

УДК 666.616; 552.11

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЙ ПОРИСТЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

С. Е. БАРАНЦЕВА¹⁾, Ю. А. КЛИМОШ¹⁾, И. М. АЗАРЕНКО¹⁾, Н. Н. ГУНДИЛОВИЧ¹⁾, А. В. ПОСПЕЛОВ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь

Для улучшения экологической обстановки в Республике Беларусь актуальной проблемой является использование различных отходов промышленности. Это дает возможность не только экономить природное сырье, повышать эффективность производства, но и способствует улучшению экологического положения на предприятиях и прилегающих к ним территориях. По результатам проведенных экспериментальных исследований разработаны рецептуры сырьевых композиций, состоящих из отходов горнодобывающей и metallurgической промышленности, отечественной глины месторождения «Лукомль». Изготовлены керамические массы для приготовления сырцовых гранул и получены теплоизоляционные материалы, обладающие комплексом требуемых физико-механических характеристик – объемной плотностью, теплопроводностью, морозостойкостью, механической прочностью при сжатии.

Ключевые слова: экология; отходы промышленности; гранитоидные отсевы; пыль газоочистных установок; пористая структура; термообработка; физико-химические свойства.

THERMAL-INSULATING POROUS MATERIAL BASED ON WASTE OF MINING AND METALLURGICAL INDUSTRIES

S. E. BARANTSEVA^a, Yu. A. KLIMOSH^a, I. M. AZARANKA^a, M. M. HUNDZILOVICH^a, A. V. POSPELOV^a

^aBelarusian State Technological University,
13a Sverdlova Street, Minsk 220006, Belarus
Corresponding author: S. E. Barantseva (svetbar@tut.by)

Образец цитирования:

Баранцева СЕ, Климош ЮА, Азаренка ИМ, Гундилович НН, Поспелов АВ. Теплоизоляционный пористый материал на основе отходов горнодобывающей и металлургической промышленности. *Журнал Белорусского государственного университета. Экология*. 2020;4:91–97.
<https://doi.org/10.46646/2521-683X/2020-4-91-97>

For citation:

Barantseva SE, Klimosh YuA, Azaranka IM, Hundzilovich MM, Pospelov AV. Thermal-insulating porous material based on waste of mining and metallurgical industries. *Journal of the Belarusian State University. Ecology*. 2020;4:91–97. Russian.
<https://doi.org/10.46646/2521-683X/2020-4-91-97>

Авторы:

Светлана Евгеньевна Баранцева – кандидат технических наук, доцент; старший научный сотрудник кафедры технологии стекла и керамики.

Юрий Александрович Климош – кандидат технических наук, доцент; декан факультета химическая технология и техника.

Ирина Михайловна Азаренка – стажер младшего научного сотрудника кафедры технологии стекла и керамики.

Николай Николаевич Гундилович – ассистент кафедры технологии стекла и керамики.

Андрей Владимирович Поспелов – младший научный сотрудник Центра физико-химических методов исследования.

Authors:

Svetlana E. Barantseva, PhD (engineering), docent; senior researcher at the department of glass and ceramics technology. svetbar@tut.by

Yuriy A. Klimosh, PhD (engineering), docent; dean of the faculty of chemical technology and engineering. klim-aspir@mail.ru

Iryna M. Azaranka, trainee junior researcher at the department of glass and ceramics technology. ir_az@mail.ru

Mikalai M. Hundzilovich, assistant at the department of glass and ceramics technology. kolgund@mail.ru

Andrey V. Pospelov, junior researcher of the Center for physical and chemical research methods. Andrei29088@mail.ru

Currently, an actual problem is the use of various industrial wastes to improve the environmental situation in the Republic of Belarus which allows not only saving natural raw materials, increasing production efficiency, but also contributing to the improvement of the environmental situation at factories and adjacent territories. Ceramic mass compositions of the raw materials consisting of wastes from the mining and metallurgical industries, clay from the “Lukoml” deposit were developed as a result of the experimental studies. Ceramic masses were made for preparing raw granules and thermal-insulating materials were obtained with a set of required physical and mechanical characteristics – volumetric density, thermal conductivity, frost resistance, mechanical compressive strength.

Keywords: ecology; industrial waste; granitoid screenings; dust from gas cleaning units; porous structure; heat treatment; physical and chemical properties.

Введение

Разработка составов и температурно-временных параметров получения пористого заполнителя для легких бетонов на основе комбинированного использования техногенных отходов производства горнодобывающей промышленности и черной металлургии, к которым относятся гранитоидные отсевы и техногенные отвальные продукты от выпуска стали, явилась целью нашего исследования. В связи с этим, научные исследования, направленные на разработку технологий по переработке и утилизации вышеприведенных отходов являются весьма актуальными.

При аналитическом подходе к решению поставленных задач учитывались следующие прогнозные критерии для получения материалов:

- расчетный оксидный химический состав экспериментальных композиций с максимально возможным содержанием в сырьевых композициях техногенных компонентов, характеризующий экономические показатели получаемых материалов;
- обеспечение необходимого числа пластичности керамических масс для формования полупродукта (сырцовых гранул);
- оптимизация температурных параметров режима обжига для обеспечения пористой структуры и основных физико-химических свойств материалов;
- соответствие показателей физико-химических и эксплуатационных свойств нормативно-технической документации.

Материалы и методы исследования

В районах интенсивного развития горного производства особенно остро стоит проблема постоянно увеличивающихся площадей отвалообразований. Они негативно влияют на экологическую обстановку, заключающихся в увеличении занятых отходами производства полезных площадей, снижении качества земель из-за пылевых заносов с отвалов и хвостохранилищ. Микашевичское месторождение разрабатывается РУПП «Гранит», которое на сегодняшний день представляет собой многофункциональный технологический комплекс по производству дорожного щебня. В составе 21 млн т переработанных за год пород около 25 % (5,2 млн т) приходится на техногенные отходы, в частности на некондиционную фракцию – отсевы и циклонную пыль.

По химико-минеральному составу, как первому и главному признаку пригодности сырья, гранитоиды являются перспективной сырьевой основой для получения пористых теплоизоляционных силикатных материалов. Усредненный химический оксидный состав гранитоидных пород, согласно [1], представлен, мас. %: 60,85 SiO₂; 1,58 TiO₂; 15,40 Al₂O₃; 7,84 Fe₂O₃; 4,55 CaO; 2,85 MgO; 2,55 Na₂O; 4,41 K₂O, ппп 2,87. Основными минералами являются плагиоклазы, кварц, полевой шпат, роговая обманка, микроклин, амфибол; вторичными – эпидот, серицит, хлорит; акцессорными – сфен, апатит, магнетит, пирит.

В черной металлургии, в частности в сталеплавильном производстве ОАО «БМЗ» (Белорусский металлургический завод), в процессе выплавки стали в дуговых сталеплавильных печах образуются различные отходы, в том числе и пыль газоочистных установок (ПГУ), улавливаемая фильтрами в процессе очистки отходящих газов. Поскольку процессы сталеплавильного производства происходят при высоких температурах, цинк, железо и другие элементы, присутствующие в шихте, переходят в газовую фазу и далее накапливаются в аппаратах системы газоочистки. При этом количество техногенных отвальных продуктов достигает 30 % от объема выпуска стали, включая шлаки (около 80 %) и примерно 20 % – пыли и шламы газоочистки. Мировой суммарный прирост последних оценивается в 10–15 млн т в год. Складированные электросталеплавильные отходы формируют зону интенсивного загрязнения преимущественно щелочного типа, негативно влияют на атмосферу, гидросферу и почвенный покров окружающей местности, а через них – на состояние флоры, фауны и здоровье людей.

Экспериментально определенный усредненный химический оксидный состав ПГУ представлен, мас. %: 42,24 ZnO; 32,42 FeO+Fe₂O₃; 1,03 Al₂O₃; 4,85 CaO; 3,12 SiO₂; 2,40 K₂O; 5,23 Na₂O; 0,29 Cr₂O₃; 1,92 CuO;

1,23 SO₃; 2,63Cl [2]. Определение химического оксидного состава осуществлялось методом электронно-микроскопического анализа на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV с системой электронно-зондового энергодисперсионного химического анализа EDX JED-2201 (JEOL, Япония), оснащенном программным обеспечением с возможностью автоматической идентификацией пиков характеристического рентгеновского излучения элементов. Основными минеральными фазами являются преимущественно магнетит (FeO·Fe₂O₃), маггемит (γ -Fe₂O₃), шпинель Fe_{2+x}O₃·Zn_{1-x}O, вюстит (Fe_{1-x}O) и феррит (α -Fe). Присутствие маггемита, обладающего дефектной шпинелевой структурой типа магнетита, шпинели и вюстита, который является нестехиометрическим соединением с недостатком атомов железа, а также высокая дисперсность пыли должны существенно повышать ее реакционную способность в составе керамических масс при обжиге [2].

В соответствии с поставленной целью при проведении экспериментального исследования в качестве основы использовалась ранее разработанная сырьевая композиция для получения теплоизоляционного материала на основе гранитоидных отсевов (Г-3), объемная плотность которого 800–820 кг/м³, коэффициент вспучивания 2,3–2,8 [3].

Качественный состав экспериментальных сырьевых композиций керамических масс приведен в табл. 1. Путем грануляции полученной смеси изготавливается полуфабрикат – сырцовые гранулы, подлежащие дальнейшему обжигу, который обеспечивает формирование пористой структуры и надлежащие физико-химические характеристики. В отличие от сырьевой композиции Г-3, при подготовке керамических масс для формования сырцовых гранул как положительный фактор следует отметить отсутствие необходимости введения в сырьевые композиции, содержащие ПГУ, связующего компонента КМЦ (карбоксиметилцеллюлозы), поскольку необходимые формовочные свойства обеспечиваются за счет высокой дисперсности пыли и глинистого компонента.

Таблица 1

Качественный состав экспериментальных сырьевых композиций

Table 1

Qualitative composition of experimental raw material mixtures

Индекс	Компоненты сырьевых композиций					
	Гранитоидные отсевы	Глина легкоплавкая	Пыль газоочистительных устройств	Карбид кремния	КМЦ	Вода
Г-3	+	+	–	+	+	+
ГП-1	+	+	5	+	–	+
ГП-2	+	+	10	+	–	+
ГП-3	+	+	15	+	–	+
ГП-4	+	+	20	+	–	+
ГП-5	+	+	25	+	–	+
ГП-6	+	+	30	+	–	+

Термический анализ исследуемых составов с целью установления структурных, фазовых и химических изменений проводился на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 404 F3 Pegasus (NETZSCH, Германия) в интервале температур 30–1300 °C, среда – аргон (Ar). Метод ДСК основан на непрерывной регистрации разности теплового потока от образца и эталона или к образцу и эталону (изменения энталпии) как функции температуры или времени при нагревании образцов в соответствии с программой в заданной газовой атмосфере. Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии температурный интервал плавления гранитоидных пород соответствует (1160–1250) °C, глины (1070–1230) °C [4]. Известно [5], что процесс вспучивания сырцовых гранул происходит при образовании жидкой фазы и переходе массы в пиропластическое состояние, необходимое для его эффективного начала, и непосредственно связан с активным газовыделением, причем оба процесса должны совпадать по времени, поэтому температурный интервал плавления играет решающую роль при формировании пористой структуры материала.

Как показали данные ДСК, приведенные на рис. 1, температурный интервал плавления экспериментальных сырьевых композиций находится в довольно широком температурном интервале (эндоэффект

соответствует 1100–1240 °C). На кривой ДСК базовой сырьевой композиции Г-3 в области температур 300–430 °C наблюдается ярко выраженный экзотермический эффект, обусловленный выгоранием органической составляющей (КМЦ); эндоэффект при 680–690 °C соответствует разложению глинистых минералов, плавление происходит в интервале температур 1100–1250 °C. Резкое отличие кривых ДСК сырьевых композиций, содержащих пыль ПГУ, от кривой базовой композиции (Г-3) обусловлено сложностью химического и минерального состава пыли и, как следствие, присутствием различных термоэффектов, соответствующих процессам дегидратации, разложения, окисления и декарбонизации составляющих [2]. Эндотермические эффекты с минимумами при температурах выше 1100 °C связаны, по-видимому, с разложением шпинелей, входящих в состав исследуемых материалов, и формированием жидкой фазы в локальных областях, близких по составу к эвтектическим. Вышеуказанные явления будут вызывать повышение объемной плотности термообработанных образцов по мере увеличения количества вводимой ПГУ.

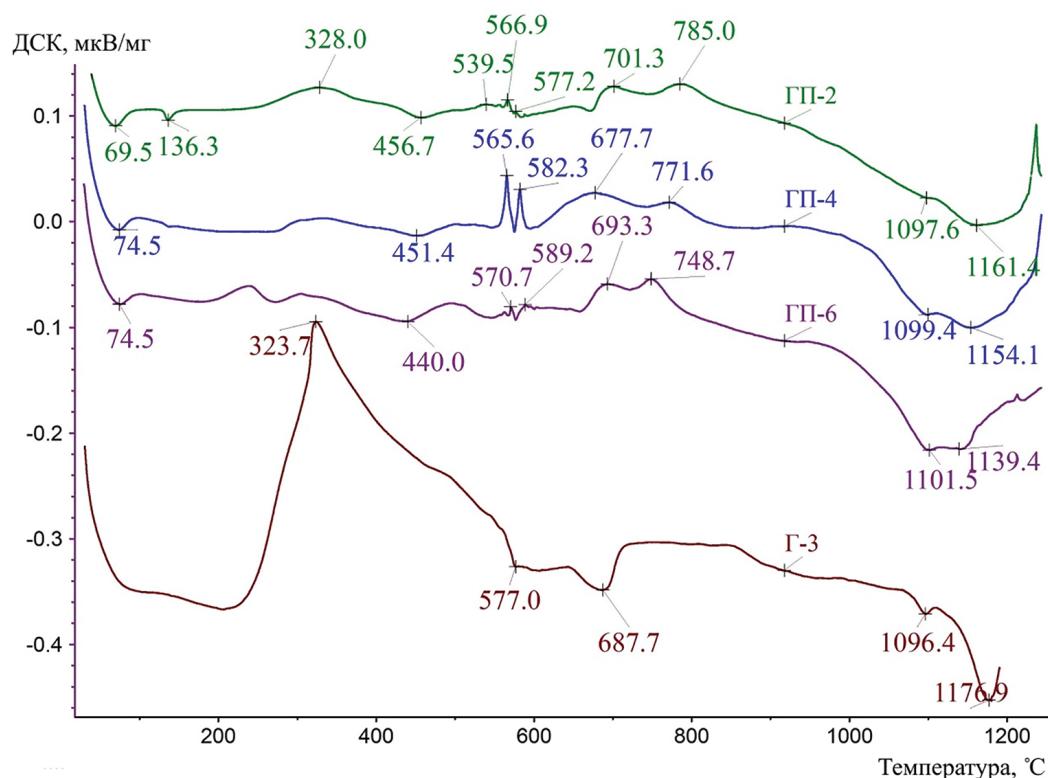
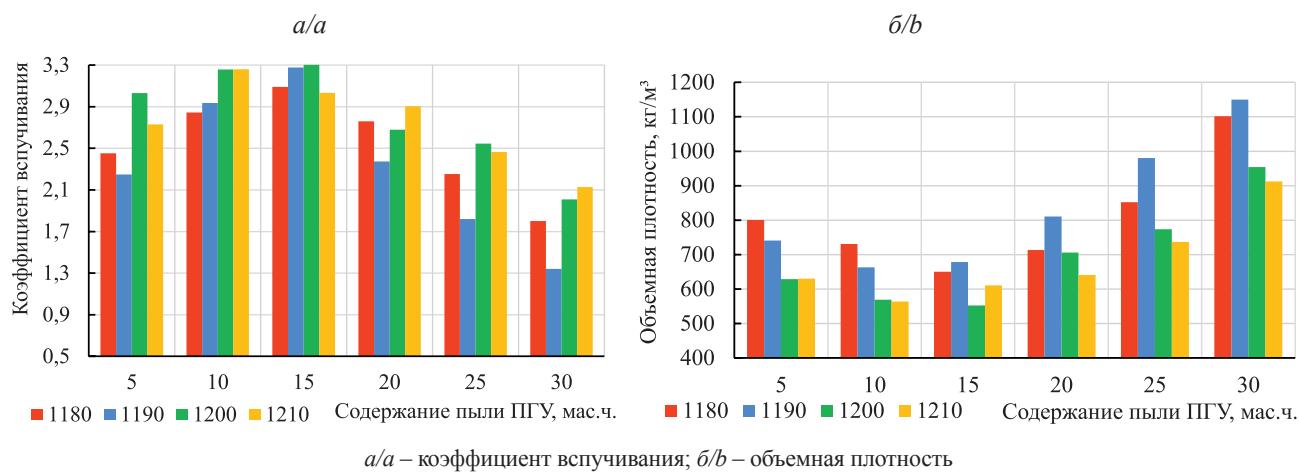


Рис. 1. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии сырьевых композиций

Fig. 1. Curves of differential scanning calorimetry of the raw materials

В связи с этим проведено детальное исследование влияния параметров термообработки при различных максимальных температурных экспозициях обжига с шагом варьирования температуры 10 °C на основные характеристики – коэффициент вспучивания и объемную плотность (рис. 2а,б). Анализ данных определения оптимальных температурных параметров обжига показал, что для образцов составов ГП-3 и ГП-4, содержащих 15 и 20 мас. ч. пыли соответственно, температурный интервал 1190–1200 °C обеспечивает коэффициент вспучивания (2,9–3,3) – (2,5–2,6) и объемную плотность (680–550) – (800–700) кг/м³. Эти составы интересны с точки зрения максимального содержания добавки пыли в сырьевой композиции. Дальнейшее увеличение ее количества приводит к значительному росту объемной плотности и уменьшению коэффициента вспучивания. По мере увеличения добавки пыли ПГУ в составах ГП 1 – ГП 6 происходит рост содержания оксидов цинка и железа, которые, по-видимому, встраиваются в структуру стекловидной фазы. Наряду с этим уменьшение содержания тугоплавких оксидов (SiO₂ и Al₂O₃) также способствуют активизации процесса образования жидкой фазы.



a/a – коэффициент вспучивания; *b/b* – объемная плотность

Рис. 2. Зависимость свойств образцов от содержания пыли ПГУ

Fig. 2. Dependence of the samples properties from the content of gas cleaning units dust

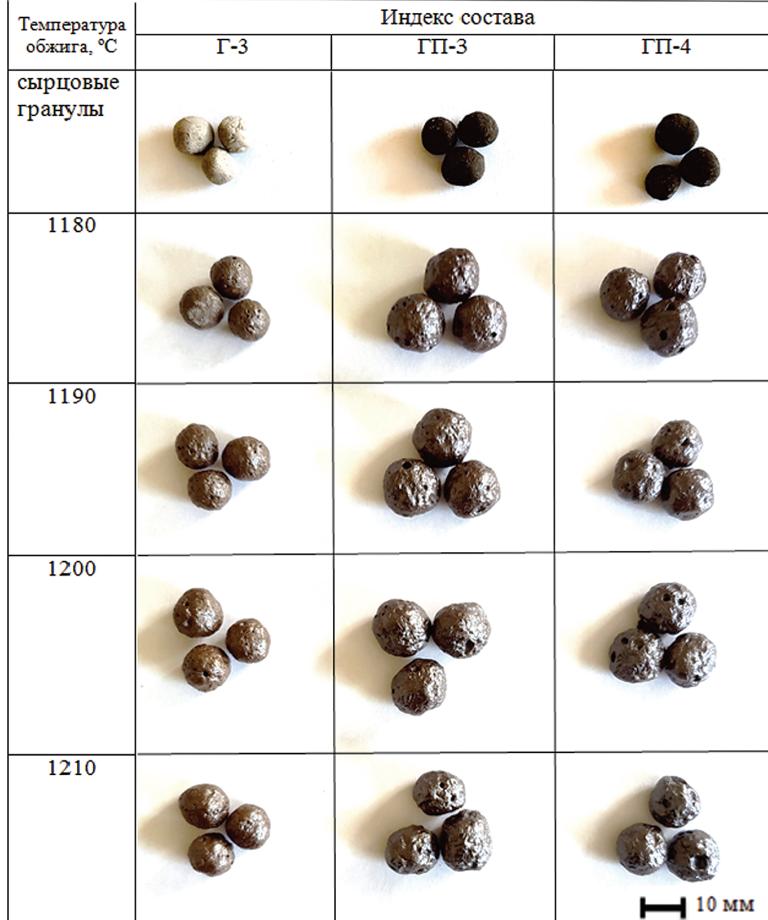
В табл. 2 приведены фотографии образцов Г-3, ГП-3 и ГП-4, термообработанных при различных температурах обжига. Отчетливо просматривается увеличение объема сырцовых гранул, соответствующее изменению коэффициента вспучивания, приведенному на рисунке 2а, при этом усиливается склонность к остекловыванию поверхности гранул, что непосредственно связано с повышением температуры обжига.

Таблица 2

Фотографии образцов сырцовых гранул и термообработанных при различных температурах

Table 2

Photos of the samples of raw and heat-treated at different temperatures granules



Изучение пористой структуры проводилось на свежеприготовленных поперечных срезах обожженных гранул (табл. 2) при увеличении в 2,5 раза, что позволило оценить характер, размеры и распределение пор по объему (табл. 3).

Таблица 3

Оценка пористой структуры гранул, обожженных при различных температурах, на основе гранитоидных пород с добавкой пыли ПГУ

Table 3

Evaluation of the porous structure of granules heat treat at different temperatures based on granitoid rocks with the addition of gas cleaning units dust

Температура обжига, °C	Образец состава Г-3	Оценка структуры	Образец состава ГП-3	Оценка структуры	Образец состава ГП-4	Оценка структуры
1180		Структура равномерная, преобладают поры изометрические округлые, различных размеров		Структура равномерная, преобладают изометрические округлые поры практически равного диаметра		Структура равномерная, преобладают поры изометрические округлые, различных размеров
1190		Структура равномерная, преобладают поры открытого типа, изометрические округлые, различных размеров		Структура равномерная, преобладают изометрические округлые поры увеличенного диаметра		Структура равномерная, преобладают изометрические округлые поры практически равного диаметра
1200		Резкое увеличение размера пор, уменьшение прочности гранулы		Структура равномерная, преобладают изометрические округлые поры увеличенного диаметра		Структура равномерная, преобладают изометрические округлые поры увеличенного диаметра
1210		Дальнейший рост пор, увеличение количества стеклофазы		Структура неравномерная, преобладают изометрические округлые поры различного диаметра		Структура равномерная, преобладают изометрические округлые поры увеличенного диаметра

Установлено что оптимальным температурным интервалом обжига является 1180–1190 °C, что следует из табл. 2, 3. Эта температурная экспозиция эффективна для термообработки сырцовых гранул как базового состава (Г-3), так и с добавкой ПГУ (ГП-3, ГП-4).

Насыпная плотность пористых материалов, определенная отношением массы образцов к занимаемому объему, составляет – (385–550) кг/м. Теплопроводность определялась на приборе «Измеритель теплопроводности строительных материалов ИТП–МГ4 «100». В кювету размером 10×10 см сплошным слоем (преимущественно до 25 мм) засыпались гранулы теплоизоляционного материала, через которые проходил поток воздуха при температуре 35 °C. Измерение проводилось до определенного значения коэффициента теплопроводности, автоматически регистрируемого на панели прибора, который составил (0,075–0,085) Вт/м·К. Значение механической прочности, определенное на гидравлическом прессе Galdabini Quasar 100, S/N VD11 сдавливанием в цилиндре при обеспечении необходимого усилия, равномерного и плавного увеличения нагрузки, составляло (2,0–2,2) МПа. Водопоглощение (2–7) % и морозостойкость (150–160) циклов определены согласно ГОСТ 9758–2012.

Таким образом, показатели вышеуказанных свойств соответствуют требованиям, предъявляемым к теплоизоляционным материалам аналогичного назначения.

Заключение

В результате проведенных экспериментальных исследований разработаны рецептуры сырьевых композиций, состоящих из отходов горнодобывающей и металлургической промышленности, отечественной глины месторождения «Лукомль», из которых изготовлены керамические массы для приготовления сырцовых гранул и получены теплоизоляционные материалы, обладающие комплексом требуемых физико-механических характеристик – объемной и насыпной плотностью, теплопроводностью, морозостойкостью, механической прочностью при сжатии.

Учитывая фактор промышленной разработки Микашевичского месторождения строительного камня и наличия значительного количества некондиционной фракции – гранитоидных отсевов, большого количества техногенных отвальных отходов электросталеплавильного производства, которые исчисляются миллионами тонн, подтверждена целесообразность их использования для получения теплоизоляционных пористых материалов, а также экономическая и экологическая эффективность комплексной утилизации двух видов отходов.

Библиографические ссылки

1. Пап АМ и др. *Химические анализы горных пород кристаллического фундамента Белоруссии*. Минск: Наука и техника; 1988. 243 с.
2. Богдан ЕО и др. Комплексное исследование физико-химических свойств пыли металлургического производства в целях определения основных направлений ее переработки. *Стекло и керамика*. 2020;5:26–34.
3. Бобкова НМ, Баранцева СЕ, Позняк АИ. Получение пористого теплоизоляционного заполнителя из отходов гранитоидных пород – рациональный путь их утилизации и улучшения экологической обстановки региона. В: *Геология и минерально-сырьевые ресурсы запада восточно-европейской платформы: проблемы изучения и рационального использования. Материалы международной научной конференции, посвященной 215-летию со дня рождения И. Домейко, г. Минск, 31 июля – 03 августа 2017 г.* Минск: [б. и.]; 2017. с. 96–99.
4. Баранцева СЕ. И др. Формирование пористой структуры теплоизоляционных керамических материалов на основе магматических пород Республики Беларусь. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2019;6:19–23.
5. Ицкович СМ. *Заполнители для бетонов*. Минск: Вышэйшая школа, 1983. 214 с.

References

1. Pap AM, et al. *Himicheskie analizy gornyh porod kristallicheskogo fundamenta Belorussii* [Chemical analyzes of rocks of the crystalline basement of Belarus]. Minsk: Nauka i technika; 1988. 243 p. Russian.
2. Bogdan EO, et al. *Kompleksnoe issledovanie fiziko-himicheskikh svojstv pyli metallurgicheskogo proizvodstva v celyah opredeleniya osnovnyh napravlenij ee pererabotki* [Comprehensive study of the physical and chemical properties of metallurgical production dust in order to determine the main directions of its processing]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics]. 2020;5:26–34. Russian.
3. Bobkova NM, Barantseva SE, Poznyak AI. *Poluchenie poristogo teploizolyacionnogo zapolnitelya iz othodov granitoidnyh porod – racional'nyj put' ih utilizacii i uluchsheniya ekologicheskoy obstanovki regiona* [Obtaining a porous thermal-insulating filler from waste of granitoid rocks – a rational way of their utilization and improvement of the ecological situation in the region]. In: *Geology and Mineral-Raw Material Resources of the West of the East European Platform: Problems of Study and Rational Use: Proceedings of the International Scientific Conference dedicated to the 215th anniversary of the birth of I. Domeyko, Minsk, 2017 July 31 – August 03. Minsk: [publisher unknown]; 2017. p. 96–99. Russian.*
4. Barantseva SE, et al. *Formirovanie poristoj struktury teploizolyacionnyh keramicheskikh materialov na osnove magmaticheskikh porod Respubliki Belarus'* [Formation of the porous structure of heat-insulating ceramic materials based on magmatic rocks of the Republic of Belarus]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractories and technical ceramics]. 2019;6:19–23. Russian.
5. Itskovich SM. *Zapolniteli dlya betonov* [Aggregates for concrete]. Minsk: Vysshaja shkola; 1983. 214 p. Russian.

Статья поступила в редколлегию 15.09.2020.
Received by editorial board 15.09.2020.