



Э. М. М. Эвайс¹ (✉), Р. М. Эльсаадани², А. А. Ахмед², Н. Х. Шалаби³,
Б. Э. Х. Аль-Анадули⁴

¹ Отделение огнеупоров и керамики Центрального металлургического научно-исследовательского института, Каир, Египет

² Факультет неорганической химии Хелуанского университета, Хелуан, Египет

³ Египетский нефтяной научно-исследовательский институт, Каир, Египет

⁴ Отделение химии факультета науки Каирского университета, Гиза, Египет

УДК 666.362:666.762.2.043.2

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ ИЗДЕЛИЯ ИЗ ШЛАМА ВОДООЧИСТНОЙ СТАНЦИИ И ЗОЛЫ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ*

Теплоизоляционные огнеупорные изделия различной плотности успешно изготовлены путем обжига смеси из шлама, полученного на станции водоподготовки электростанции Эль-Куреймат (El-Kureimat), находящейся в Гизе, Египет, и золы рисовой шелухи. Из смесей, содержащих различные пропорции шлама, полученного на станции водоподготовки (sludge of water treatment SWT), и золы рисовой шелухи (rice husk ash RHA) формовали, высушивали и обжигали при различных температурах в диапазоне 800–1200 °С образцы. Шлам, полученный на фильтр-прессе, высушивали и обжигали в том же температурном диапазоне. Исследованы физико-механические свойства обожженных образцов из шлама и золы рисовой шелухи и шлама с фильтр-пресса. Шлам, полученный на водоочистной станции, можно с успехом использовать для производства высококачественных теплоизоляционных огнеупорных изделий, предназначенных для использования в различных областях.

Ключевые слова: шлам со станции водоподготовки (SWT), удаление шлама, зола рисовой шелухи (RHA), обжиг, параметры уплотнения, механические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

На станциях очистки и подготовки воды, имеющих при электростанциях, производится удаление примесей, содержащихся в источниках сырой воды. При этом используются различные химические вещества (коагулянты и полимеры). Промежуточным продуктом этих процессов является шлам. Состав и свойства шлама зависят от качества сырой воды и типа химикатов, применяемых в ходе ее обработки. На станциях водоподготовки образуется большое количество шлама в результате таких видов обработки, как коагуляция, флокуляция и фильтрация. Шлам, полученный на станциях водоподготовки, перерабатывают, чтобы снизить его объем, сделать шлам безвредным и стабильным, извлечь из него полезные составляющие и обеспечить такие условия для его дальнейшего размещения, чтобы он не представлял угрозы для окружающей среды [1, 2]. Обычно такой шлам содержит высокие концентрации солей алюминия и железа, а так-

же смеси органических и неорганических материалов [2].

В Египте на станциях водоподготовки образуются большие объемы шлама. Обычной практикой является сброс этого шлама в ближайшую реку или ручей, в результате чего происходит накопление алюминия в воде и, как следствие, в организме людей. Хорошо известно, что накопление алюминия в клетках мозга ведет к болезни Альцгеймера и к замедлению умственного развития детей [3, 4]. Размещение шлама на свалках непрактично из-за высокой стоимости транспортировки и ограниченности объемов свалок. Поэтому недавно был предложен метод использования шлама, полученного на станциях водоподготовки, для изготовления шламо-цементных изделий [5–7].

С другой стороны, использование отходов сельского хозяйства также представляет собой важную задачу по охране окружающей среды. Рисовая шелуха — наиболее широко распространенный вид отходов сельского хозяйства во многих странах мира. Шелуха представляет собой очень твердую оболочку зерна риса, защищающую его во время роста [8]. Это самый большой по объему побочный продукт молотыбы риса-сырца. Шелуха содержит 75–85 мас. % органического летучего вещества и золу в количестве 15–25 мас. % в зависимости от предприятия, климатических условий и геологического положения [9]. В Египте и

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (6–7 апреля 2017 г., Москва).



Э. М. М. Эвайс

E-mail: dr_ewais@hotmail.com

в большинстве стран, производящих рис, шелуху либо выбрасывают на свалку, причиняя урон окружающей среде, либо сжигают с целью теплообразования, в результате чего в окружающую среду попадают зола рисовой шелухи (RHA) [10], а также огромные количества загрязняющих атмосферу газов. Зола состоит главным образом из диоксида кремния (87–97 %), небольшого количества щелочей и некоторых следовых элементов [9, 11]. Диоксид кремния присутствует в структуре целлюлозы рисовой шелухи в виде активного гидратированного аморфного опалина [12]. В зависимости от продолжительности процесса сгорания, его интенсивности и температуры, а также от наличия примесей в золе диоксид кремния либо остается в аморфной фазе, либо превращается в различные кристаллические полиморфы [12–14]. Отходы сельского хозяйства (подобные RHA) являются подходящими материалами для широкого применения в промышленности, поскольку они обладают низкой или нулевой стоимостью, легко доступны и обладают такими потенциально привлекательными свойствами, как высокое содержание активного диоксида кремния, высокая пористость и низкая собственная масса, а также большой удельной поверхностью и низкой теплопроводностью [10, 15]. В последнее время предпринимаются многочисленные попытки применения RHA, содержащей много кремния, в производстве самой разнообразной продукции [9, 10, 12, 14, 16–26]. Но, несмотря на множество разработанных технологий, лишь небольшая доля имеющейся рисовой шелухи находит полезное применение [8].

В настоящем исследовании рассмотрены два небезопасных для окружающей среды вида отходов: первый — шлам, получаемый на станциях переработки сырой воды и сточных вод на электростанции Эль-Куреймат (Гиза, Египет); второй — зола рисовой шелухи (RHA). Эти отходы были использованы в производстве ценных с коммерческой точки зрения теплоизоляционных огнеупорных изделий. Нами исследованы два технологических процесса. Технология литья была применена по отношению к смесям из шлама и RHA, фильтр-прессование использовали в качестве технологического процесса при обработке шлама без шелухи. Было изучено влияние этих технологий на свойства производимых изделий, а также рассмотрено влияние переработки шлама и золы на окружающую среду и проблемы размещения отходов.

МАТЕРИАЛЫ И ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные материалы

При проведении исследований использовали сырой шлам в виде суспензии и шлам в виде лепешки с фильтр-пресса. Оба шлама взяты со станции обработки воды на электростанции Эль-Куреймат (Гиза, Египет). Представительные пробы отбирали еженедельно в течение 3 мес. Зола рисовой шелухи

была получена при контролируемом горении шелухи, получаемой с предприятий, занимающихся молотью риса в Каире, Египет. Сгорание происходило в воздухе с использованием лабораторной печи для обжига (laboratory-sintering machine) в Центральном металлургическом научно-исследовательском институте (Central Metallurgical Research and Development Institute (CMRDI)). Процесс сгорания был идентичен процессу горения рисовой шелухи при ее сжигании на предприятиях по генерированию тепла.

Ход эксперимента

Состав шихты

В различных весовых пропорциях смешивали золу рисовой шелухи с необработанным сырым осадком (шламом). Сырьевые материалы были тщательно перемешаны, чтобы обеспечить однородность смеси. Замешенное тесто отливали в деревянные формы в виде кубиков с размером ребра 20 см и затем подвергали воздействию вибрации. Были изготовлены образцы из смесей трех вариантов по соотношению компонентов (табл. 1).

Отлитые в форму образцы сначала были высушены без прямого воздействия солнечных лучей, чтобы избежать растрескивания. Лепешки из обезвоженного шлама после его обработки на фильтр-прессе высушивали и разрезали с помощью электропилы. Таким образом были изготовлены образцы для исследования в лабораторных условиях (рис. 1).

Литые образцы и образцы, взятые с фильтр-пресса, были высушены при 95 °С в течение 24 ч, а

Таблица 1. Состав шихты, %

Шихта	Шлам	Зола рисовой шелухи
1	100	0
2	95	5
3	90	10

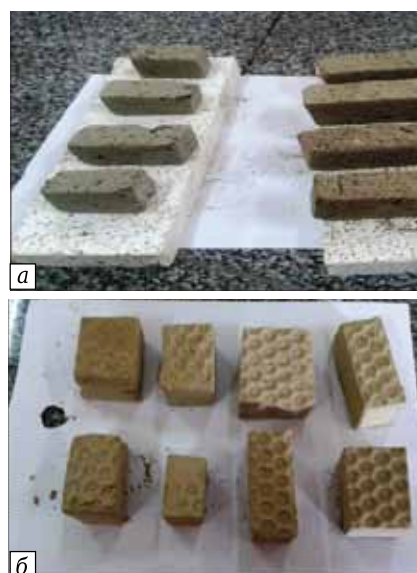


Рис. 1. Изготовленные образцы: а — литые; б — из лепешки с фильтр-пресса

затем обожжены в муфельной печи при различных температурах (800, 900, 1000, 1100 и 1200 °C) в течение 2 ч. Размеры и масса образцов до и после обжига были определены с помощью штангенциркуля с цифровой индикацией и точных весов с цифровой индикацией.

Тестирование и характеристики

Химический состав исходных материалов определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (XRF, модель Axios, Голландия). Термоанализ проводили с помощью прибора TG-DSC NETZSCH STA 409C/CD: образцы нагревали на воздухе от комнатной температуры до 1400 °C со скоростью 10 °C/мин. Порошок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ являлся эталоном.

Минеральный состав сырьевых материалов и обожженных шихт определяли с помощью рентгеновского дифрактометра модели «Brukeradvanced D8 Kristalloflex» (Cu K_α -излучение, отфильтрованное с помощью Ni; $\lambda = 1,544 \text{ \AA}$).

Показатели степени уплотнения (открытую пористость и кажущуюся плотность спеченных материалов) определяли с помощью метода Архимеда путем погружения в этанол при вакуумметрическом давлении согласно стандарту ASTM C 830-00, 2000. Изменения линейной усадки всех образцов рассчитывали с помощью штангенциркуля, измеряя их диаметры до и после усадки.

Механические свойства в виде показателя предела прочности при сжатии обожженных образцов определяли при скорости 1,3 мм/мин с помощью универсального прибора «Shimadzu, UH-F 1000 KN», Японии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные сырьевые материалы

Основные характеристики сырьевых материалов были определены с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) и метода рентгеновской дифракции (XRD). Химический состав сырого необработанного шлама и золы рисовой шелухи приведен в табл. 2.

Главными химическими компонентами шлама являются оксиды кремния, алюминия и же-

леза. Это поразительно походит на химический состав кирпичной глины, но содержание оксида алюминия несколько ниже [27]. RHA содержит в основном диоксид кремния (79,84 %), который является главным химическим компонентом кирпичной глины, с небольшими примесями в виде оксидов кальция, алюминия, магния, натрия и железа вместе с 1,16 % SO_3 и 1,63 % Cl^- [22]. Можно утверждать, что потери при прокаливании (7,18 %), вероятно, объясняются присутствием свободного углерода в золе рисовой шелухи. Это означает, что RHA является отличным заменителем кирпичной глины.

Минеральный состав сырого шлама и золы рисовой шелухи определяли с помощью метода рентгеновской дифракции (XRD). График рентгеновской дифракции шлама представлен на рис. 2. Видны две основные кристаллические фазы: кварц (SiO_2 , JCPDS#05-0490) и альбит ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, JCPDS#01-0739).

На графике рентгеновской дифракции золы рисовой шелухи (рис. 3) видно, что она состоит главным образом из аморфного диоксида кремния SiO_2 . Не обнаруживается никаких пиков, кроме сивьита (KCl, JCPDS#73-0380) на d -промежутках 3,14 и 2,22. Ореол на $2\theta = 15\div 35^\circ$ является особенностью рентгеновской дифракции аморфного SiO_2 с силаноловыми (Si–OH) группами [28].

Были также проведены термогравиметрический анализ (TG) и дифференциальная сканирующая

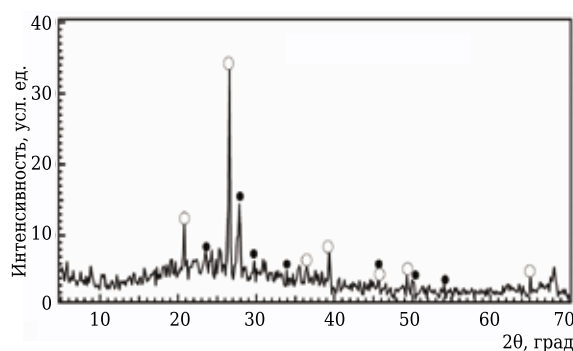


Рис. 2. График рентгеновской дифракции (XRD) сырого шлама: ○ — кварц; ● — альбит

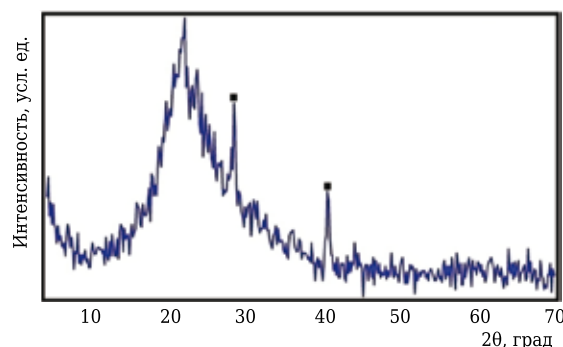


Рис. 3. График рентгеновской дифракции (XRD) RHA: ■ — сивьит

Таблица 2. Химический состав сырого шлама и золы рисовой шелухи, мас. %

Оксид	Сырой шлам	Зола рисовой шелухи
SiO_2	34,43	79,84
Fe_2O_3	8,203	0,33
Al_2O_3	16,549	0,60
CaO	4,539	1,34
MgO	0,716	0,75
SO_3	2,572	1,16
TiO_2	0,920	—
Na_2O	0,212	0,50
K_2O	0,416	5,09
P_2O_5	0,726	1,58
MnO	0,150	—
Cl^-	—	1,63
$\Delta m_{\text{прк}}$	30,2	7,18

шая калориметрия (DSC) шлама и золы рисовой шелухи. На рис. 4 представлены кривые TG и DSC, полученные при изучении сырого шлама в диапазоне 0–1200 °C. По кривой DSC видно, что потери массы (~4 мас. %) при температуре примерно 100 °C, вероятно, объясняются исчезновением остаточной влажности. Согласно исследованию Гали и др. (Ghaly A. E. et al.) [29], это объясняется испарением воды, находящейся внутри образцов, и воды на их поверхности, удерживавшейся благодаря поверхностному натяжению. Значительная потеря массы наблюдается в ходе первой стадии при температуре до 320 °C. Затем следует вторая стадия, которая заканчивается при 680 °C. Кривая DSC показывает значительные экзотермические реакции, сопровождающиеся потерей массы в количестве ~8 мас. % при температурах до 350 °C. Это объясняется термическим разложением термолабильных компонентов органического материала (протеинов и карбоксильных групп) [30] и дегидроксилированием имеющих глины. Медленная постепенная потеря массы, происходящая при температурах выше 630 °C на TG-кривой, возможно, объясняется диссоциацией химически связанной (или структурированной) воды, имеющейся в составе гидроксильной группы каолининовой глины.

На рис. 5 представлены кривые TG и DSC золы рисовой шелухи в диапазоне 0–1200 °C. Кривая DSC демонстрирует первоначальную потерю массы (~4 мас. %) при температуре примерно 90 °C, что, вероятно, объясняется потерей воды, содержащейся в образце. Основная потеря массы в количестве ~20 мас. % наблюдается в температурном диапазоне от 283 до 600 °C и объясняется высвобождением органических летучих веществ [31] и сгоранием горючего материала (связанного углерода), имеющегося в образце. Летучие вещества сгорают в присутствии кислорода, в результате чего наблюдается широкий экзотермический пик на кривой DSC в точке около 450 °C. Небольшая постепенная потеря массы на кривой TG при температурах выше 600 °C объясняется дальнейшим окислением углерода в остаточном промежуточном веществе с образованием других летучих веществ. Кроме того, происходит высвобождение влаги во время превращения силаноловых (Si–OH) групп в силоксановые (Si–O–Si) группы в кристобалите [32]. Следовательно, кривая DSC демонстрирует экзотермическую реакцию в ходе теплового разложения и эндотермический пик в процессе удаления воды.

Фазовый состав обожженных шихт

На рис. 6–10 представлены графики рентгеновской дифракции (XRD) обожженных образцов, изготовленных методом литья и из лепешки шлама, взятого с фильтр-пресса. Обжиг проводился в диапазоне от 800 до 1200 °C с интервалами 100 °C. Видно, что в обожженных образцах присутству-

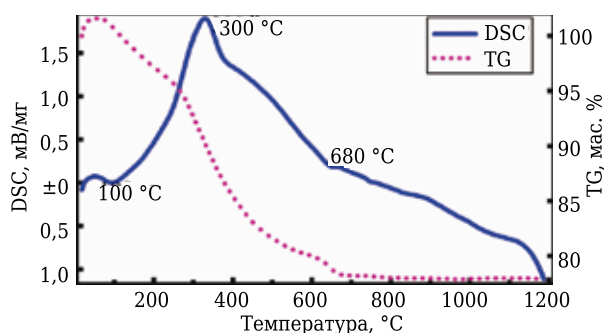


Рис. 4. Кривые TG и DSC сырого шлама

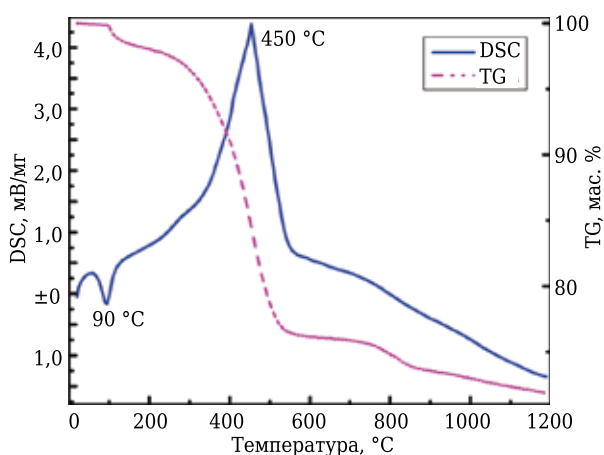


Рис. 5. Кривые TG и DSC золы рисовой шелухи

ют кристаллические фазы кварца, альбита, ангидрита, кристобалита и кианита. Появление или исчезновение любой из фаз зависит и от температуры обжига, и от состава золы рисовой шелухи (от количества в ней SiO₂). При рассмотрении графиков рентгеновской дифракции обнаружено следующее:

- при 800 °C все образцы состоят главным образом из кварца, альбита и ангидрита;
- при 900 °C все образцы состоят в основном из кварца, альбита, ангидрита, кристобалита

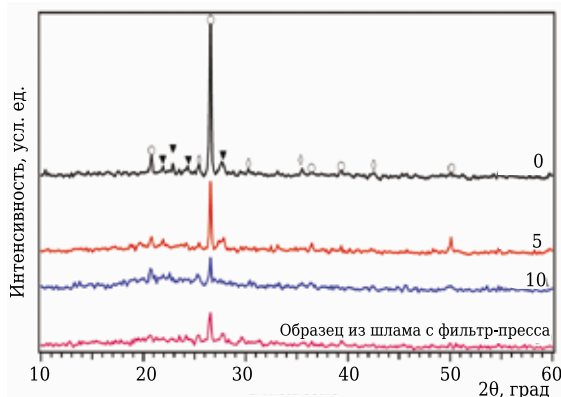


Рис. 6. Графики рентгеновской дифракции образцов, спеченных при 800 °C в течение 2 ч: ○ — кварц; ◇ — андалузит; ▼ — альбит. Добавка RHA, мас. %, указана на графиках

и кианита. При этой температуре в результате реакции между диоксидом кремния и оксидом алюминия образуется новая стекловидная фаза — кианит. По мере повышения температуры до 900 °C CaO, MgO, K₂O и Na₂O образуют расплав, который катализирует реакцию между SiO₂ и Al₂O₃ с образованием новой стекловидной фазы — кианита. При этой температуре происходит также преобразование кварца в кристобалит;

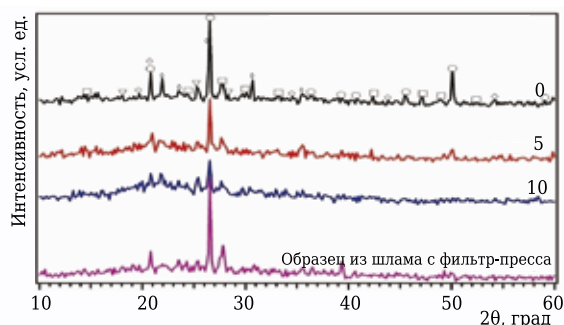


Рис. 7. Графики рентгеновской дифракции образцов, спеченных при 900 °C в течение 2 ч: ○ — кварцит; □ — альбит; ▽ — ангидрит; ◇ — кристобалит; ◇ — кианит. Добавка RHA, мас. %, указана на графиках

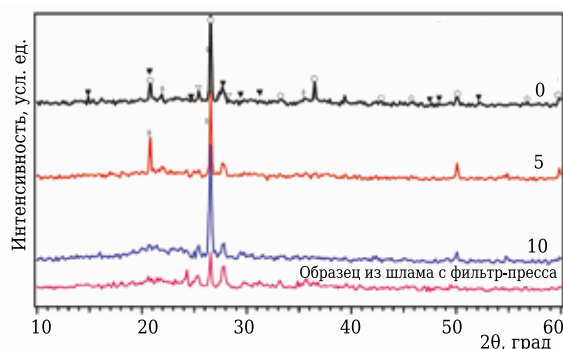


Рис. 8. Графики рентгеновской дифракции образцов, спеченных при 1000 °C в течение 2 ч: ○ — кварц; ▼ — альбит; ◆ — кристобалит; ▼ — ангидрит; ◆ — кианит. Добавка RHA, мас. %, указана на графиках

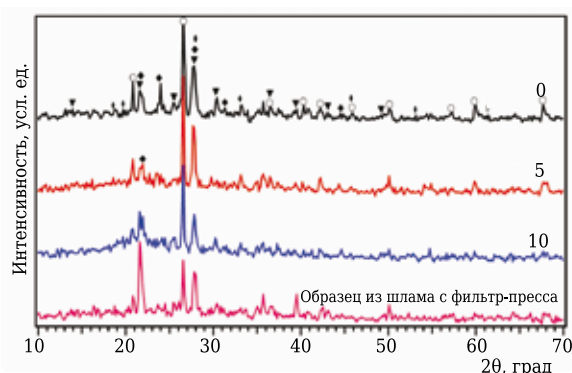


Рис. 9. Графики рентгеновской дифракции образцов, спеченных при 1100 °C в течение 2 ч: ○ — кварц; ▼ — альбит; ◆ — кианит; ◆ — кристобалит. Добавка RHA, мас. %, указана на графиках

– при 1000 °C таких значительных изменений, как при температуре 900 °C, не наблюдается. Обнаружилось, что все образцы состоят в основном из кварца, альбита, ангидрита, кристобалита и кианита;

– при 1100 °C фаза ангидрита исчезла в результате диссоциации CaSO₄. Обоженные образцы состоят главным образом из кварца, альбита, кристобалита и кианита;

– при 1200 °C преобладающими фазами во всех образцах являются кварц, альбит, кристобалит и кианит.

Добавка золы рисовой шелухи изменяет графики рентгеновской дифракции следующим образом.

1. Дает увеличение гистерезиса, или высшей точки линий XRD, в диапазоне 2θ = 15÷35°. Это объясняется большим содержанием аморфного диоксида кремния в RHA. Ореол при 2θ = 15÷35° является особенностью графика рентгеновской дифракции аморфного SiO₂ с силановыми (Si–OH) группами [28].

2. Интенсивность основного пика (SiO₂) у спеченных образцов значительным образом снижается по мере увеличения количества добавки золы рисовой шелухи. Это означает, что SiO₂, содержащийся в шламе, превращается в некоторые некристаллические фазы.

Механические свойства

Предел прочности при сжатии

На рис. 11 показана зависимость предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ образцов, изготовленных путем литья или путем прессования на пресс-фильтре, от температуры спекания. Предел прочности при сжатии образцов без RHA возрастает с 1,0 до 20,0 МПа при повышении температуры обжига с 800 до 1200 °C. Показатели предела прочности при сжатии снижаются при добавке RHA к шламу, если сравнивать с $\sigma_{сж}$ образцов из чистого шлама при такой же температуре обжига. При добавлении 5 и 10 мас. % RHA предел прочности при сжатии обожженных образцов возрастает соответственно с 0,5 до 16,0 МПа и с 0,32 до

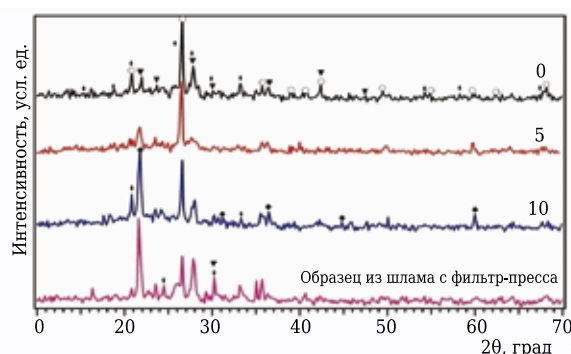


Рис. 10. Графики рентгеновской дифракции образцов, спеченных при 1200 °C в течение 2 ч: ○ — кварц; ▼ — альбит; ◆ — кианит; ◆ — кристобалит. Добавка RHA, мас. %, указана на графиках

12,0 МПа при повышении температуры с 800 до 1200 °С. Такое заметное увеличение $\sigma_{сж}$ при повышении температуры обжига, вероятно, объясняется снижением открытой пористости вдобавок к образованию керамической связки при более высоких температурах. Наблюдаемое снижение $\sigma_{сж}$ при увеличении содержания RHA независимо от температуры вполне понятно, так как RHA характеризуется большим количеством пор.

С другой стороны, $\sigma_{сж}$ образцов, изготовленных из шлама с фильтр-пресса увеличивается с 2,2 до 28,5 МПа по мере повышения температуры обжига с 800 до 1200 °С. Это объясняется их более низкой пористостью по сравнению с этим показателем образцов, изготовленных методом литья. Снижение пористости объясняется тем, что на фильтр-прессе во время механического обезвоживания шлама применяется высокое давление (25,0 МПа). Кроме того, в таких образцах нет никакого другого поросодержащего материала, как, например, RHA. По полученным результатам можно сделать вывод, что предел прочности при сжатии зависит и от содержания RHA, и от температуры обжига. Влияние температуры обжига на $\sigma_{сж}$, вероятно, объясняется тем, что повышение температуры обжига обеспечивает завершение процесса кристаллизации и закрытие открытых пор. В результате образуется керамическая связка и увеличивается предел прочности при сжатии прошедших кристаллизацию изделий [33].

Полученные результаты исследования предела прочности при сжатии образцов, изготовленных методом литья и из материала, полученного на фильтр-прессе, дают основание утверждать, что эти материалы можно использовать для изготовления теплоизоляционных изделий. Причем обезвоженный шлам (лепешка с фильтр-пресса) можно использовать без какой-либо дополнительной обработки в качестве изделий малой плотности в строительстве.

Физические свойства

Потеря массы при прокаливании

Потеря массы при прокаливании в изделиях в ходе обжига происходит главным образом в результате устранения органических соединений (микробиологических патогенов, грибов и бактерий) и неорганического соединения CaCO_3 . Поскольку шлам без добавки золы рисовой шелухи не подвергался предварительной тепловой обработке (как зола рисовой шелухи), единственным источником органического и неорганического вещества в смеси является в основном сам шлам. На рис. 12 показана потеря массы в результате прокаливании образцов, изготовленных методом литья и изготовленных из лепешки с фильтр-пресса в зависимости от температуры обжига. Видно, что потеря массы образцов, не содержа-

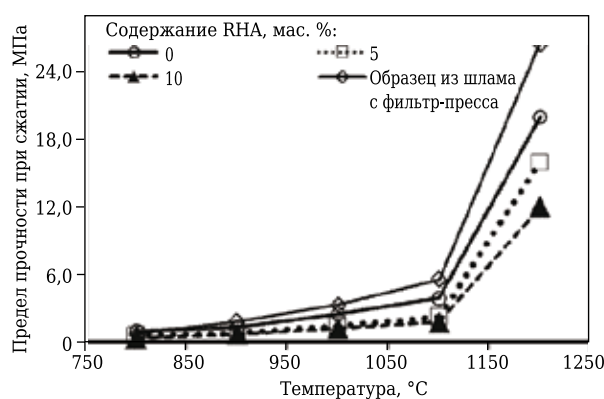


Рис. 11. Предел прочности при сжатии обожженных образцов в зависимости от температуры обжига

щих RHA (сырой шлам), увеличивается с 14 до 22 % при повышении температуры обжига с 800 до 1200 °С. При содержании в образцах 5 % RHA потеря массы возрастает с 10 до 18 % в том же температурном диапазоне, потеря массы образцов, содержащих 10 % RHA, возрастает с 9,3 до 16,3 % в том же температурном диапазоне. Потеря массы образцов, изготовленных из лепешки с фильтр-пресса, возрастает с 15,5 до 24 % в диапазоне температур обжига. Как видно на рис. 12, потери массы при прокаливании всех изготовленных образцов увеличиваются по мере повышения температуры обжига и снижения содержания золы рисовой шелухи. Потеря массы является хорошим показателем образования пор и, как следствие, показателем улучшения теплоизоляционных свойств образцов. Пористость возрастает, а плотность снижается по мере увеличения потерь массы в процентах. На основании данной закономерности можно определить качество теплоизоляционных изделий с учетом критической массы продукта. При наличии 10 % RHA полученные изделия дают самый высокий показатель потерь при прокаливании и их масса оказывается самой маленькой. По разным показателям потерь массы при прокаливании можно спрогнозировать различные качества изделий в зависимости от температуры обжига, добавок и способа формования.

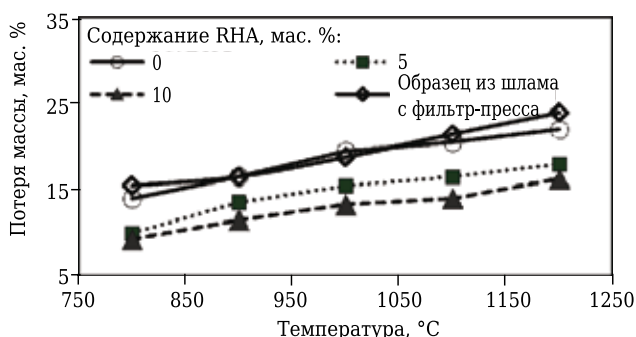


Рис. 12. Взаимосвязь между потерей массы при прокаливании и температурой обжига

Параметры уплотнения

Параметры уплотнения, а именно степень абсорбции воды, кажущуюся плотность и открытую пористость, всех образцов исследовали в зависимости от температуры (1100–1200 °С).

Абсорбция воды

Абсорбция воды является ключевым фактором, влияющим на продолжительность службы изделий [27, 34, 35]. В исследовании Ф. Карто и др. (Carto F. et al.) [36] обнаружено, что абсорбция воды, т. е. способность жидкости удерживаться в изделии, является причиной ухудшения механической прочности. На рис. 13 представлены данные по абсорбции воды образцов, изготовленных методом литья и из шлама с фильтр-пресса. Видно, что абсорбция воды в обожженных образцах повышается по мере увеличения содержания RHA. Абсорбция воды образцами, состоящими только из шлама, снижается с 78 до 30 % при повышении температуры обжига с 800 до 1200 °С. При добавлении RHA абсорбция воды снижается с 88 до 48 % при наличии 5 % RHA и с 98 до 61 % при наличии 10 % добавки RHA. В образцах, спрессованных на фильтр-прессе, абсорбция в том же температурном диапазоне снизилась с 75 до 25,5 %. Обнаруживается обратно пропорциональная линейная зависимость между открытой пористостью всех исследованных образцов и температурой обжига. При температуре ниже 1100 °С открытая пористость образцов сначала снижается на небольшую величину, а затем резко снижается. Это означает, что существуют два обратимых линейных соотношения с различными отрезками, отсекаемыми на координатной оси. Первое линейное соотношение находится в диапазоне от 800 до 1100 °С с небольшой величиной отрезка и углового коэффициента, а второе линейное соотношение — в диапазоне от 1100 до 1200 °С с большой величиной отрезка и углового коэффициента. Следовательно, 1100 °С является критической температурой обжига и означает значительное изменение фазового состава обожженных шихт.

Рост абсорбции воды по мере увеличения содержания RHA, вероятно, объясняется образова-

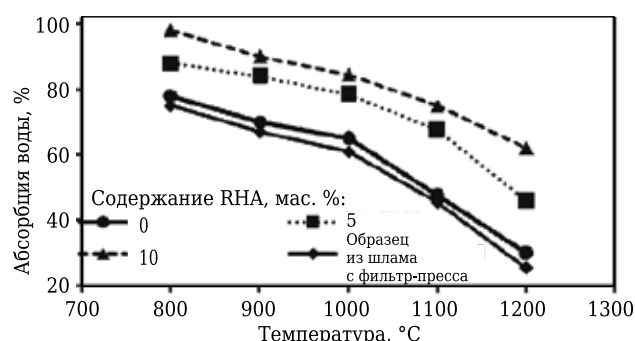


Рис. 13. Показатели абсорбции воды обожженных образцов в зависимости от температуры обжига

нием большого количества пор в RHA во время ее обработки, т. е. до ее использования. Кроме того, RHA может несколько замедлять изменение геометрических параметров во время обжига образцов благодаря прогнозируемому расширению диоксида кремния, имеющегося в RHA. Кроме того, RHA снижает пластичность смеси и ее способность к образованию связи. Если смесь содержит слишком большое количество золы рисовой шелухи, снижается ее адгезивность, а размер пор внутри образцов увеличивается. В результате увеличивается количество абсорбированной воды [37–40].

На абсорбцию воды влияет также температура обжига. Абсорбция снижается по мере повышения температуры обжига. Это объясняется тем, что повышение температуры обжига обеспечивает завершение процесса кристаллизации. Открытые поры закрываются в ходе процесса спекания, и абсорбция воды снижается.

Кажущаяся плотность

На рис. 14 представлена кажущаяся плотность образцов, изготовленных литьем и из лепешки с фильтр-пресса, в зависимости от температуры обжига. Кажущаяся плотность исследованных образцов возрастает с ~ 0,4 до 1,8 г/см³ в температурном режиме обжига и при увеличении количества добавленной RHA (0–10 мас. %). Без добавки RHA кажущаяся плотность образцов возрастает с ~0,65 до ~1,65 г/см³ по мере повышения температуры обжига с 800 до 1200 °С, и увеличивается с ~0,42 до ~1,35 г/см³ при добавке 10 мас. % RHA на протяжении температурного диапазона обжига. Вероятно, имеется прямо пропорциональная линейная зависимость между кажущейся плотностью всех исследованных образцов и температурой обжига. При температуре ниже 1100 °С кажущаяся плотность исследованных образцов сначала немного увеличивается, а затем резко возрастает. Это означает, что существуют два обратимых линейных соотношения с различными отрезками, отсекаемыми на координатной оси. Первое линейное соотношение находится в диапазоне от 800 до 1100 °С с небольшой величиной отрез-

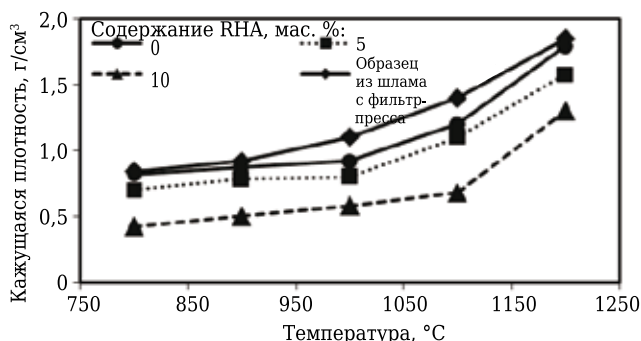


Рис. 14. Зависимость кажущейся плотности обожженных образцов от температуры обжига

ка и углового коэффициента, а второе линейное соотношение — в диапазоне от 1100 до 1200 °С с большой величиной отрезка и углового коэффициента. Следовательно, температура 1100 °С является критической температурой обжига и означает значительное изменение фазового состава обожженных шихт. В общем, кажущаяся плотность обратно пропорциональна открытой пористости. Этой зависимостью объясняется увеличение кажущейся плотности всех образцов при уменьшении их открытой пористости. Снижение открытой пористости можно объяснить на основании уменьшения усадки по мере повышения температуры обжига, как это показано на рис. 15 и 16.

Кажущаяся плотность обожженных образцов обратно пропорциональна количеству добавленной в смесь золы рисовой шелухи. При более высоком содержании RHA пористость спеченных образцов возрастает, а кажущаяся плотность снижается [40]. Эти характеристики тесно связаны с показателем количества абсорбированной воды. Если образец абсорбирует больше воды, он обладает большим размером пор, чем образец, абсорбирующий меньше воды. В результате кажущаяся плотность снижается [37–40].

Обычно кажущаяся плотность обратно пропорциональна открытой пористости. Увеличение кажущейся плотности всех образцов по мере снижения их открытой пористости можно объяснить увеличением усадки по мере повышения температуры обжига (см. рис. 15 и 16).

Открытая пористость

Открытая пористость является показателем количества открытых или взаимосвязанных пор в огнеупоре. Пористость оказывает влияние на способность огнеупора противостоять проникновению в него металлов, флюсов и шлаков. Но в случае теплоизоляционных изделий пористость является желательным свойством: теплоизоляционная способность возрастает по мере увеличения пористости. На рис. 17 видно, что открытая пористость снижается с 80 до 31 % при температуре обжига с 800 до 1200 °С, но она возрастает при увеличении содержания RHA. Без добавки RHA открытая пористость образцов снижается с 65 до 32 % по мере повышения температуры обжига с 800 до 1200 °С. При добавке RHA в количестве 5 мас. % открытая пористость образцов снизилась с ~75 до ~35 % при повышении температуры обжига с 800 до 1200 °С и снизилась с 82 до 42 % при добавке 10 мас. % RHA в том же диапазоне температур. Вероятно, между открытой пористостью всех исследованных образцов и температурой обжига существует обратно пропорциональная линейная зависимость. При температуре ниже 1100 °С открытая пористость исследованных образцов сначала снижается на

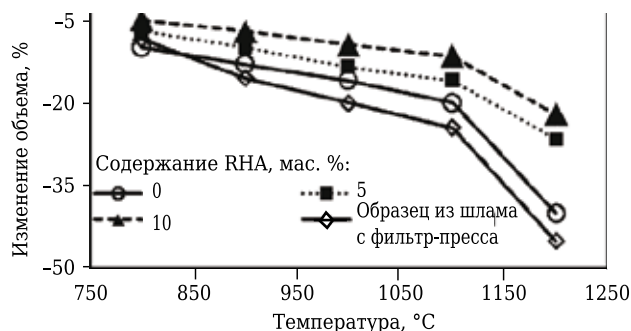


Рис. 15. Изменение объема обожженных образцов в зависимости от температуры обжига

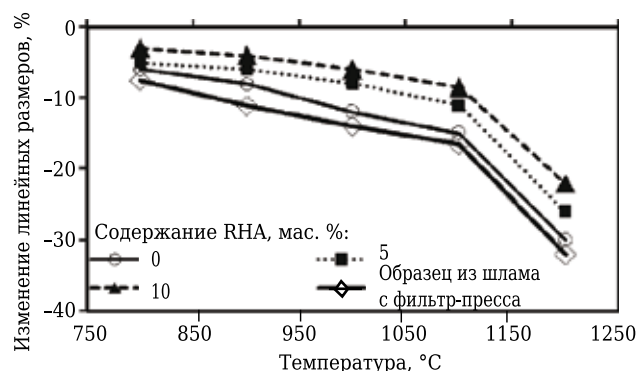


Рис. 16. Изменение линейных размеров обожженных образцов в зависимости от температуры обжига

небольшую величину, а затем резко снижается в диапазоне от 1100 до 1200 °С. Это означает, что существуют два обратимых линейных соотношения с различными отрезками, отсекаемыми на координатной оси. Первое линейное соотношение находится в диапазоне от 800 до 1100 °С с небольшой величиной отрезка и углового коэффициента, а второе линейное соотношение — в диапазоне от 1100 до 1200 °С с большой величиной отрезка и углового коэффициента. Следовательно, температура обжига 1100 °С является критической и означает значительное изменение фазового состава обожженных шихт.

Открытая пористость образцов, изготовленных из шлама и микросилики с помощью полупластичной технологии (semi-plastic technique),

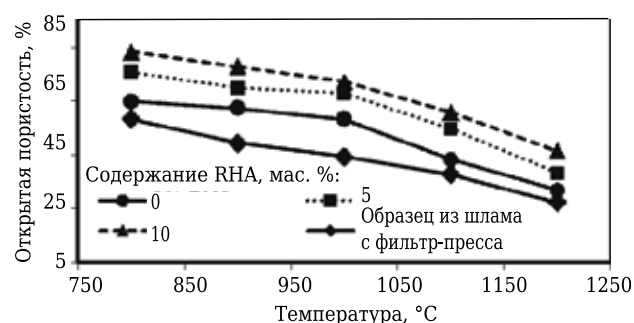


Рис. 17. Зависимость открытой пористости от температуры обжига

слегка снижается по мере повышения температуры обжига с 950 до 1150 °С [41].

По полученным результатам можно сделать вывод, что на открытую пористость влияют добавка RHA и температура обжига: чем выше содержание RHA, тем более пористым получается изделие. Таким образом получают изделия с лучшими теплоизолирующими свойствами, поскольку тепло не может пройти через неподвижный воздух, имеющийся внутри пор [42]. Воздух действует как изолирующий фактор [43].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе удалось найти подходящие условия для применения SWT и RHA при изготовлении теплоизоляционных огнеупорных изделий. Полученные результаты доказывают, что количество содержащейся в смеси RHA и температура обжига являются двумя главными факторами, влияющими на качество изделий. Можно сделать следующие выводы:

- Ценные с коммерческой точки зрения теплоизоляционные огнеупорные изделия можно с успехом производить из двух очень опасных для окружающей среды видов отходов (шлама водоподготовки SWT и золы рисовой шелухи RHA) путем их тщательного перемешивания и обжига в температурном диапазоне 800–1200 °С.

- Использование шлама для производства теплоизоляционных огнеупорных изделий можно рассматривать в качестве наиболее экономически выгодного и благоприятного для окружающей среды решения.

- Обезвоженный шлам (лепешка) с фильтр-пресса можно использовать в его первоначальной форме без какой-либо дополнительной обработки в качестве теплоизоляционного и строительного материалов. Таким образом, можно с успехом решить проблему его размещения на свалках.

- Методы, предложенные в данном исследовании, являются действенным и экономически выгодным решением для вторичного использования шлама, получаемого на станциях водоподготовки.

Библиографический список

1. **Wu, C.** Regeneration and reuse of water treatment plant sludge: Adsorbent for cations / C. Wu, C. Lin, R. Chen // J. Environ. Sci. and Health. — 2004b; A39 (3). — P. 717–728.
2. **Kyncl, M.** Opportunities for water treatment sludge reuse / M. Kyncl // Geo Sci. Eng. — 2008. — № 1. — P. 11–22.
3. **Prakhar, P. E.** Donnan membrane process: principles & application in coagulant recovery from water treatment plant residuals / P. E. Prakhar, K. S. Arup. — Lehigh University, Bethlehem, PA, 1998.
4. **Mohammed, O. R.** Reuse of water treatment plant sludge in brick manufacturing / O. R. Mohammed, A. F. Hanan, M. H. Ahmed // J. Appl. Sci. Research. — 2008. — № 4. — P. 1223–1229.
5. **Porrás, A. C.** Incorporação do Lodo de Estação de Tratamento de Água e Agregado Reciclado do Resíduo da Construção Civil em Elementos de Alvenaria - Tijolos Estabilizados com Cimento / A. C. Porrás, R. L. Isaac, D. Morita // Ciência y Ingeniería Neograndina. — 2008. — № 18. — P. 5–28.
6. **Silva, M. R.** Incorporação de lodo e estação de tratamento de Água (ETAs) em tijolo de solo-cimento como forma de minimização de impactos ambientais / M. R. Silva // Master Dissertation, Faculdade de Aracruz, E. S., 2009.
7. **Rodrigues, L. P.** Characterization of waterworks waste for use in soil-cement bricks / L. P. Rodrigues, J. N. F. Holanda // Adv. Ceram. Sci. Eng. (ACSE). — 2013. — № 2. — P. 135–140.
8. **Gidde, M. R.** Waste to wealth potential of rice husk in India, a literature review / M. R. Gidde, A. P. Jivani // Proceedings of the international conference on cleaner technologies and environmental management PEC, Pondicherry, India, and January 4–6, 2007. — P. 586–590.
9. **Prasad, C. S.** Effect of rice husk ash in white ware compositions / C. S. Prasad, K. N. Maiti, R. Venugopal // Ceram. Int. — 2001. — Vol. 27, № 6. — P. 629–635.
10. **Kumar, A.** Properties and industrial applications of rice husk, a review / A. Kumar, K. Mohanta, D. Kumar, O. Parkash // Int. J. Emerging Technol. Advanc. Eng. — 2012. — Vol. 2, № 10. — P. 2250–2259.
11. **Rozainee, M.** Effect of fluidising velocity on the combustion of rice husk in a bench-scale fluidised bed combustor for the production of amorphous rice husk ash / M. Rozainee, S. P. Ngo, A. A. Salema [et al.] // Bioresour. Technol. — 2008. — Vol. 99. — P. 703–713.
12. **Kapur, P. C.** Thermal insulations from rice husk ash, an agricultural waste / P. C. Kapur // Ceramurgia Int. — 1980. — № 6. — P. 75–78.
13. **Nayak, J. P.** Effect of sintering temperature on phase formation behaviour and mechanical properties of silica ceramics prepared from rice husk ash / J. P. Nayak, J. Bera // Phase Transitions. — 2009. — Vol. 82. — P. 879–888.
14. **Chandrasekhar, S.** Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk-an overview, review / S. Chandrasekhar, K. G. Satyanarayana, P. N. Pramada, P. Raghavan // J. Mater. Sci. — 2003. — Vol. 38. — P. 3159–3168. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1025157114800>
15. **Ghani, W. A. K.** Characterization of vitrified malaysian agrowaste ashes as potential recycling material / W. A. K. Ghani, M. S. F. Abdullah, C. J. Loung [et al.] // Int. J. Eng. Technol. — 2009. — № 6. — P. 72–66.
16. **Zawrah, M. F.** Synthesis and characterization of SiC and SiC/Si₃N₄ composite nano powders from waste material / M. F. Zawrah, M. A. Zayed, M. R. K. Ali // J. of Hazard. Mater. — 2012. — Vol. 227/228. — P. 250–256. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.048>
17. **Niyomwas, S.** Synthesis and characterization of silicon-silican carbide composites from rice husk ash

- via self-propagating high temperature synthesis / S. Niyomwas // J. Met. Mater. Minerals. — 2009. — Vol. 19. — P. 21–25.
18. **Pavarajarn, V.** Synthesis of silicon nitride fibers by the carbothermal reduction and nitridation of rice husk ash / V. Pavarajarn, R. Precharyutasin, P. Praserttham // J. Am. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 93. — P. 973–979. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03530>
19. **Onojah, Amah A. N.** Comparative studies of silicon from rice husk ash and natural quartz / Amah A. N. Onojah, B. O. Ayomanor // Am. J. Sci. Indust. Res. — 2012. — № 3. — P. 146–149.
20. **Acharya, H. N.** Production of magnesium silicide and silane from rice husk ash / H. N. Acharya, S. K. Dutta // Sol. Energy Mater. — 1980. — Vol. 3, № 3. — P. 441–445. [http://dx.doi.org/10.1016/0165-1633\(80\)90032-5](http://dx.doi.org/10.1016/0165-1633(80)90032-5)
21. **Ahmed, K.** An assessment of rice husk ash modified, marble sludge loaded natural rubber hybrid composites / K. Ahmed, S. S. Nizami, N. Z. Raza [et al.] // J. Mater. Environmental Sci. — 2013. — № 4. — P. 205–216.
22. **Chiang, K. Y.** Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks / K. Y. Chiang, P. H. Chou, C. R. Hua [et al.] // J. Hazard. Mater. — 2009. — Vol. 171, № 1–3. — P. 76–82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.144>
23. **Ugheoke, I.** Optimization of production process parameters of rice husk silica (RHS) refractories / I. Ugheoke, O. Mamat, B. A. Wahjoedi // J. Austr. Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 49. — P. 92–100.
24. **Ismail, H.** Synthesis and characterization of nano-wollastonite from rice husk ash and limestone / H. Ismail, R. Shamsudin, M. A. Abdul Hamid, A. Jalar // Mat. Sci. Forum. — 2013. — Vol. 756. — P. 43–47. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.756.43>
25. **Yu, Q.** The reaction between rice husk ash and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution and the nature of its product / Q. Yu, K. Sawayama, S. Sugita [et al.] // Cem. Conc. Res. — 1999. — Vol. 29. — P. 37–43. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00172-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00172-0)
26. **Ahmed, Y. M. Z.** Production of porous silica by the combustion of rice husk ash for tundishlining / Y. M. Z. Ahmed, E. M. Ewais, Z. I. Zaki // J. University of Sci. and Technol. Beijing, Mineral, Metallurgy, Mater. — 2008. — Vol. 15. — P. 307–313.
27. **Badr El-Din, E. H.** Brick manufacturing from water treatment sludge and rice husk ash / E. H. Badr El-Din, A. F. Hanan, M. H. Ahmed // Aust. J. Basic and Applied Sci. — 2012. — Vol. 6, № 3. — P. 453–461.
28. **Kumagai, S.** Carbon/silica composite fabricated from rice husk by means of binderless hot-pressing / S. Kumagai, J. Sasaki // Bioresour. Technol. — 2009. — Vol. 100. — P. 3308–3315.
29. **Mansaray, K. G.** Determination of kinetic parameters of rice husk in oxygen using TGA / K. G. Mansaray, A. E. Ghaly // Biomass Bioenergy. — 1999. — Vol. 17, № 1. — P. 19–31.
30. **Francioso, O.** Chemical characterization of municipal wastewater sludges produced by two-phase anaerobic digestion for biogas production / O. Francioso, M. T. Rodriguez-Estrada, D. Montecchio [et al.] // J. Hazard. Mater. — 2010. — Vol. 175. — P. 740–746.
31. **Maiti, S.** Physical and thermochemical characterization of rice husk char as potential biomass energy source / S. Maiti, S. Dey, S. Purakayastha, B. Ghosh // Bioresour. Technol. — 2006. — Vol. 97. — P. 2065–2070.
32. **Kumar, A.** Properties and industrial applications of rice husk: a review / A. Kumar, K. Mohanta, D. Kumar, O. Parkash // Int. J. Emerging Technol. Advanc. Eng. — 2012. — Vol. 2, № 10. — P. 2250–2259.
33. **Chiang, K. Y.** Novel lightweight building bricks manufactured from water treatment plant sludge and agricultural waste / K. Y. Chiang, P. H. Chou, K. L. Chien. — A case study in Feng-Chia University, Tai-Chung, Taiwan, 2000.
34. **Victoria, A. N.** Characterization and performance evaluation of water works sludge as brick material / A. N. Victoria // Int. J. Eng. Appl. Sci. — 2013. — Vol. 3, № 3. — P. 69–79.
35. **Phonphuak, N.** Effects of organic residue on physical and mechanical properties of fired clay brick / N. Phonphuak // 4th Int. Sci., Social Sci., Eng. Energy Conf. 2012, 2013. — P. 479–485.
36. **Fernandes, F. M.** Ancient clay bricks : manufacture and properties, in Dan M. B., Prikyl R., Torok A. Materials, Technologies and Practice in Historic Heritage / F. M. Fernandes, P. B. Lourenco, F. Carto. — London : Springer, 2010.
37. **Huang, C.** Reuse of water treatment sludge and dam sediments in brick making / C. Huang, J. R. Pan, K. D. Sun, C. T. Liaw // Water Sci. Technol. — 2001. — Vol. 44, № 10. — P. 273–277.
38. **Rouf, M. A.** Effect of using arsenic-iron sludge in brick making / M. A. Rouf, M. D. Hossain // The Inter. Symposium on Fate of Arsenic in the Environment Organized by Bangladesh University of England and Technology (BUET), Dhaka, Bangladesh, 2008. — P. 193–208.
39. **Lin, D. F.** Use of sewage sludge ash as brick material / D. F. Lin, C. H. Weng // J. Environ. Eng. — 2001. — Vol. 127, № 10. — P. 922–927.
40. **Weng, C. H.** Utilization of sludge as brick materials / C. H. Weng, D. F. Lin, P. C. Chiang // Advanc. Environ. Res. — 2003. — № 7. — P. 679–685.
41. **Wali, M. A.** Utilization of water plant's sludge in the manufacture of insulating refractories : A thesis for master degree in environmental science / M. A. Wali, S. A. A. bo-El-Enein, E. M. Ewais, T. A. Abdul-Razek. — Ain Shams University 2006.
42. **Norsker, H.** The Self-reliant potter: refractories and kilns / H. Norsker. — Braunschweig, Wiesbaden : Friedr. Vieweg&Sohn, 1987.
43. **Rajput, R. K.** Heat and mass transfer / R. K. Rajput. — Ram Nagar, New Delhi : S. Chand and Company Ltd, 2003. ■

Получено 09.03.17

© Э. М. М. Эвайс, П. М. Эльсаадани, А. А. Ахмед,
Н. Х. Шалаби, Б. Э. Х. Аль-Анадули, 2017 г.

Пер. — С. Н. Клявлиана

(ОАО «Комбинат «Магнезит»), 2017 г.