Новокузнецк, 2005 г.).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 11 работ в виде статей и тезисов докладов.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, приложений, списка литературы, включающего 142 библиографические ссылки. Работа изложена на 165 страницах машинописного текста, содержит 18 таблиц и 26 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации.

В первой главе, включающей обзор специальной литературы, проанализировано современное состояние проблемы. Показано, что на металлургических предприятиях страны, а также в теплоэнергетике накоплены миллионы тонн отходов, образующихся при ремонтах тепловых агрегатов (печей, котлов) в виде боя огнеупорных изделий. Подробно проанализировано состояние проблемы образования, накопления и обращения с металлургическими пылями ферросплавного производства в частности с кремнеземистой пылью-уносом выплавки ферросилиция. Особое внимание обращено на все возрастающий интерес к выпуску неформованных огнеупоров – керамобетонов, торкрет-масс, сухих смесей, порошков и т.д. из отходов огнеупорных материалов, которые в процессе изготовления подвергаются только сушке, а обжиг их происходит во время эксплуатации теплового агрегата. Это означает, что технология их производства является не только ресурсосберегающей, но и энергосберегающей. В настоящее время такие

огнеупоры на т.н. керамической связке (керамобетоны), обладающие иногда уникальными свойствами, начинают широко применяться в различных отраслях промышленности. Выполненный анализ современного состояния проблемы вторичных огнеупорных и металлургических материалов позволяет сделать следующие выводы:

1. Одной из важнейших тенденций в производстве огнеупоров, четко обозначившейся в последние годы, является широкое использование боя огнеупорных изделий. При этом вторичные огнеупорные материалы применяются как при производстве изделий массового назначения, так и при изготовлении огнеупоров высокого качества с использованием современных наукоемких энерго- и ресурсосберегающих технологий.

2. Результаты большинства исследований показывают, что “тепловое прошлое” вторичных материалов, применяемых при производстве огнеупоров, положительно влияет на их качественные характеристики. Одним из перспективных техногенных металлургических материалов для применения в огнеупорной промышленности является кремнеземистая пыль-унос, образующаяся при производстве ферросилиция.

3. Специальным видом огнеупорных изделий являются, керамобетоны, применение которых особенно эффективно в виде покрытия футеровок металлургических и энергетических тепловых агрегатов работающих под воздействием агрессивных сред.

Во второй главе применительно к анализируемому материалу – кремнеземистой пыли-уносу ферросилиция, приведены результаты теоретических и практических исследований получения водных керамических вяжущих суспензий (ВКВС), для которых характерным является полимеризационный характер твердения. Основой их вяжущих свойств является присутствие коллоидного компонента (золя), механизм действия которого обусловлен существованием у дисперсной частицы коллоидного раствора двойного электрического слоя (ДЭС).

В разделе 2.1 подробно исследованы и проанализированы химический, гранулометрический состав и свойства кремнеземистой пыли-уноса.

Исследование состава и свойств кремнеземистой пыли осуществлялось с использованием комплекса методов, включающих дифрактометрию, дериватографию, ИК-спектроскопию. Для определения размера и формы частиц пыли применялись электронный микроскоп и счетчик Коултера. Наличие металлических примесей определялось с помощью ЭПР – спектроскопии. Химический состав исследуемой пыли был следующий (мас.%): SiO₂=92,8; CaO=1,12; MgO=1,28; Al₂O₃=0,85; MnO=0,14; Fe₂O₃=1,76; C=0,56; п.п.п. = 2,5.

Результаты исследований показали, что кремнеземистая пыль представляет собой совокупность мельчайших частиц сферической формы, являющейся результатом процесса конденсации кремнезема. Было определено, что удельная поверхность исследуемого вещества составляет 22 м²/г, истинная плотность – 2,31 г/см³, а его частицы образуют цепочечные агрегаты.

Измерение размеров частиц и «агрегатов» показало, что средний диаметр частиц составляет около 3 мкм, однако в процессе вылеживания они агрегируют до размеров 15...20 мкм. Образование агрегированных частиц, по-видимому обусловлено образованием водородных связей между молекулами воды и молекулами, слагающими частицы пыли, с образованием жидкого стекла, склеивающего частицы пыли между собой. Дифрактометрическими исследованиями установлено, что кремнеземистая пыль является аморфным веществом: незначительное количество кристаллической фазы представлено α -тридимитом и магнетитом Fe_3O_4 . Были выполнены исследования аутогезионных и адгезионных свойств кремнеземистой пыли, ее аэрируемости и насыпной плотности.

Результаты комплексного анализа позволяют в качестве рабочей гипотезы, объясняющей причину активного агрегирования частиц пыли ферросплавного производства, предположить механизм взаимодействия частиц пыли с молекулами воды: на первом этапе - за счет образования водородных связей, и на втором – за счет появления на поверхности частиц своеобразного клеящего вещества – жидкого стекла (см. рис. 1).

Таким образом, можно предположить следующую схему (см. рис. 2) начала агломерирования мелкодисперсных металлургических материалов, в частности шлаков, находящихся в контакте с кремнеземистой пылью-уносом ферросилиция.

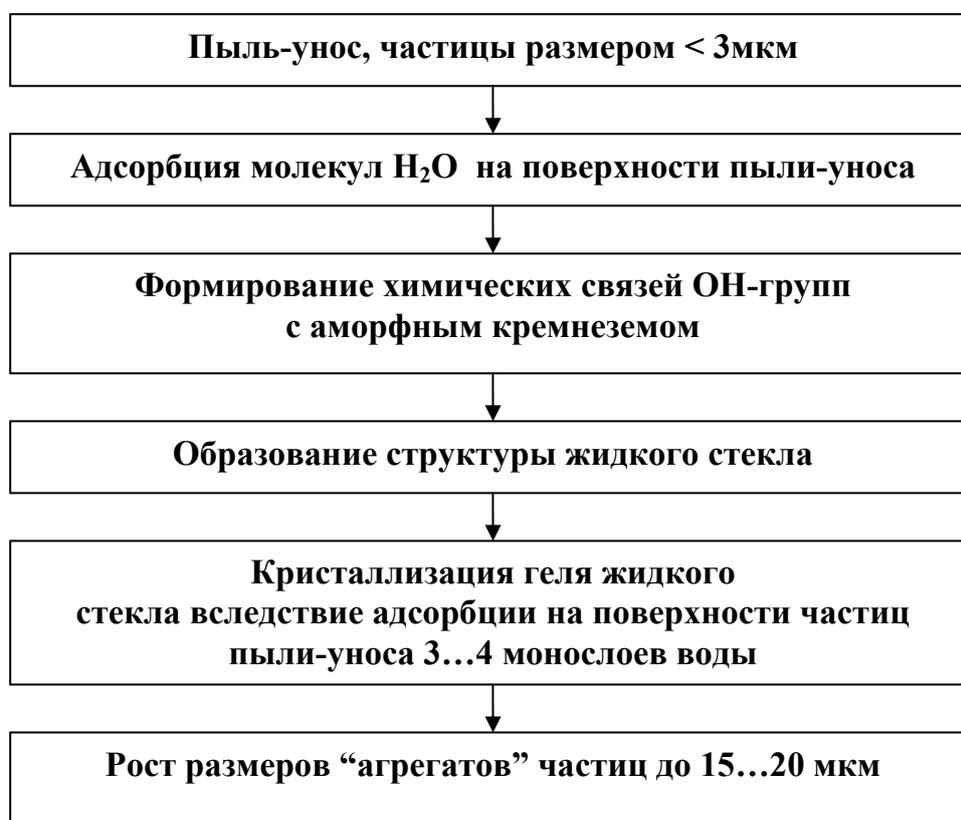


Рис. 1 - Предполагаемая схема агломерирования частиц кремнеземистой пыли-уноса производства ферросилиция.

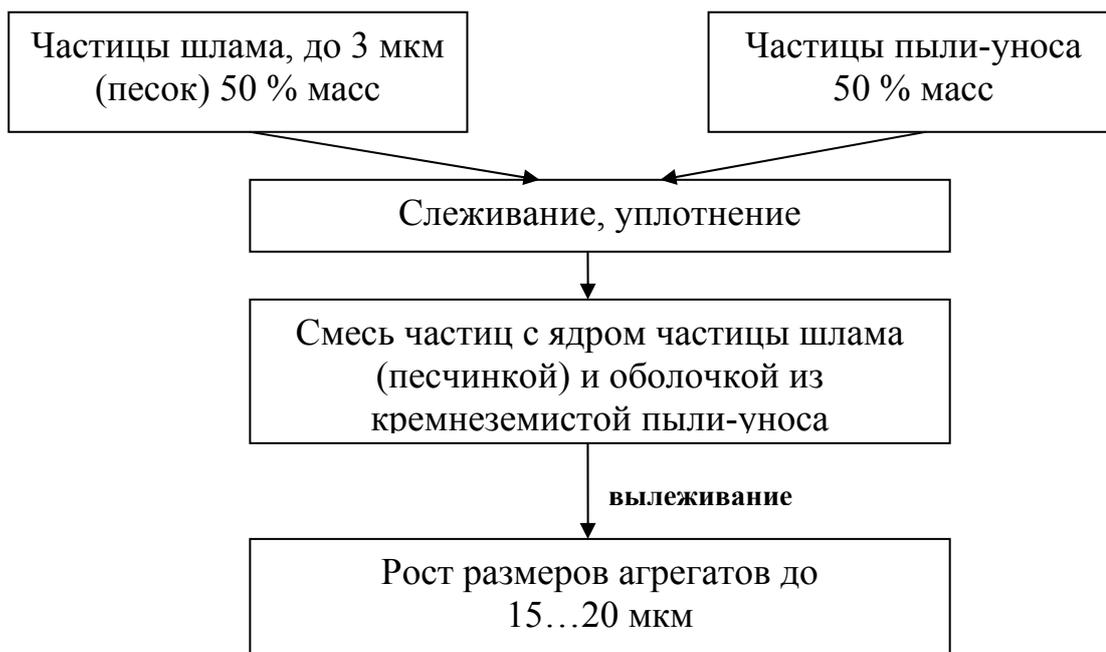


Рис. 2 - Предлагаемая схема начала агломерирования металлургических шламов.

В настоящей работе механохимическому воздействию в щелочной среде подвергался материал кремнеземистого состава, поэтому адсорбционное взаимодействие дисперсной частицы с дисперсионной средой рассматривалось на основе мицеллы кремнезема. Известно, что при полной нейтрализации ядра мицеллы только ионами водорода диффузная часть двойного электрического слоя практически отсутствует, а в щелочных растворах, например Na_2SiO_4 ионы водорода во время механохимической обработки материала постепенно уходят из двойного электрического слоя и их заменяют ионы натрия. Этот эффект приводит к снижению теплофизических характеристик получаемых изделий, вследствие чего их огнеупорность может понизиться на 200-250 °С.

Устойчивость и коагуляция дисперсных систем зависят от взаимодействия частиц между собой или с какими-либо макроповерхностями, что определяет адгезию частиц и структурообразование в дисперсных системах. Это положение является одним из основных в теории устойчивости и коагуляции дисперсных систем (теория ДЛФО), учитывающей электростатическую составляющую расклинивающего давления (отталкивание) и его молекулярную составляющую (притяжение), сформулированную впервые Б.В.Дерягиным и Л.Д.Ландау.

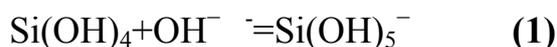
ВКВС представляют собой минеральные водные дисперсии, получаемые «мокрым» измельчением природных или техногенных кремнеземистых, алюмосиликатных или других оксидных материалов в условиях определенной концентрации твердой фазы, повышенной температуры и т.д. Мокрое измельчение способствует получению частиц коллоидной фракции, а также обеспечивает механическую активацию дисперсных частиц. Характерной

особенностью получаемого таким образом материала после его низкотемпературной сушки является абсолютная влагостойкость, свидетельствующая об образовании в системе кристаллизационных (полимеризационных) контактов и высокая механическая прочность образцов, сравнимая с получаемой при высокотемпературном обжиге. Обычно стремятся получить т.н. высококонцентрированную суспензию с содержанием твердого 0,65 - 0,75, в которой при структурировании дисперсной системы определяющую роль играют частицы измельчаемой твердой фазы.

В настоящей работе требование высокой концентрации твердого было не обязательным, т.к. в этом случае механохимически обрабатывался изначально тонкодисперсный материал и важным являлось получение коллоидного компонента, ультрадисперсные частицы которого играют решающую роль в упрочнении системы. Особенностью разработанной технологии получения ВКВС в настоящей работе являлось использование в качестве дисперсной среды порошка с частицами субмикронного размера (с удельной поверхностью более 20 м²/г), а именно кремнеземистой пыли, образующейся при выплавке ферросилиция. В процессе исследования установили, что в этом случае требуется незначительная (по времени) механическая активация твердой фазы, поскольку микрочастицы такого материала (в его исходном состоянии) уже обладают большой поверхностной энергией, «наработка» же коллоидного компонента, в основном, происходит во время стабилизации суспензии за счет растворения твердой фазы с образованием поликремниевых кислот.

При проведении экспериментов учитывали тот факт, что при использовании нефутерованных металлических мельниц происходит «намол» оксида железа в виде $n\text{Fe}_x\text{O}_y \cdot m\text{H}_2\text{O}$ в количестве 0,5-0,6 мас.%, который связывает дополнительный объем дисперсной среды и приводит к гетерокоагуляции ВКВС. Учитывая, что окисляемость и гидратация железа уменьшается в щелочных средах, помол в металлической мельнице проводили при рН, равном 10,5-10,8.

Прогнозирование свойств получаемой суспензии проводилось также на основе рассмотрения химической природы твердой фазы используемого оксида. В ходе исследований установлено, что при изготовлении ВКВС на основе веществ с высоким ионным потенциалом (для кремнеземистых он равен 10) для достижения ее оптимальных свойств целесообразна механическая активация при повышенной температуре (порядка 50-60°С) и в щелочной среде, в то время как для веществ с низким ИП (порядка 3-5) хорошие свойства суспензии будут получены в случае обработки материала в кислой среде. В связи с этим в настоящей работе был использован метод суспендирования в щелочной среде, при этом исходили из того, что при рН равном 10,5 и более растворимость SiO_2 резко возрастает в связи с переходом кремнезема в ионную соль щелочного силиката:



Проведенные исследования изменения вязкости опытной ВКВС показали, что она обладает достаточно четко выраженной тиксотропией (рис. 3). Видно, что по мере увеличения сдвиговой деформации наблюдается значительное падение вязкости, которое затем изменяется по асимптоте, а по истечении времени возвращается к исходному значению.

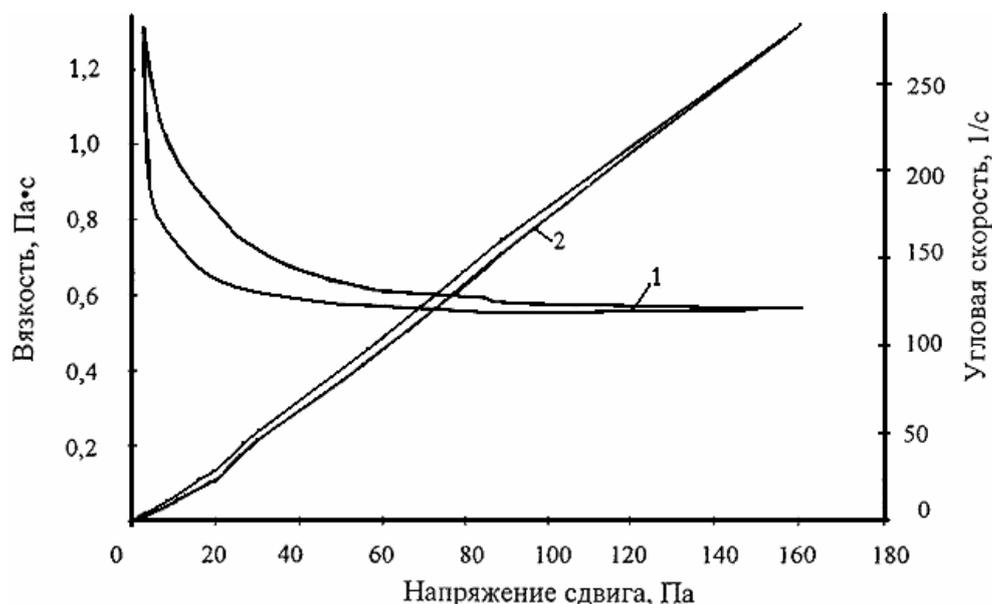


Рис. 3 – Изменение вязкости опытной ВКВС при сдвиговой деформации (ротационный вискозиметр)

1 – вязкость, 2- напряжение сдвига

Стадией производства ВКВС определяющей ее эксплуатационные характеристики является процесс стабилизации.

Стабилизация суспензии заключается в механическом перемешивании ее без мелющих тел (т.н. реологический способ стабилизации). При получении высококонцентрированных суспензий обычно соотношение времени механического воздействия на обрабатываемый материал мелющими телами к времени стабилизации ВКВС соотносится как 2/ 3 и 1/ 3 общего времени его механохимической обработки. Это объясняется тем, что исходное сырье (кремнеземистое, алюмосиликатное или иное) представляет собой достаточно крупный порошок с размером частиц 3-5 мм, поэтому для получения коллоидной фракции необходимо мокрое измельчение его в течение десятков часов.

Исследованная кремнеземистая пыль-унос, образующаяся при производстве ферросилиция представляет собой тонкодисперсный порошок со средним размером частиц 1-3 мкм и большим значением поверхностной энергии, поэтому время механического воздействия на такой материал значительно меньше по сравнению с рассмотренным выше случаем. Поэтому время стабилизации соответственно увеличивается и длительность процессов соотносится как 1/3 к 2/3, при этом общее время изготовления ВКВС значительно уменьшается (до 8-10 час) (см. рис. 4).

В целом технология изготовления водной керамической вяжущей суспензии (универсального клея-связки) заключается в следующем. В начале готовится щелочной раствор с $pH=9-10$, в качестве исходного материала используется $NaOH$ или NH_4OH , затем производится порционная загрузка кремнеземистой пыли, в мельницу, либо в барабан – активатор. Степень заполнения барабана мельницы шарами находится в пределах $0,2-0,25$. Время мокрого измельчения исходного материала составляет $1/3$ от общего времени получения суспензии, которое зависит от состава пыли и изменяется в пределах $10-24$ ч. Было замечено, что если в исходном материале имеется некоторое количество оксидов железа (в пересчете на $Fe_{общ}$ порядка $3,0-4,0\%$), то в полученной суспензии наблюдается аутокоагуляция с образованием частичек размером $1-2$ мм, причем вяжущие свойства такой суспензии резко падают. Определение характеристик опытной суспензии (клея – связки) показало, что плотность ее составляет $1,35-1,40$ г/см³, вязкость $1,2-1,56$ Па·с, концентрация ионов водорода $pH=10-12$.

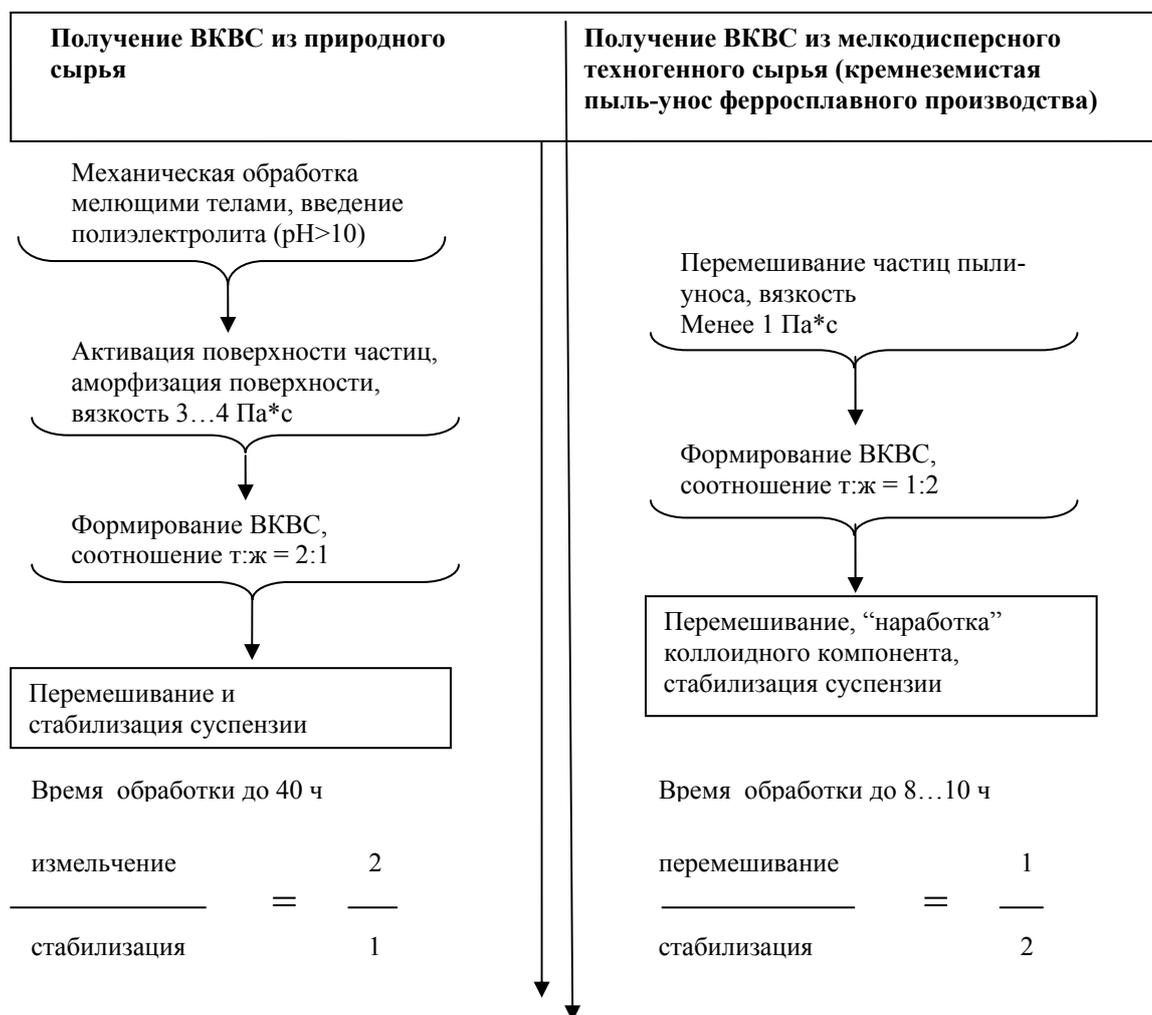


Рис. 4 – Сравнительная схема получения водной керамической вяжущей суспензии (ВКВС)

По внешнему виду полученная ВКВС представляет собой жидкость темно-серого цвета, практически без запаха, она не горюча, может храниться в стальной или пластмассовой таре. Разработанный клей-связка обладает универсальными свойствами, склеивает металл, дерево, стекло, керамику, бумагу, картон в любом сочетании. На его основе возможно изготовление кислотостойких покрытий и обмазок, мастики для приклеивания керамической плитки, линолеума (на основе), технической керамики, в т.ч. и жаростойкой. Жизнестойкость опытного клея – связки – не менее одного года (в закрытой емкости), адгезионная прочность зависит от вида наполнителя и колеблется в пределах 2-4 МПа. После охлаждения до -30°C и нагрева до $60-70^{\circ}\text{C}$ не теряет своих клеящих свойств, абсолютная водостойкость изделий на его основе приобретает после сушки при $130-150^{\circ}\text{C}$.

Вышеизложенное позволяет сделать следующие выводы:

1. Исследован механизм агломерирования (агрегирования, укрупнения) частиц пыли-уноса производства ферросилиция. Сформулирована гипотеза об их роли в начале процессов техногенного минералообразования металлургических тонкодисперсных материалов (прежде всего - шламов).

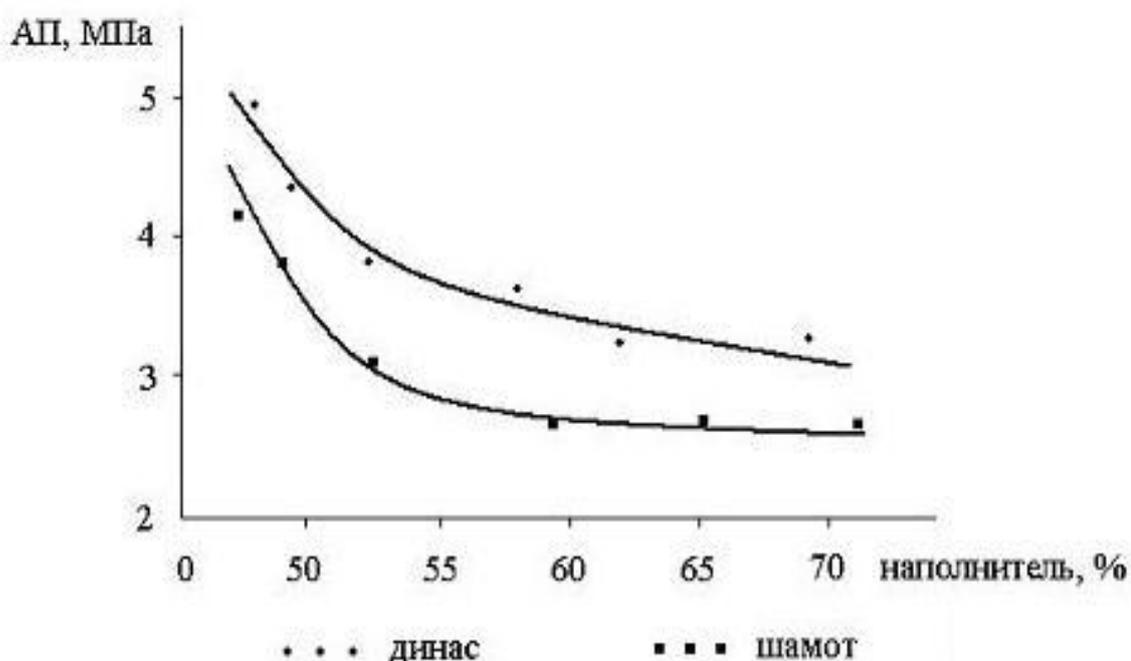
2. Изучены процессы, дано научное обоснование и экспериментально подтверждена возможность получения ВКВС с малой объемной долей твердого. Установлено, что стадией, определяющей качество суспензии из мелкодисперсного техногенного материала, является стадия стабилизации, в течение которой в ней нарабатывается коллоидный компонент.

В третьей главе рассмотрены вопросы создания защитных термо- и абразивоустойчивых покрытий. Для этой цели часто применяют керамические материалы на различного рода связках, которые отвердевают в две стадии – при сушке и в процессе спекания (во время эксплуатации). Различного рода обмазки предохраняют поверхность футеровки (обмуровки) рабочего пространства теплового агрегата от разрушающего действия дымовых газов, пыли и золы. Применяются покрытия на основе цементов, в этом случае твердение покрытия происходит в диапазоне температур $120-270^{\circ}\text{C}$. Главный недостаток таких покрытий – разупрочнение, наступающее при $300-600^{\circ}\text{C}$.

Значительное распространение получили покрытия на связке из жидкого стекла, которые меньше разупрочняются по сравнению с цементными композициями. Как известно, раствор силиката натрия – жидкое стекло, является истинным раствором неорганических полимеров, содержащих гидратированные мономер-катионы натрия и полимерные кремнекислородные анионы невысокой степени полимеризации. Наличие полярных групп обеспечивает этим растворам высокую вязкость (за счет водородных связей), а при отвердевании – возможность конденсации, при этом образуется полимерное соединение – гель кремниевой кислоты. Однако процесс образования его протекает медленно, поэтому в сырьевую смесь вводится ускоритель твердения – кремнефтористый натрий Na_2SiF_6 , весьма токсичное, дорогостоящее и дефицитное вещество.

Известны попытки применения в качестве вяжущего коллоидного раствора кремнезема (кремнезоля), но методы получения его были довольно сложны и не нашли широкого распространения. Нами разработана и реализована на практике технология получения термо- и абразивостойких покрытий в виде мастик и обмазок на связке из ВКВС кремнеземного состава, получаемой по разработанной и описанной в гл. 2 технологии. В качестве наполнителей применяли шамотный и динасовый порошок, связкой служили опытная ВКВС и жидкое стекло. Было определено оптимальное соотношение наполнитель-связка, равное 55:45 соответственно, определен гранулометрический состав наполнителя (использовалась непрерывная гранулометрия, размер частиц составлял – 0,5 мм).

Исследованы зависимости прочности испытуемых покрытий на сжатие от содержания связки в смеси и температуры сушки покрытия, а также зависимость адгезионной прочности от количества наполнителя (см. рис.5), из которого видно что при содержании его более 50 % адгезия покрытия значительно снижается. Известно, что адгезионная прочность покрытий на жидком стекле колеблется в пределах от 2,5 до 3,0 МПа, в рассматриваемом случае она выше и достигает значений порядка 4,3-4,5 МПа, что свидетельствует о высоких потенциальных возможностях применения разработанного покрытия.



АП – адгезионная прочность

Рис. 5 – Зависимость адгезионной прочности покрытия от количества наполнителя

Определены теплофизические характеристики покрытий, получаемых на основе шамотного порошка и разработанной ВКВС, такие как теплоемкость, плотность и пористость, в частности, были найдены их зависимости от

количества связки в смеси. Наилучшие результаты по этим параметрам достигаются при содержании связки в количестве 26-28 %. Экспериментальное определение теплопроводности связки было проведено по методу «цилиндра», результаты аппроксимировали линейной зависимостью

$$\lambda = 0,28 + 0,0004 \cdot t \quad (2)$$

где λ – теплопроводность, Вт/м·К

Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Изучен механизм твердения ВКВС с малой объемной долей твердого из сырьевых тиксотропных смесей. Показано, что главным процессом при затвердевании ВКВС является образование пленочного геля, создающего высокопрочные фазовые контакты конденсационной структуры (см. рис. 6).

2. Доказана возможность изготовления жаростойких покрытий на основе разработанной ВКВС с использованием шамотного или диначасового порошка в качестве заполнителя.

3. Впервые экспериментально установлено, что при использовании вяжущей керамической суспензии с малой долей твердого в процессе конденсационного структурообразования, характерного для керамических суспензий, участвуют частицы заполнителя сырьевой смеси, в то время как у высококонцентрированной суспензии основную роль в этом процессе играют относительно крупные частицы самой суспензии (в том числе и при отсутствии заполнителя).

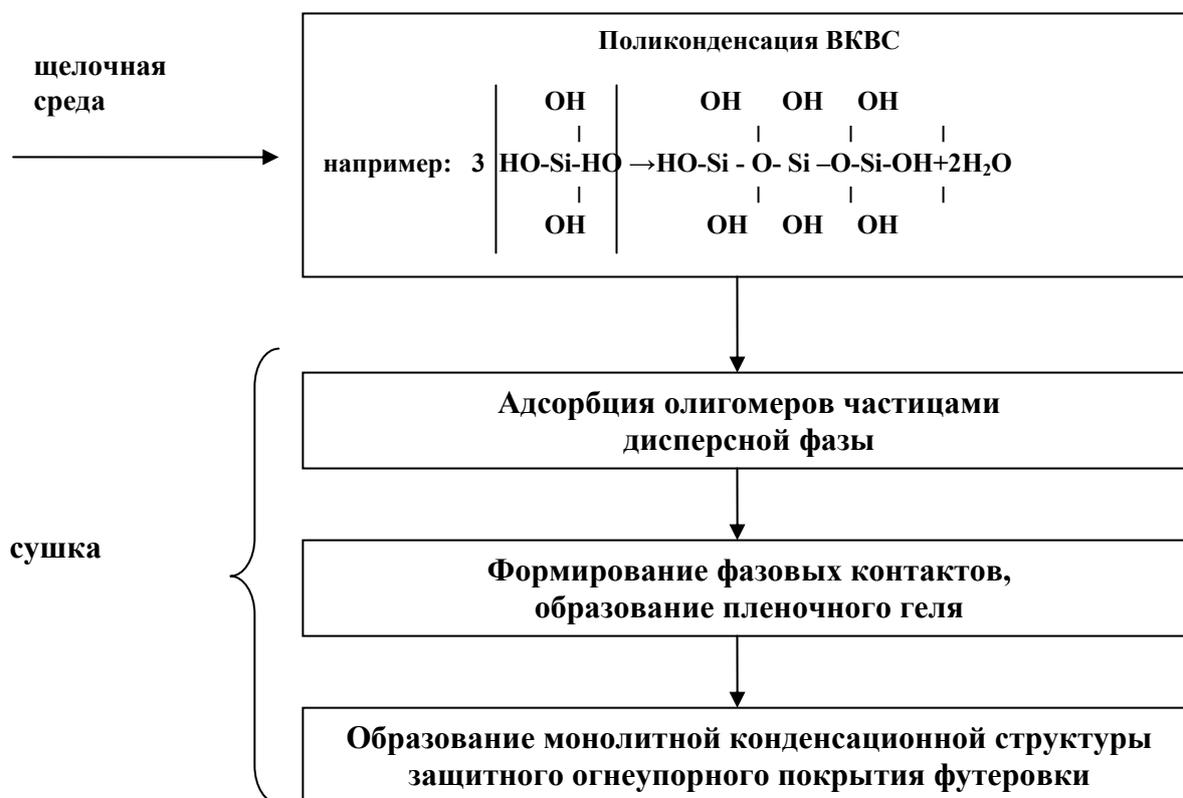


Рис. 6 - Принципиальная схема формирования монолитной структуры огнеупорного изделия на основе ВКВС.

В четвертой главе описана разработанная нами технология утилизации отходов огнеупорных материалов с целью получения огнеупоров, отвечающих требованиям соответствующих ГОСТов. Исходили из того, что при взаимодействии золя кремниевой кислоты с тонкодисперсной частью твердой фазы создаются условия для реализации механизма конденсационного структурообразования, включающего объединение твердых частиц в пространственную сетку с возникновением межчастичных фазовых контактов. При этом протекание процессов поликонденсации продуктов гидратации межфазовых прослоек обеспечивает формирование своеобразного матричного материала, в котором распределены дисперсные частицы.

На следующем этапе структурообразования на их поверхностях образуется упорядоченная пленка геля, причем по мере обезвоживания материала происходит своеобразное сжатие сетки из геля и формирование прочного адгезионного шва между матрицей и упрочнителем (дисперсными частицами).

На основе применения в качестве связки разработанной ВКВС обладающей тиксотропностью, была решена также одна из основных задач получения высококачественных изделий – обеспечение однородности сырьевой смеси на стадии смешивания и создания плотных и однородных структур при формообразовании.

Огнеупорные изделия (кирпичи, блоки, плитка) изготавливались по технологии керамобетона с «плавающим» каркасом (по терминологии Ю.Е. Пивинского), в качестве наполнителя использовали молотый бой шамотного кирпича, связкой являлась ВКВС, в качестве ускорителя твердения применяли саморассыпающийся шлак сталеплавильного производства с высоким содержанием силиката кальция $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (β и γ формы двухкальциевого силиката).

Бой огнеупорных изделий, складываемый на отведенных для этих целей площадках, состоит из двух частей. Одна из них представлена относительно «чистым» боем шамотного кирпича, образующегося при ремонтах нагревательных печей, другая включает бой всех видов огнеупоров (кроме магнезиальных), причем в этой массе битого кирпича имеется значительное количество прометаленного огнеупора (футеровка разливочных ковшей, желобов доменных печей и других плавильных агрегатов). В настоящей работе использовался «чистый» бой шамотного кирпича, химсостав его показан в табл. 1. Экспериментально был установлен гранулометрический состав сырьевой смеси для всех видов изделий примерно одинаковой массы (2,5-3,5кг), а также оптимальный состав сырьевой смеси для получения изделий прессованием, трамбованием и виброуплотнением. Было определено, что при прессовании сырьевой смеси количество связки должно быть 10-12 % (по массе), при трамбовании не более 15 %, при виброуплотнении ее должно быть около 25 %. Превышение указанных величин приводит к ухудшению качества формообразования. В частности, при прессовании образцов с содержанием связки менее 10% наблюдается их разрушение уже на этапе раскрытия формы.

Табл. 1-Химический анализ боя шамотного кирпича

Компоненты	Содержание, % по массе			
	СибГИУ			ЗСИЦ
	Нормальный кирпич	Шамотный бой, проба №1	Шамотный бой, проба №2	Шамотный бой
SiO ₂	58,3	53,9	55,9	58,0
Al ₂ O ₃	33,4	36,7	36,1	34,3
CaO	0,63	1,3	1,3	0,85
MgO	0,87	1,1	2,1	0,97
Fe ₂ O ₃	3,4	3,5	3,9	3,6

Как известно, огнеупоры, изготавливаемые по бесцементной технологии (с использованием керамической связки), обладают механической прочностью, сравнимой с той, которую имеют обожженные огнеупоры, после низкотемпературной сушки при температуре 130-150°C. А их обжиг происходит во время эксплуатации. В связи с этим был разработан двухступенчатый режим сушки изделий, характерной особенностью которого является их медленный нагрев при температуре 60-80°C во избежание быстрого удаления влаги, которое может привести к ухудшению их качества (из-за образования трещин и других дефектов). Второй этап – сравнительно быстрый нагрев при температуре 130-150°C (время нагрева в этом и другом случае зависит от массы изделия).

Исследовалось влияние ускорителя твердения (саморассыпающегося сталеплавильного шлака) на основные характеристики изделий. Установили, что на пористость, плотность и водопоглощение образцов его присутствие практически не влияет, в то время как с увеличением его доли в сырьевой смеси до 20-30 % прочность изделий на сжатие уменьшается (табл. 2). Найденные оптимальные значения компонентов сырьевой смеси и режимов термообработки изделий (сушки и твердения) позволили получить методом прессования огнеупорные изделия (кирпичи), отвечающие требованиям ГОСТ 390-96 «Изделия шамотные и полукислые общего назначения и массового производства» (табл. 3). В работе опытными образцами являлись: стандартный (нормальный) кирпич с размерами 230×115×65 мм, керамическая плитка 125×150×50 мм, и цилиндрические образцы с диаметром 60 мм и высотой 60-70 мм. Кирпичи и цилиндрические образцы прессовали на гидравлических 50 т. и 100 т. прессах в Западно-Сибирском испытательном центре (г. Новокузнецк), керамические (шамотные) плитки изготавливали на гидравлическом прессе в смоломгнезитовом цехе ОАО «ЗСМК», усилие прессования составляло 80 и 100 т.

Табл. 2 – Прочность опытных образцов на сжатие

Количество шлака, %	Прочность на сжатие, Н/мм ²					
	Трамбование			Прессование		
0	18,0	20,0	22,0	27,5	30,0	31,0
5	16,5	18,0	20,0	21,0	22,5	24,0
10	15,5	16,0	19,0	16,0	18,0	20,0
15	15,5	16,5	17,5	18,0	20,0	19,0
20	13,5	14,0	15,0	16,0	17,5	19,0
25	12,5	14,0	16,0	19,0	18,0	17,5
30	12,0	13,0	15,5	16,0	17,0	19,5

Табл. 3 – Характеристики шамотных изделий общего назначения и массового производства (по ГОСТ 390 – 96 и опытных)

№ п/п	ГОСТ- 390-96	Плотность г/ см ³	Прочность на сжатие, Н/ мм ²	Пористость откр., %	Огнеупорно сть, С ^о
1	ША	2,0	18	24	1690
2	ШБ	1,93	–	24	1650
3	ШВ	1,86	17	–	1630
4	ШУС	1,78	12	28	1580
5	опытный	1,8-1,9	16-18	26	1640

С целью определения характеристик образцов, полученных методом виброуплотнения, были изготовлены разборные металлические формы для стандартного кирпича и куба со стороной 70 мм. В них закладывалась сырьевая смесь с содержанием связки 25-27 % (по массе), после 3-5 минут виброуплотнения и последующей выдержки образцов в форме в течение 1,0-1,5 ч. формы разбирались и образцы продолжали затвердевать еще 10-12 ч., после чего они подвергались сушке по ранее описанному режиму. Полученные результаты приведены в табл. 4. Видно, что по своим механическим и теплофизическим характеристикам изделия удовлетворяют требованиям ГОСТ 390-96. На основе проведенного исследования была разработана схема производства формованных (штучных) и неформованных (тиксотропные сырьевые смеси) огнеупоров (см. рис. 7), которая позволяет в каждом отдельном случае осуществлять необходимый выбор технологического оборудования и разработать регламент производства той или иной продукции. В настоящей работе был разработан технологический регламент производства шамотного кирпича из отходов огнеупорных изделий, характеристики которого отвечают требованиям ГОСТ 390 - 96 «Изделия огнеупорные шамотные и полукислые общего назначения и массового производства»

Табл. 4 – Основные характеристики опытных изделий после сушки и обжига

Описание пробы	Кажущая плотность, г/см ³	Истинная плотность, г/см ³	Пористость, %	Огнеупорность °С	Прочность на сжатие после сушки, МПа		Прочность на сжатие (после обжига при t = 1300 °С), МПа	
					Отд. опр.	среднее	Отд. опр.	среднее
Опытный шамотный материал	1,97	2,77	28,8 8	1650	20,6 19,8 18,0 26,5 18,9	20,8	36,8 28,0 38,2 38,1 37,8	35,6



Рис. 7 – Схема производства формованных (штучных) и неформованных (тиксотропные сырьевые смеси) огнеупоров из отходов (боя огнеупорных изделий)

В пятой главе приведены результаты исследования поведения разработанных тиксотропных сырьевых композиций в реальных условиях службы обмуровки действующих котлоагрегатов.

Для выяснения пригодности изделий из разработанных сырьевых масс для ремонта обмуровки и защиты тепловоспринимающих поверхностей были проведены оценочные испытания как кирпичей, так обмазки, изготовленных по описанной ранее технологии из предлагаемых композиций. С этой целью опытные образцы были помещены в рабочее пространство топки котла марки Е-1/9-1Г (Кузнецкий завод металлоконструкций, г. Новокузнецк), и находились там в течение полугода (с мая по октябрь 2005 г.). Затем они были извлечены из топочного пространства и исследованы.

Выявлено, что целостность образцов не нарушилась, не было обнаружено трещин, сколов и других дефектов. Химсостав образцов практически не изменился за исключение повышения содержания углерода в поверхностных слоях образцов (1,45 % против 0,7 % у исходного материала). На наш взгляд, это явилось следствием воздействия дымовых газов на поверхность образцов. Механические характеристики не ухудшились, а предел прочности на сжатие даже увеличился до 22-23 Н/мм², что объясняется действием на материал высоких температур в рабочем пространстве котла (до 1300°С).

Учитывая положительные результаты, полученные при проведенном оценочном испытании защитного покрытия, было решено провести ремонтные работы на котле Е(ДЕ)-16-14ГМ паропроизводительностью 14 т/ч с использованием разработанного состава обмазки и технологии его нанесения. Состав сырьевой смеси был следующим (мас. %): связка (кремнезоль) 25,0; шамотный порошок (-1 мм.) 67,0; пластификатор (огнеупорная глина) 8,0. Был защищен верхний пояс топочного пространства, выполняемый из фасонных шамотных блоков, а также нижняя часть топочного пространства. Сушка его поверхности осуществлялась в два этапа: нагрев при температуре 70-80°С осуществлялся с помощью переносных электронагревателей в течение двух суток, затем в течение суток в топке сжигали дрова для поддержания в ней температуры 130-140°С, после чего котел был готов к эксплуатации. Кроме того, часть разрушенной обмуровки котла Е(ДЕ)-16-14ГМ размером 2,3×1,5×0,2 м была отремонтирована с помощью разработанной сырьевой смеси. Она состояла из двух компонентов – шамотный порошок (77 %) и кремнезоль (23 %). При этом исходили из того, что помимо высокой стойкости монолитной обмуровки будет получена и экономическая выгода от снижения затрат на проведение работ и на материалы. Расчеты показали, что затраты на материалы при создании монолитной обмуровки вместо кирпичной уменьшились вдвое, время твердения опытной обмуровки при температуре 20°С составило 20 ч., примерно 30 ч. сушили путем сжигания дров при температуре 70-75°С и затем поднимали температуру сушки до 150°С (и сушили еще 12 ч).

ВЫВОДЫ

1. На основе исследования механизма агломерирования (агрегирования, укрупнения) частиц пыли-уноса производства ферросилиция, сформулирована гипотеза об их роли в начале процессов техногенного минералообразования металлургических тонкодисперсных материалов (прежде всего - шламов).

2. Изучены процессы, дано научное обоснование и экспериментально подтверждена возможность получения ВКВС с малой объемной долей твердого. Установлено, что стадией, определяющей качество суспензии из мелкодисперсного техногенного материала, является стадия стабилизации, в течение которой в ней нарабатывается коллоидный компонент.

3. Изучен механизм твердения ВКВС с малой объемной долей твердого из сырьевых тиксотропных смесей. Показано, что главным процессом при затвердевании ВКВС является образование пленочного геля, создающего высокопрочные фазовые контакты конденсационной структуры.

4. Доказана возможность изготовления жаростойких покрытий на основе разработанной ВКВС с использованием шамотного или динасового порошка в качестве заполнителя.

5. Впервые экспериментально установлено, что при использовании вяжущей керамической суспензии с малой долей твердого в процессе конденсационного структурообразования, характерного для керамических суспензий, участвуют частицы заполнителя сырьевой смеси, в то время как у высококонцентрированной суспензии основную роль в этом процессе играют относительно крупные частицы самой суспензии (в том числе и при отсутствии заполнителя).

6. Разработана ресурсосберегающая технология изготовления как формованных, так и неформованных огнеупоров, в которой компонентами сырьевой смеси являются молотый бой огнеупорного (шамотного) кирпича, самораспадающийся шлак сталеплавильного производства, в качестве связки используется водная керамическая вяжущая суспензия кремнеземистого состава (кремнезоль технический). Определены физико-химические и механические характеристики изделий, полученных методом статического прессования и виброуплотнением, они соответствуют требованиям ГОСТ 390 - 96 «Изделия шамотные и полукислые общего назначения и массового производства»;

7. Промышленная апробация в течение полугода полученных штучных изделий (кирпича) и защитного покрытия обмуровки котлоагрегата показала хорошую механическую и термическую стойкость (отсутствие трещин, сколов и т.д.). Это позволило на крупном котле марки Е(ДЕ)-16-14ГМ из разработанной сырьевой смеси изготовить часть монолитной обмуровки и произвести защиту наиболее часто разрушающихся частей обмуровки топочного пространства разработанной обмазкой.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. «Рециклинг боя огнеупорных изделий в металлургии»/К.А. Черепанов, М.В. Темлянцев, А.А. Терре, Е.Н. Темлянцева. Изв. вузов. Черная металлургия. 2004. № 12. – С. 69 - 73
2. «Современные тенденции в области получения строительного и огнеупорного кирпича»/К.А. Черепанов, М.В. Темлянцев, А.А. Терре, Е.Н. Темлянцева// Вестник горно - металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии. Сб. науч. трудов. Вып. 13. Новокузнецк.: Изд. СибГИУ. 2004. – 209 с.
3. К.А. Черепанов, Терре А А , Е.С. Чернова. «К вопросу о рециклинге промышленных отходов в Кузбассе»// Сб. материалов. VII Международ. науч. - практ. конф. «Экология и жизнь». 25 - 26 11. 2004. Пенза.: Изд. ПДЗ. 2004. – С. 151 -154
4. К. А. Черепанов, А.А. Терре, А.Н. Бибко «О возможности производства огнеупорного кирпича из боя огнеупорных изделий, образующегося при ремонтах тепловых агрегатов»// Сб. материалов. XI Международ. науч. - техн. конф. «Промышленные и бытовые отходы: проблемы хранения, захоронения, утилизации, контроля». 24 - 25. -02. 2005. Пенза.: Изд. ПДЗ. 2005. – С. 90 - 91
5. «Тепловая работа пористых стеновых блоков из газокерамобетона, изготовленных на основе рециклинг - технологии»/К.А. Черепанов, М.В. Темлянцев, А.А. Терре, А.Н. Бибко// Вестник горно - металлург. секции РАЕН. Отделение металлургии. Сб. научн. трудов. Вып. 14. Новокузнецк.: Изд. СибГИУ. 2005. — С. 310 - 311
6. К.А. Черепанов, А.А. Терре, А.Н. Бибко.» Устойчивое развитие и безопасность жизнедеятельности»// Труды I Междунар. науч. - практ. конф. «Безопасность жизнедеятельности : экологические, производственные, правовые, медико - биологические и социальные аспекты». 8 - 9 07. 2005. Новокузнецк.: Изд. НФИ КемГУ. 2005. – С. 12 - 13
7. К.А. Черепанов, А.А. Терре, А.Н. Бибко «Получение высоконаполненных композиционных материалов из малопластичного вторичного сырья»// Сб. статей Международ. науч. - практ. конф. «Композиционные строительные материалы. Теория и практика». 17 - 18 .05. 2005. Пенза.: Изд. ПДЗ. 2005. – С. 235 - 237
8. А.А. Терре, А.Н. Бибко К.А. Черепанов «Об использовании керамобетона в теплоэнергетике»/Изв. вузов. Черн. металлургия. 2005. № 9. – С 68 - 69
9. К.А. Черепанов, А.А. Терре, А.Н. Бибко «Защитные покрытия футеровок тепловых агрегатов и рабочих поверхностей химических аппаратов» // Вестник Кемеровского гос. университета. Вып. 3(23). Кемерово.: 2005. – С. 69 - 71
10. К.А. Черепанов, А.А. Терре, А.Н. Бибко «Наукоемкие технологии и прогресс в области рециклинга отходов»// Труды I Международной науч. -

практ. конф. «Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия в Кузбассе». 4 - 6 .10.2005. Новокузнецк.: Изд. СибГИУ.2005. – С.

11. К.А. Черепанов, М.В. Темлянцев, А.А. Терре, А.Н. Бибко. «К вопросу о переработке и утилизации боя огнеупорных изделий, образующегося при ремонтах тепловых агрегатов». Сб. науч. тр. Вестник горно - металлург. секции РАЕН. Отделение металлургии. Вып. 15. Новокузнецк. Изд. СибГИУ.2005. – С.109 - 112