

На правах рукописи

КУЗНЕЦОВА НАТАЛЬЯ АНДРЕЕВНА

**ГРАНУЛИРОВАННЫЕ ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЕПЛОВЫХ
ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ**

Специальность 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск
2013

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов и наноматериалов
ФГБОУ ВПО «Национального исследовательского Томского политехнического
университета»

Научный руководитель

Казьмина Ольга Викторовна

доктор технических наук, доцент

Официальные оппоненты

Козик Владимир Васильевич

доктор технических наук, профессор
зав. кафедрой неорганической химии,
ФГБОУ ВПО «Национального
исследовательского Томского
государственного университета»

Бурученко Александр Егорович

доктор технических наук, профессор,
зав. кафедрой физики Института
фундаментальной подготовки ФГАОУ
ВПО «Сибирского федерального
университета», г. Красноярск

Ведущая организация

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

Защита состоится «25» июня 2013 г. в 14.00 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГБОУ ВПО НИ ТПУ по адресу:
634050 г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке
ФГБОУ ВПО «Национального исследовательского Томского политехнического
университета».

Автореферат разослан «24» мая 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета
к.т.н., доцент



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В настоящее время проблема энергосбережения в промышленном и строительном секторе экономики России приобретает все большую актуальность. Намечившаяся тенденция к применению эффективных теплоизоляционных материалов делает данное направление перспективным. Как известно, ведущее место среди теплоизоляции благодаря своим высоким теплозащитным свойствам, пожаробезопасности и долговечности занимает пеностекло. В тоже время существует ряд проблем, препятствующих широкому внедрению пеностекла, связанных с его себестоимостью, сложностями технологии и сырьевой базой.

Сложившаяся в Российской Федерации ситуация в области образования, хранения и утилизации золошлаковых отходов ведет к опасному загрязнению окружающей среды, нерациональному использованию природных ресурсов и значительному экономическому ущербу. Поэтому практический интерес представляет использование в качестве сырья для получения пеностекла золошлаковых отходов. На территории России около 70 % всей электроэнергии вырабатывается при сжигании твердого топлива, в результате чего образуется около 50 млн тонн в год отвалов золошлаковых смесей. Отходы образуются на 200 ТЭС, и только приблизительно на 20 из них имеются установки для сухого улавливания золы. Объем золошлаковых отходов после сжигания углей, сланцев и торфа на 2012 год составил свыше 1,5 млрд тонн, что привело к значительному загрязнению территории под отвалы около 200 тыс. га. В связи с этим вопросы разработки высокоэффективных теплоизоляционных материалов с использованием золошлакового техногенного сырья являются актуальными и входят в число приоритетных природоохранных мероприятий.

Диссертационная работа выполнялась при поддержке индивидуального гранта Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «У.М.Н.И.К.» на 2011–2013 гг., индивидуального гранта молодого ученого ИФВТ ТПУ на 2013 г., при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственных научных и научно-технических программ: гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-98015-р_сибирь_а) на 2011–2012 гг.; в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (ГК 02.740.11.0855).

Объект исследования: пеностеклокристаллические материалы на основе низкотемпературного стеклогранулята, полученного с использованием низко- и высококальциевых золошлаковых отходов ТЭС.

Предмет исследования: физико-химические процессы силикато- и стеклообразования, протекающие при термообработке стекольных шихт на основе золошлакового сырья, состав и свойства пеностеклокристаллических материалов.

Цель работы: разработка составов и технологии получения гранулированных пеностеклокристаллических материалов по способу низкотемпературного синтеза стеклогранулята на основе золошлакового сырья.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи:**

1. исследование состава и свойств золошлакового сырья;
2. разработка составов исходных стекольных шихт и исследование технологических свойств низкотемпературного стеклогранулята;
3. исследование влияния окислительно-восстановительных характеристик золошлакового сырья и пенообразующих смесей на его основе на процессы вспенивания;
4. установление закономерности изменения фрактальной размерности в зависимости от режима вспенивания, удельной поверхности пенообразующей смеси и количества газообразователя при получении качественной мелкопористой структуры пеностеклокристаллического материала;
5. исследование физико-химических процессов получения гранулированных пеностеклокристаллических материалов на основе низко- и высококальциевых золошлаковых отходов и их эксплуатационные свойства;
6. исследование химической стойкости пеностеклокристаллических материалов к цементной матрице и их использование в качестве пористого заполнителя легких бетонов.

Научная новизна

1. Установлено, что как низкокальциевое ($\text{CaO} < 5$ мас. %), так и высококальциевое ($\text{CaO} > 20$ мас. %) золошлаковое сырье при получении пеностеклокристаллического материала исключает дополнительное введение щелочноземельных карбонатов в шихту, которая корректируется кальцинированной содой и тонкодисперсным кремнеземом. Количество кремнезема в шихте составляет от 13 до 52 мас. %, количество кристаллической фазы в стеклогрануляте не превышает 20 ± 2 об. %, которое уменьшается в готовом пеноматериале до 10 ± 4 об. %. Кристаллическая фаза в случае использования низкокальциевого золошлакового сырья представлена остаточным кварцем и альбитом при соотношении в стекле ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) $1,55 \pm 0,05$ и содержании CaO $2,1 \pm 0,3$ мас. %, и остаточным кварцем и анортитом при

соотношении ($\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$) $1,4 \pm 0,05$ и содержании Al_2O_3 $3,6 \pm 0,4$ мас. % в случае высококальцевого золошлакового сырья.

2. Установлено влияние на вспенивающую способность смеси окислительно-восстановительных характеристик золошлакового сырья и газообразователя, для оценки которых предложен окислительно-восстановительный коэффициент (ОВК) и окислительно-восстановительный потенциал (ОВП). Оптимальными для вспенивания являются области относительно низких значений ОВК (1200 – 1250) и ОВП (от $-47 (\pm 1)$ до $-45 (\pm 1)$) в случае использования высококальцевого сырья, и относительно высоких значений ОВК (1920 – 2280) и ОВП (от $-35 (\pm 1)$ до $-43 (\pm 1)$) в случае низкокальцевого сырья. При вспенивании смеси на основе низкокальцевого сырья при температуре 830 ± 5 °С, обеспечивающей вязкость расплава 10^5 Па·с, получен материал с плотностью 225 – 240 кг/м³, на основе высококальцевых отходов при температуре 800 ± 5 °С, обеспечивающей вязкость расплава $10^{5,2}$ Па·с, получен материал с плотностью 200 – 265 кг/м³.

3. Установлено, что высокая прочность пеностеклокристаллических материалов на основе золошлакового сырья ($4 \pm 0,3$ МПа), достигается за счет наличия в межпоровой перегородке кристаллической фазы игольчатой и таблитчато-призматической формы размером до 5 мкм в количестве до 10 ± 4 об. %, мелкопористой структуры материала (размер пор $0,8 \pm 0,2$ мм) и значения фрактальной размерности 2,5 – 2,6. При этом коэффициент прочности материалов из низкокальцевого сырья составляет 1,8, из высококальцевого сырья 1,7, что выше в сравнении с пеностеклокристаллическими материалами из кремнеземистого сырья (1,4) и пеностеклом из стеклобоя (0,8).

Практическая значимость:

1. Предложены составы стекольных шихт для синтеза гранулята по низкотемпературной технологии (при температурах менее 900 °С) при содержании низко- и высококальцевого золошлакового сырья от 26 до 59 мас. %.

2. Разработаны технологические параметры получения пеностеклокристаллических материалов со средней плотностью гранул 200 – 265 кг/м³, прочностью 3,8 – 4,3 МПа и теплопроводностью 0,075 Вт/(м×К), опробованные в опытно-промышленных условиях на печи ПЭК-8, что подтверждается актом апробации.

3. Предложено в качестве универсального параметра для количественной оценки пористой структуры при фиксированном воздействии различных технологических факторов использовать величину фрактальной размерности, учитывающей размер пор и их количество.

Апробация работы. Результаты исследований, проведенных в результате написания диссертационной работы, представлены и обсуждены на научно-технических конференциях и симпозиумах регионального, всероссийского и международного уровней: XVII, XVIII, XIX Международных научно-практических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск, 2011, 2012, 2013); XIV, XV, XVI, XVII Международных научных симпозиумах имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых (Томск, 2010, 2011, 2012, 2013); XIII, XIV, XV, XVI Всероссийских научно-практических конференций студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2010, 2011, 2012); I Международная Казахстанско-Российская конференция по химии и химической технологии (Томск, 2011); Всероссийские конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2011, 2012); V Всероссийская научно-техническая конференция «Актуальные вопросы строительства» (Новосибирск, 2012); Всероссийская конференция «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (Кемерово, 2012); XII Всероссийская научно-практическая конференция «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья» (Бийск, 2012); II Семинар-конференция «Интеграция химической науки с производством через инновации к прогрессу» (Казахстан, Алматы, 2012), а также на семинарах кафедры технологии силикатов и наноматериалов ТПУ.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 195 страницах машинописного текста и состоит из введения, пяти глав и общих выводов по работе, содержит 84 рисунка, 26 таблиц. Список литературы насчитывает 115 источников.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 16 работ в сборниках тезисов и докладов, трудах и материалах всероссийских и международных конференций, в том числе 5 статей в журналах по списку ВАК, получено 1 положительное решение на выдачу патента РФ.

Автор и научный руководитель представленной диссертационной работы выражают благодарность профессору кафедры ТСН ТПУ, д.т.н. Лотову В.А. за научную консультацию при подготовке диссертации к защите.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы, дано обоснование ее выбора, сформулирована цель и определены основные задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе (*Анализ научных и практических результатов в области использования золошлаковых отходов в строительной индустрии*) рассмотрен и проанализирован отечественный и зарубежный опыт применения золошлаковых отходов ТЭС в производстве пористых заполнителей, бетонов, пеностекольных материалов. Продукция, полученная с использованием в качестве исходного сырья золошлаковых отходов дешевле в среднем на 20 – 25 % за счет низкой стоимости сырья, что позволяет конкурировать с аналогичной продукцией на основе природных материалов. Показано многообразие золошлаковых отходов, отличающихся по компонентному, химическому, минерально-фазовому составам, свойствам, отражены факторы, влияющие на их общую характеристику. Освещены основные проблемы, сдерживающие применение отходов в производстве строительных материалов.

В настоящее время накоплен опыт применения зол и шлаков ТЭС в производстве пеностекольных материалов. Исследования в этом направлении ведутся учеными разных научных школ гг. Новочеркасска, Абакана, Красноярска, Томска, Белгорода. Работы отечественных ученых, занимающихся в данной области, обширны: М.М. Зонхиева, А.Д. Цыремпилова, В.М. Селиванова, Д.Г. Портнягина, А.Е. Бурученко, Е.А. Яценко, В.А. Смолий и т.д. В данных работах рассматриваются технологические приемы получения пеностекла на основе золошлаковых отходов с использованием стеклобоя. В случае отсутствия стеклобоя в необходимых количествах, одним из путей решения проблемы сырьевой базы для получения пеностекла является вариант двухстадийной технологии, разработанный в ТПУ (г. Томск). На первой стадии синтезируется низкотемпературный стеклогранулят, из которого на второй стадии готовится пенообразующая смесь с последующим вспениванием и получением готового пеноматериала. По данной технологии получены образцы материала на основе различного алюмосиликатного сырья, например, цеолитов, перлитов и отходов ТЭС одного вида. Однако, учитывая многообразие золошлаковых отходов по составам и свойствам, необходимо разработать физико-химические принципы формирования пористой структуры материала в зависимости от этих факторов, которые позволят управлять свойствами готового пеноматериала.

На основании анализа сформулированы цели и задачи работы.

Во второй главе (*Характеристика исходных материалов, методы исследования и методология работы*) представлены характеристики используемых для синтеза стеклогранулята сырьевых материалов, проведен сравнительный анализ золошлаковых отходов и показаны их отличительные особенности, связанные с химическим, фазовым и гранулометрическим составами.

Изложены методы исследования сырья и свойств готовых пеностеклокристаллических материалов, проведенные с помощью таких физико-химических методов анализа, как химический, гранулометрический (лазерный анализатор SK LAZER MICRON SIZER PRO-700 (Япония)) и рентгенофазовый (ДРОН – 3М); определение химической потребности в кислороде сырья и пенообразующих смесей; ИК–спектроскопия (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700); дифференциально-термический и термогравиметрический анализ (дериватограф системы ТА марки SDT Q600); сканирующая электронная микроскопия (СЭМ JSM 7500F (JEOL, Япония) с микроанализатором EDS, Philips SEM 515).

Физико-механические характеристики полученных материалов определены по стандартным методикам, а также с применением специально разработанных методик определения интервала и температуры размягчения стеклогранулята, его вязкости, прочности гранулированного пеноматериала.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, исследуемые золошлаковые отходы отличаются друг от друга по содержанию оксидов кремния, алюминия и кальция. По количеству которых выделены две группы отходов: высоко- и низкокальциевые отходы ($\text{CaO} > 20$ мас. % и $\text{CaO} < 5$ мас. %) и высоко- и низкоалюминатные ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 20$ мас. % и $\text{Al}_2\text{O}_3 < 10$ мас. %). В группу низкокальциевых и высокоалюминатных отходов попадают золошлаки тепловых станций гг. Томск и Северск. В группу высококальциевых и низкоалюминатных – золошлаки гг. Новосибирск и Красноярск, соответственно.

Таблица 1 – Химический состав золошлаковых отходов

ТЭС города	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	Fe_2O_3	SO_3	TiO_2	$\Delta m_{\text{пп}}$
Томск	62,0	19,0	3,3	4,0	3,7	5,7	0,2	0,8	1,3
Северск	59,3	23,1	3,0	1,8	2,2	8,4	0,3	0,7	1,2
Новосибирск	43,4	9,0	33,5	4,2	0,5	5,1	0,6	0,7	3,0
Красноярск	44,4	7,7	31,6	3,6	1,1	7,9	0,5	0,7	2,5

По фазовому составу исследуемые отходы можно разделить на аморфные с содержанием стеклофазы более 50 об. % (гг. Северск и Красноярск), и кристаллические с содержанием стеклофазы менее 30 об. % (гг. Томск и Новосибирск). По данным РФА (рис. 1) установлено присутствие в низкокальциевых отходах кварца и альбита, в высококальциевых кварца и анортита.

Во второй главе приведена структурно-методологическая схема работы.

В третьей главе (Физико-химические процессы получения стеклогранулята с использованием золошлакового сырья) приведены результаты исследования пригодности золошлаковых отходов для получения низкотемпературного стеклогранулята, обоснованы химические составы стекол и разработаны составы шихт на основе низко- и высококальциевого сырья, также рассмотрены вопросы влияния дисперсности исходной шихты на процессы силикато- и стеклообразования, определены основные свойства полученного стеклогранулята.

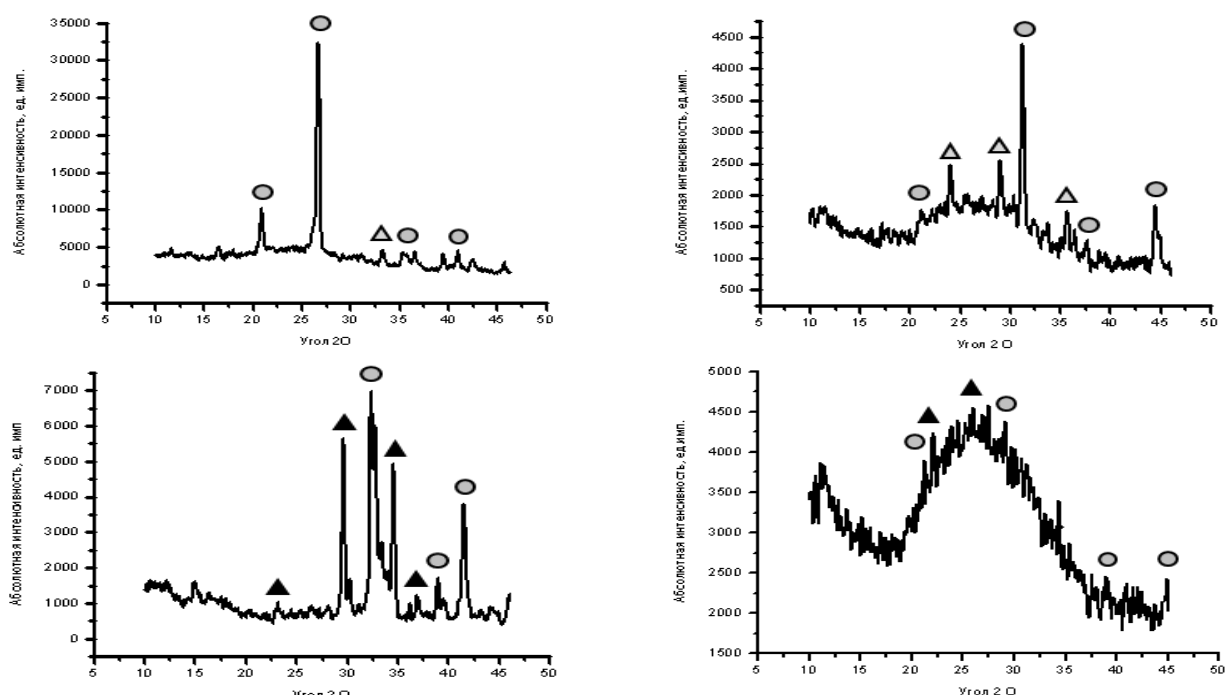


Рисунок 1 – Рентгенограммы золошлаковых отходов ТЭС: а) г. Томск, б) г. Северск, в) г. Новосибирск, г) г. Красноярск (○ – кварц; △ – альбит, ▲ – анортит)

Пригодность золошлакового сырья для синтеза низкотемпературного гранулята определена его химическим, фазовым и гранулометрическим составами. Как показал анализ составов и данные расчета кривых плавкостей отходы в исходном состоянии не способны образовывать необходимого количества стеклофазы (более 70 об. %) при температурах ниже 900 °С, что указывает на необходимость корректировки шихты компонентами, понижающими температуру плавления смеси и повышающими ее стеклообразующую способность.

С целью выбора базовых составов стекла для получения гранулята проведен анализ диаграмм состояния трехкомпонентных систем: для составов на основе высококальциевых отходов $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, на основе низкокальциевых отходов $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (рис. 2). На диаграммах состояния показаны концентрационные области золошлакового сырья и предложенных составов с температурой плавления, не превышающей 900 °С, и количеством остаточной кристаллической

фазы до 25 об. %. Установлено, что как низкокальциевое, так и высококальциевое золошлаковое сырье при получении низкотемпературного стеклогранулята исключает дополнительное введение щелочноземельных карбонатов в шихту, которая корректируется кальцинированной содой и тонкодисперсным кремнеземом (табл. 2).

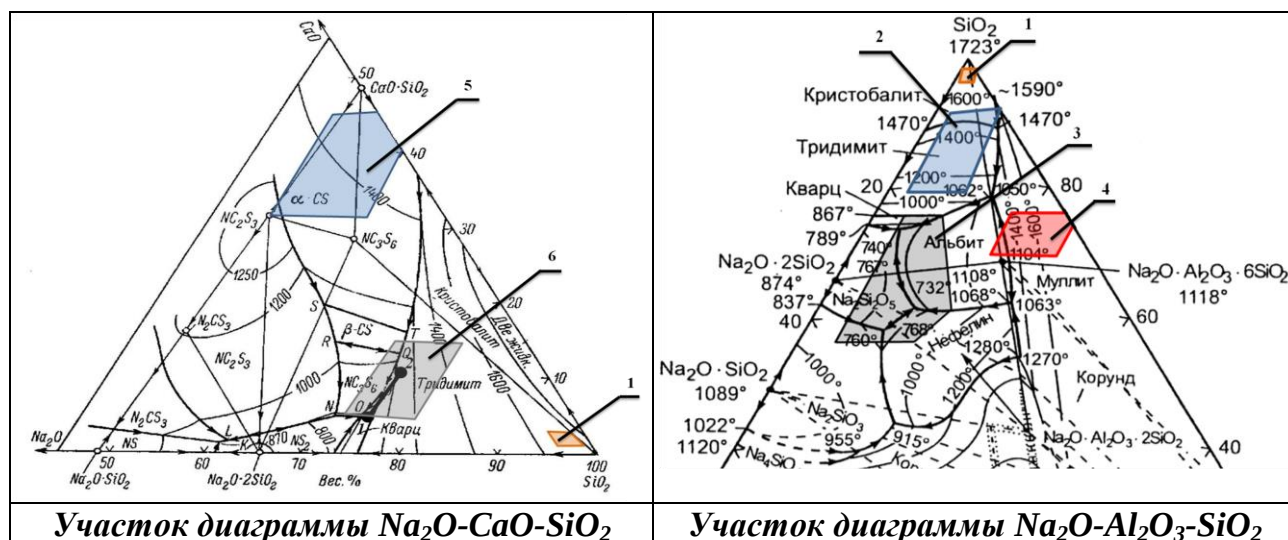


Рисунок 2 – Области диаграмм состояния с составами стекол и сырья:

1 – кремнеземистое сырье; 2 – алюмосиликатные стекла; 3 – низкотемпературный стеклогранулят; 4 и 5 – низко- и высококальциевое сырье; 6 – силикатные стекла.

Таблица 2 – Компонентный состав стекольных шихт и химический состав стекла

Отходы	Обозначение шихты		Компонентный состав шихты, мас. %			Расчетный химический состав стекла, мас. %					
			отход	сода	маршаллит	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	Fe_2O_3
НК	ШТ	1	11,3	31,7	57,0	71,7	3,9	1,1	0,8	21,6	0,9
		2	59,1	28,3	12,6	56,4	13,4	2,4	2,8	21,0	4,0
	ШС	1	9,1	32,0	58,9	71,9	3,9	1,0	0,5	21,5	1,2
		2	49,2	29,4	21,4	57,3	13,6	1,9	1,1	20,7	5,4
ВК	ШН	1	10,6	30,2	59,2	70,9	2,6	4,8	0,9	20,0	0,8
		2	25,7	22,7	51,6	67,8	4,0	10,3	1,6	14,7	1,6
	ШК	1	11,2	29,9	58,9	70,9	2,3	4,8	0,7	20,1	1,2
		2	26,7	22,3	51,0	68,0	3,3	10,3	1,3	14,8	2,3

НК – низкокальциевые отходы; ВК – высококальциевые отходы; ШТ – шихта на основе золошлака г. Томск, ШС – г. Северск; ШН – г. Новосибирск, ШК – г. Красноярск.

С целью интенсификации процессов силикато- и стеклообразования стекольные шихты измельчали с применением шаровой мельницы (9 ч.) и для сравнения на вибромельнице (1, 3 и 4 ч.). Процессы стеклообразования ускоряются с появлением жидкой фазы при относительно низких температурах в смесях с меньшим размером частиц. Уменьшение размера частиц стекольной шихты с 10,2 до 6,5 мкм приводит к понижению температуры плавления шихты на основе

низкокальциевых отходов с 950 до 930 °С и на основе высококальциевых отходов с 925 до 795 °С. При этом с уменьшением размера частиц шихты степень завершенности силикатообразования увеличивается в среднем на 18 % для составов на основе низкокальциевого сырья и на 25 % на основе высококальциевого, содержание стеклофазы увеличивается до 86 и 84 об. % соответственно.

Экспериментальным путем в лабораторных условиях установлены температурные режимы синтеза стеклогранулята, которые опробованы на промышленной конвейерной печи. Характеристика полученного стеклогранулята разных составов приведена в табл. 3, согласно которой видно, что температура размягчения не превышает 850 °С, т.е. совпадает с температурным интервалом активного газообразования, количество кристаллической фазы не превышает 25 об. %, вязкость расплава имеет оптимальные значения, также как модуль вязкости, поверхностное натяжение и коэффициент структуры анионов.

Таблица 3 – Характеристики стеклогранулята

Обозначение стеклогранулята	Экспериментально полученные			Рассчитанные		
	$T_{\text{разм}}, ^\circ\text{C}$	Кр., об. %	$\lg \eta$	M_v	$\sigma, \text{Дж/м}^2$	КСА
ШТ-1	845	20,6	4,8	1,69	0,29	2,43
ШТ-2	830	18,8	5,0	1,70	0,32	2,43
ШС-1	850	23,4	4,6	1,50	0,29	2,98
ШС-2	835	21,8	4,7	1,53	0,32	2,94
ШН-1	825	22,1	5,4	1,61	0,30	2,44
ШН-2	805	20,0	5,1	1,58	0,32	2,44
ШК-1	835	23,9	4,9	1,70	0,30	2,54
ШК-2	827	20,2	5,3	1,63	0,32	2,53

$T_{\text{разм}}$ - температура размягчения; Кр. - количество кристаллической фазы; M_v - модуль вязкости; $\lg \eta$ - логарифм вязкости при температуре размягчения; σ - поверхностное натяжение; КСА - коэффициент структуры аниона.

Таким образом, установлена возможность синтеза стеклогранулята на основе золошлакового сырья по низкотемпературной технологии, пригодного для дальнейшего вспенивания и получения пеноматериала.

В четвертой главе (Физико-химические процессы получения пеностеклокристаллических материалов из стеклогранулята на основе золошлакового сырья) исследовано влияние температурно-временных режимов на кинетику вспенивания пенообразующих смесей на основе низкотемпературного стеклогранулята, полученного из низко- и высококальциевого сырья, показано влияние окислительно-восстановительных характеристик пенообразующих смесей на процесс вспенивания, проведена оценка пористой структуры с применением метода фрактального анализа.

Установлено, что температура вспенивания пенообразующих смесей на основе низкокальциевого сырья составляет 830 ± 5 °С, на основе высококальциевого сырья 800 ± 5 °С, при этом вязкость расплавов при данных температурах находится в оптимальном интервале значений $10^5 - 10^{5,2}$ Па·с.

При получении пеноматериалов на основе золошлакового сырья окислительно-восстановительные характеристики приобретают существенное значение вследствие присутствия в исходных золошлаковых отходах непрореагировавших частиц топлива, выступающих в роли восстановителя. Оптимальное количество и вид газообразователя выбирался с учетом таких характеристик пенообразующих смесей, как окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) и окислительно-восстановительный коэффициент (ОВК).

Расчет ОВК проводился по предложенной формуле (1), учитывающей химическую потребность в кислороде (ХПК) исходных компонентов шихты и газообразователя, введенного в пенообразующую смесь.

$$\text{ОВК} = \sum \text{ХПК}_i \times M_i + \text{ХПК}_{\text{г/о}} \times M_{\text{г/о}} \quad (1)$$

где, ХПК_i и $\text{ХПК}_{\text{г/о}}$ – химическая потребность в кислороде i -го компонента шихты и газообразователя, мг $\text{O}_2/100$ г шихты; M_i и $M_{\text{г/о}}$ – количество компонента и газообразователя, мас. %.

Установлено, что как исследуемое золошлаковое сырье, так и пенообразующая смесь, приготовленная из стеклогранулята на его основе, достаточно сильно отличаются по значениям ХПК и данным показателям. В качестве оптимальных выбраны значения, обеспечивающие получение однородной, мелкопористой структуры с плотностью до 250 кг/м^3 . Установлено, что для смесей, полученных на основе низкокальциевого золошлакового сырья, оптимальной является область относительно высоких значений ОВК (1920-2280) и ОВП от -35 (± 1) до -43 (± 1). Для смесей, полученных на основе высококальциевого сырья, оптимальной является область относительно низких значений ОВК (1200 – 1250) и ОВП от -45 (± 1) до -47 (± 1).

В процессе самоорганизации при вспенивании пенообразующей смеси формируются структуры с определенной фрактальной размерностью, величина которой предопределяется составом и свойствами исходной шихты, технологическими параметрами вспенивания, а также физико-химическими свойствами порошка стеклогранулята при переходе его в пиропластическое состояние. С целью количественной оценки пористой структуры пеноматериала при фиксированном воздействии различных технологических факторов в работе использована величина фрактальной размерности, определение которой проводилось по методу кубов с помощью программы «Gwyddion» по формуле (2).

$$D_f = \lg N(l) / \lg(1/l) \quad (2)$$

где, D_f – фрактальная размерность; $N(l)$ – число кубов, которые содержат хотя бы один пиксель изображения; l – постоянная решетki.

Согласно экспериментально полученным данным и установленной зависимости фрактальной размерности от количества газообразователя в пенообразующей смеси и ее удельной поверхности (рис. 3) установлено, что однородная мелкопористая структура (размер пор $0,8 \pm 0,2$ мм) формируется при содержании сажи в количестве 0,5 мас. %, удельной поверхности смеси $500 - 550 \text{ м}^2/\text{кг}$ и характеризуется величиной $D_f = 2,5 - 2,52$. Прослеживается взаимосвязь D_f с температурно-временным режимом вспенивания (рис. 4).

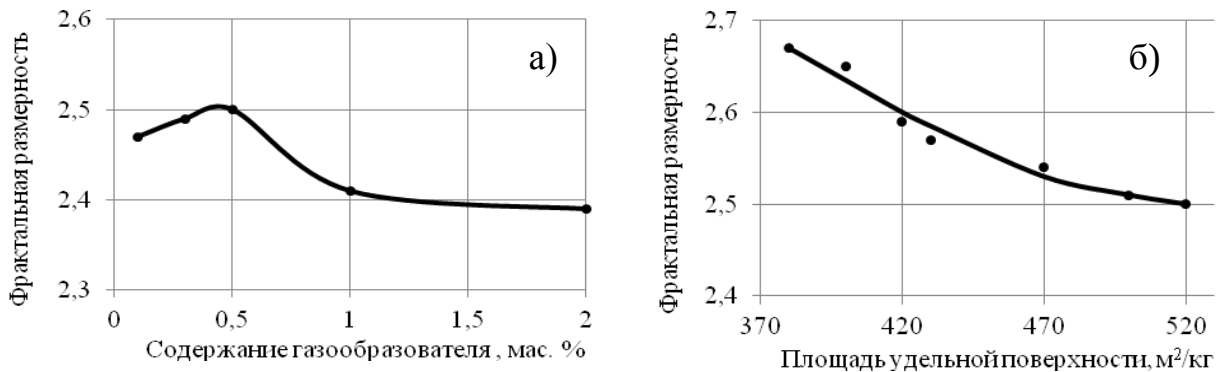
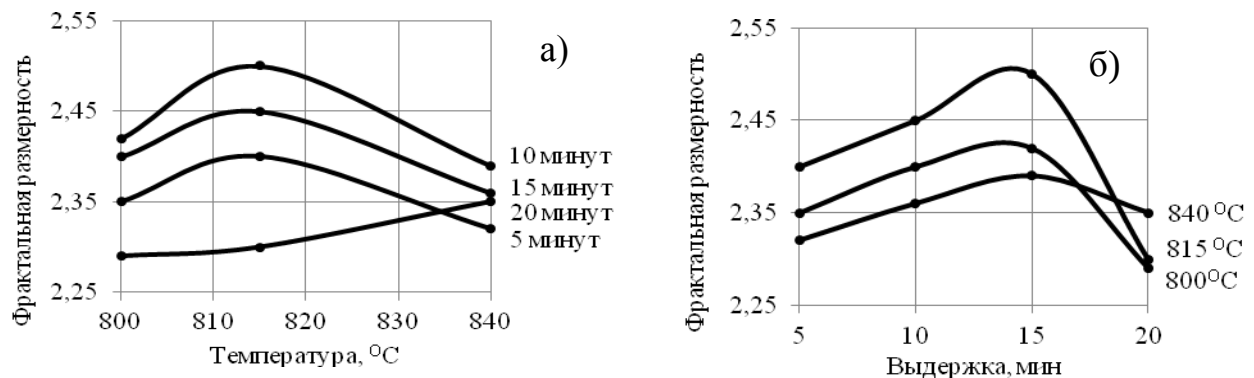
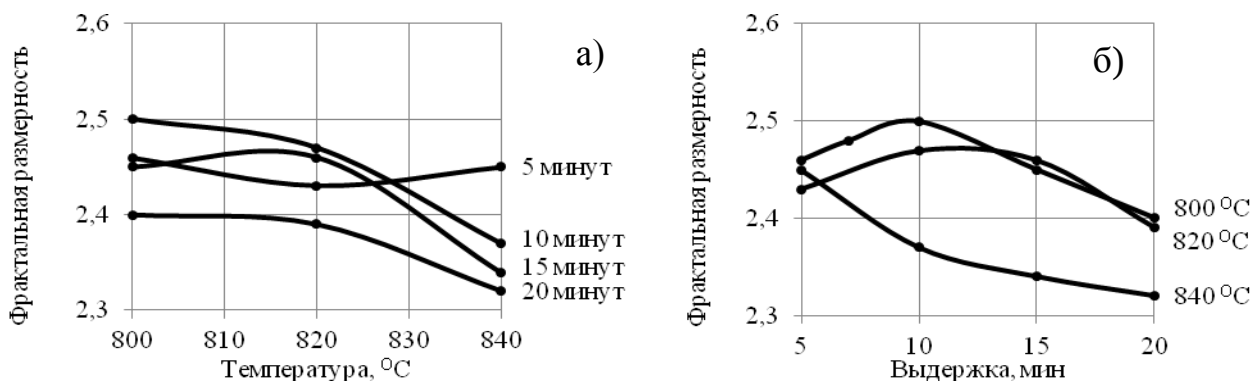


Рисунок 3 – Зависимость фрактальной размерности от количества газообразователя (а), удельной поверхности пенообразующей смеси (б)



пеноматериал из низкокальциевого золошлакового сырья



пеноматериал из высококальциевого золошлакового сырья

Рисунок 4 – Зависимость фрактальной размерности от температуры (а) и времени (б) вспенивания

Оптимальная структура также соответствует величине D_f равной 2,5 – 2,52, что позволяет использовать ее в качестве универсального параметра для количественной оценки образующейся пористой структуры.

В пятой главе (Технология получения и свойства гранулированного пеностеклокристаллического материала на основе золошлаковых отходов ТЭС) исследованы физико-механические характеристики гранулированных пеноматериалов, полученных на основе низко- и высококальциевого золошлакового сырья, рассмотрены вопросы химической стойкости пеноматериала и его поведение в цементной матрице, особенности подготовки золошлакового сырья, влияние технологических параметров уплотнения пенообразующей смеси на процесс вспенивания и предложена технологическая схема получения гранулированных пеностеклокристаллических материалов.

По значениям основных свойств (табл. 4) видно, что пеноматериал является относительно легким (менее 265 кг/м³) с низким водопоглощением (не более 4 %) и высокой прочностью (до 4,3 МПа). Между прочностью материала и его плотностью прослеживается корреляционная прямолинейная зависимость, угол наклона которой характеризует коэффициент прочности (рис. 5). Установлено, что пеноматериалы из золошлакового сырья имеют улучшенные прочностные характеристики по сравнению с пеностеклокристаллическими из кремнеземистого сырья, пеностеклом из стеклобоя и керамзитом. По значению коэффициента прочности материалы выстраиваются в следующий ряд: керамзит (0,4) → пеностекло (0,8) → ПСКМк (1,4) → ПСКМв (1,7) → ПСКМн (1,8).

На электронных микроснимках межпоровой перегородки материалов, полученных на основе низкокальциевого золошлакового сырья, наблюдаются кристаллы таблитчато-призматической формы, которые можно отнести к альбиту, что подтверждается данными рентгенофазового анализа, и кристаллы игольчатой формы, относящиеся к анортиту, в случае высококальциевого сырья (рис. 6).

Таблица 4 – Физико-механические свойства гранулированного пеноматериала

Свойство материала, (среднее значение)	Пеноматериалы на основе золошлакового сырья							
	низкокальциевого				высококальциевого			
	ШТ-1	ШТ-2*	ШС-1	ШС-2*	ШН-1	ШН-2*	ШК-1	ШК-2*
Водопоглощение, %	3,3	3,8	3,5	4,2	3,2	3,6	3,1	4,0
Плотность, кг/м ³	245	225	250	240	220	200	290	265
Прочность, МПа	4,0	3,6	4,5	4,3	4,0	3,8	4,5	4,3
Теплопроводность Вт/(м×К)	0,076	0,072	0,078	0,075	0,071	0,070	0,081	0,080

* – рекомендуемые составы

На основании оценки величины фрактальной размерности установлена взаимосвязь между структурой полученного пеноматериала, его плотностью и коэффициентом теплопроводности. Качественная мелкопористая структура материала при плотности менее 250 кг/м^3 и коэффициенте менее $0,09 \text{ Вт/(м}\times\text{К)}$ характеризуется величиной фрактальной размерности в пределах 2,5 – 2,6.

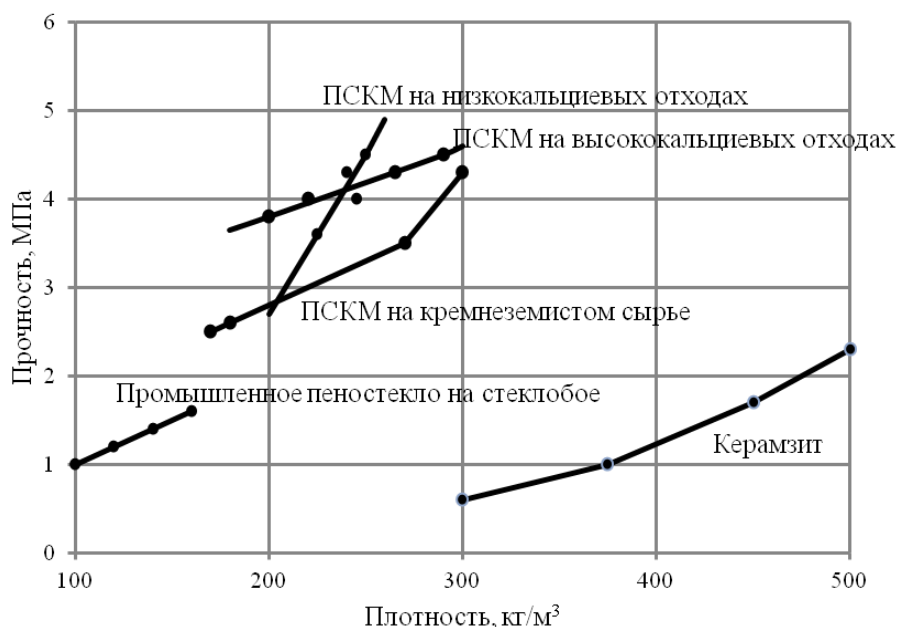


Рисунок 5 – Зависимость прочности пористых материалов от плотности

Характеристики полученных материалов позволяют использовать их в качестве теплоизоляционного в промышленном и гражданском строительстве, а также в композиционных материалах строительного назначения, примером которых служат легкие бетоны на пористых заполнителях. Известно, что содержание в составе заполнителя аморфной кремнеземистой составляющей приводит к протеканию силикатно-щелочных реакций, снижающих через длительное время прочность бетона. Поэтому в работе проведена оценка химической устойчивости пеноматериала путем измерения значений pH водной вытяжки из бетона, моделирующей щелочную среду цементной матрицы.

Для сравнения использованы три вида материалов: керамзит, гранулированное пеностекло из стеклобоя и пеностеклокристаллические материалы из золошлакового сырья. Установлено, что при выдержке в течение суток наблюдается резкое уменьшение pH, значения которого выравниваются через 28 суток. При этом наименьшие изменения происходят в случае применения заполнителя из низкокальциевого сырья. Образцы легкого бетона с заполнителем на основе золошлакового сырья через 28 суток имеют высокую прочность (до 8,6 МПа).

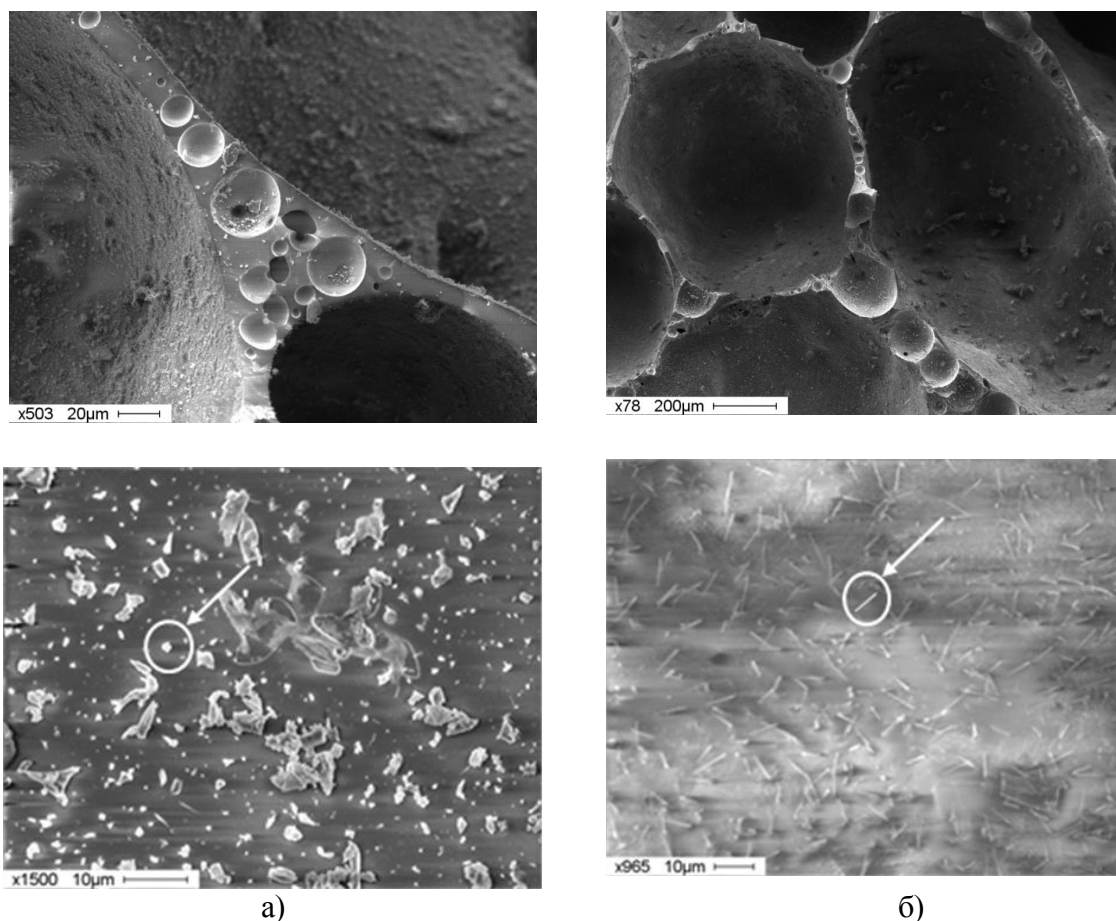


Рисунок 6 – Электронно-микроскопическое изображение межпоровой перегородки материалов, полученных на основе золошлакового сырья:
а) низкокальциевого (ШТ-2); б) высококальциевого (ШН-2)

Гранулированный материал предлагается получать способом уплотнения на брикетном прессе, поэтому в работе рассмотрены вопросы влияния технологических параметров уплотнения пенообразующей смеси на процесс вспенивания. Ранее в работах Лотова В.А. было показано, что начальная относительная плотность пенообразующей смеси влияет на ее вспенивание и степень перестройки. Получение пеноматериалов с меньшей конечной плотностью сопровождается большей перестройкой структуры, которую можно оценить через структурно-энергетический параметр, представляющий относительное изменение соотношения объемной концентрации твердой фазы и свободного порового пространства при переходе дисперсной системы из одного состояния в другое. Чем выше концентрация твердой фазы в исходном материале, тем интенсивнее протекает процесс вспенивания. Учитывая достаточно высокие давления (усилие прижима валков до 400 тонн и более), развиваемые на промышленных прессах, проведена оценка коэффициента вспенивания ($K_{всп}$) образцов, приготовленных при давлениях прессования в интервале от 40 до 200 МПа. Согласно полученным данным установлено, что при максимальном давлении прессования (207 МПа)

смесь относится к низковспенивающимся ($K_{всп} \leq 1,5$), в то время как при давлении 42 МПа и одинаковом температурном режиме смесь переходит в группу высоковспенивающих ($K_{всп} > 6$), что сопровождается большей перестройкой структуры.

Отличие предложенной технологии получения гранулированного материала заключается в рецептурно-технологических приемах. В частности порошок стеклогранулята (не менее 5000 см²/гр) подается в смеситель с газообразователем и увлажняется водой до 3 – 5 мас. %, что является достаточным для получения однородной смеси. Далее смесь поступает в зазор между валками и уплотняется в виде гранул размером 12 – 14 мм. Развиваемое давление прессования при этом не должно превышать 150 МПа, что является достаточным для уплотнения шихты (рис. 7) и обеспечивает высокую вспенивающую способность смеси при последующей термообработке.

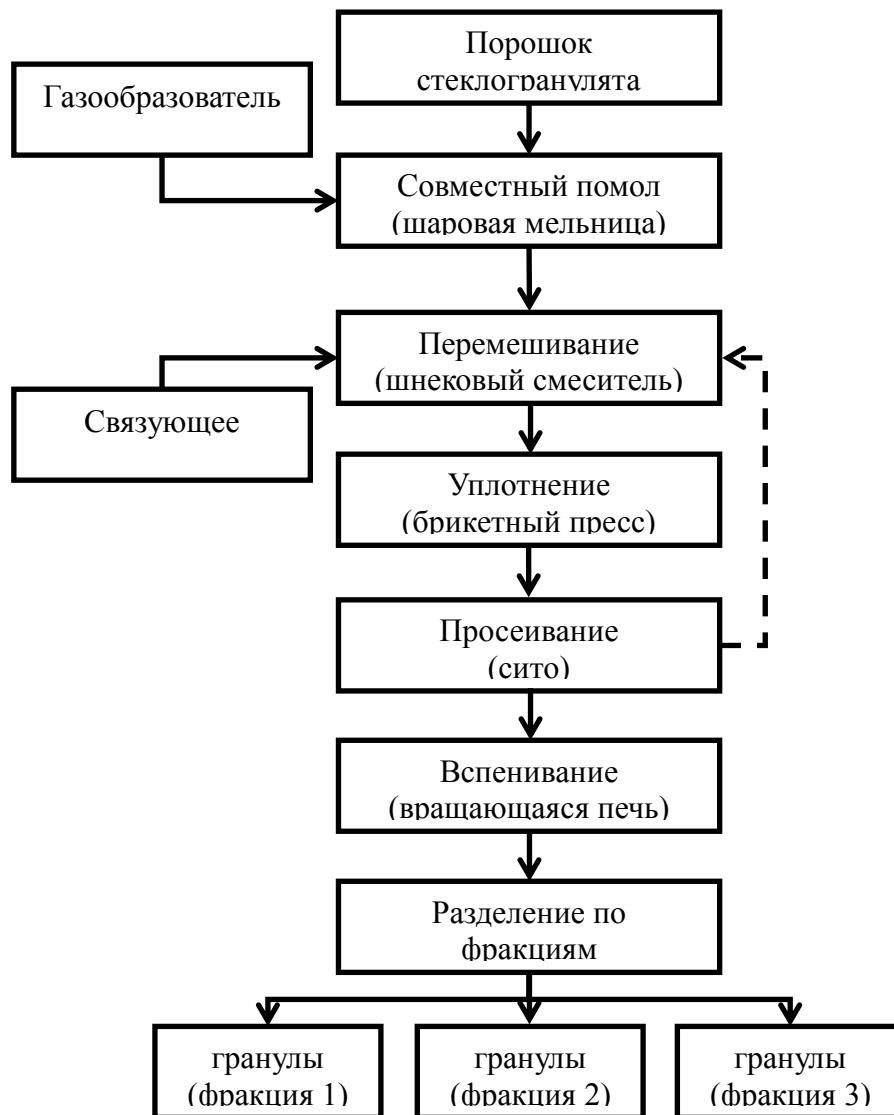


Рисунок 7 – Блок – схема получения гранулированного пеностеклокристаллического материала

Таким образом, получен эффективный теплоизоляционный материал с использованием золошлакового сырья, который можно использовать как в строительстве, так и в качестве заполнителя легких бетонов, что позволяет решать актуальные вопросы сырьевой базы для производства пеностекольных материалов и природоохранных мероприятий, связанных с утилизацией отходов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Применение золошлакового сырья в качестве компонента стекольной шихты и ее высокая дисперсность (менее 10 мкм) обеспечивают получение стеклогранулята с содержанием стеклофазы более 80 об. % при температурах менее 850 °С. С уменьшением размера частиц шихты с 10,2 до 6,5 мкм степень завершенности силикатообразования увеличивается в среднем на 18 % для составов на основе низкокальциевого сырья и на 25 % на основе высококальциевого, при этом содержание стеклофазы увеличивается до 86 и 84 об. % соответственно.

2. В низкотемпературном стеклогрануляте, полученном на основе низкокальциевого сырья, с содержанием CaO $2,1 \pm 0,3$ мас. % и при соотношении в стекле ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) $1,55 \pm 0,05$ количество кристаллической фазы в виде кварца и альбита составляет до 20 ± 2 об. %, что обеспечивает вязкость расплава на стадии вспенивания 10^5 Па·с. В стеклогрануляте, полученном из высококальциевого сырья, при содержании Al_2O_3 $3,6 \pm 0,4$ мас. % и соотношении ($\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$) $1,4 \pm 0,05$ количество кристаллической фазы в виде кварца и анортита также составляет 20 ± 2 об. %, что обеспечивает вязкость расплава $10^{5,2}$ Па·с. Количество остаточной кристаллической фазы в обоих случаях уменьшается в готовом материале до 10 ± 4 об. %.

3. Температура перехода в вязко-текучее состояние для исследуемых составов шихт на основе золошлаковых отходов не превышает 900 °С. При уменьшении содержания оксида кремния в составе стекла температура перехода уменьшается в среднем на 20 °С, а при увеличении содержания оксида кальция с 1,89 до 11,52 мас. % в полученном стеклогрануляте температура размягчения исследуемых шихт уменьшается с 850 до 805 °С. Модуль вязкости, поверхностное натяжение полученных стеклогранулятов соответствуют необходимым требованиям к реологическим свойствам для получения качественного пеностеклокристаллического материала.

4. Для получения качественного пеностеклокристаллического материала необходимо соблюдение принципа соответствия значений окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) и окислительно-восстановительного

коэффициента (ОВК) пенообразующих смесей. Рекомендуемыми для вспенивания являются смеси, имеющие относительно низкие значения ОВК (1200 – 1250) и ОВП (от -47 (± 1) до -45 (± 1)) для составов на основе высококальциевого сырья, и относительно высоких значений ОВК (1920 – 2280) и ОВП (от -35 (± 1) до -43 (± 1)) для составов на основе низкокальциевого сырья. При этом пенообразующие смеси относятся к высоковспенивающимся, способными образовывать пеноматериал со средней плотностью 225 – 240 кг/м³ при температуре 830 ± 5 °С для составов на основе низкокальциевого сырья и с плотностью 200 – 265 кг/м³ при температуре 800 ± 5 °С на основе высококальциевого.

5. Впервые с применением метода фрактального анализа описана пористая структура пеностеклокристаллических материалов и установлена закономерность в изменении фрактальной размерности в зависимости от режима вспенивания, удельной поверхности пенообразующей смеси и количества газообразователя. Для получения качественной мелкопористой структуры величина фрактальной размерности должна находиться в пределах 2,5 – 2,6. Эта величина достигается при следующем режиме вспенивания пенообразующих смесей с удельной поверхностью 500 м²/кг и количеством газообразователя (сажи) 0,5 мас. %: для смеси на основе низкокальциевого сырья 825 ± 5 °С с выдержкой 15 мин.; на основе высококальциевого сырья 810 ± 5 °С с выдержкой 10 мин.

6. Использование золошлакового сырья в качестве компонента стекольной шихты позволяет получить гранулированные пеностеклокристаллические материалы со средней плотностью 200 – 265 кг/м³; прочностью 3,6 – 4,3 МПа, теплопроводностью 0,075 Вт/(м×К), водопоглощением до 4 %, по техническим характеристикам занимающие промежуточное положение между пеностеклом и керамзитом.

7. Для гранулирования пенообразующей смеси рекомендуется применение брикетного пресса, регулируя давление прессования на котором можно управлять процессами вспенивания при последующей термообработке и качеством конечного пеноматериала. При этом давление прессования не должно превышать 150 МПа, что является достаточным для уплотнения шихты и обеспечивает высокую вспенивающую способность смеси при последующей термообработке.

8. Применение пеностеклокристаллических материалов на основе золошлакового сырья в качестве заполнителей позволяет получать легкие бетоны с плотностью 920 – 950 кг/м³, прочностью 8,3 – 8,6 МПа и теплопроводностью 0,300 Вт/(м×К). При этом действие силикатно-щелочных реакций сводиться к минимальным последствиям, что не приводит к

разрушению бетонов и позволяет получать высокие эксплуатационные характеристики полученных материалов.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК

1. Конструкционно-теплоизоляционный материал на основе золошлаковых отходов ТЭС/ **Кузнецова Н.А.**, Казьмина О.В. // Новые огнеупоры. – 2011. – №3. – с 51-52.
2. Получение пеностекольных материалов на основе золошлаковых отходов тепловых электростанций / Казьмина О.В., **Кузнецова Н.А.**, Верещагин В.И., // Известия Томского политехнического университета. –2011. – Т. 319. – № 3. – с. 52-56.
3. Казьмина О.В., Мухортова А.В., **Кузнецова Н.А.** Влияние кристаллической фазы на прочность стеклокристаллического пеноматериала // Новые огнеупоры. – 2012. – № 3. – с. 65-66.
4. Верещагин В.И., Семухин Б.С., Казьмина О.В., Мухортова А.В., **Кузнецова Н.А.** Влияние кристаллической фазы межпоровой перегородки на прочность стеклокристаллического пеноматериала // «Известия ВУЗов «Физика»». – 2011 – Т. 54 – №. 11/3. – с. 238-241.
5. **Кузнецова Н.А.**, Казьмина О.В. Влияние окислительно-восстановительных характеристик пенообразующей смеси на основе золы на процессы вспенивания при получении пеностекла // Техника и технология силикатов. – 2013. – Т. 20. – № 1. – с. 4-9.

Статьи в сборниках научных трудов, другие публикации

6. Низкотемпературный синтез стеклофазы на основе золошлаковых отходов ГРЭС в производстве пеностекла / **Кузнецова Н.А.**, Душкина М.А. // Труды XIV Международного симпозиума им. акад. М.А. Усова студентов и молодых ученых в 2-х томах – Т. 2. – Томск, ТПУ, 4-9 апреля 2010. – Томск: Изд. ТПУ, 2010. – с. 487-489.
7. Низкотемпературный синтез стеклофазы на основе золошлаковых отходов ГРЭС в производстве пеностекла / **Кузнецова Н.А.** // Материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» в 2-х томах – Т. 1. – Томск, 12-14 мая 2010. – Томск: Изд. ТПУ, 2010. – с. 89-91.
8. Получение пеностекольных материалов на основе золошлаковых отходов тепловых электростанций / **Кузнецова Н.А.** // Сборник трудов II Международной научно-практической конференции молодых ученых «Ресурсоэффективные технологии для будущих поколений» – Томск, ТПУ, 23-25 ноября 2010. – Томск: Изд. ТПУ, 2010. – с. 126-127.
9. Исследование механической прочности пеностекольных материалов / **Кузнецова Н.А.** // Труды XV Международного симпозиума им. акад. М.А. Усова

студентов и молодых ученых в 2-х томах – Т. 2. – Томск, ТПУ, 1-5 апреля 2011. – Томск: Изд. ТПУ, 2011. – с. 562-564.

10. Получение высокоэффективного теплоизоляционного строительного материала на основе техногенных отходов / **Кузнецова Н.А.** // Сборник трудов XVII Международной научно-практической конференции молодых ученых «Современная техника и технология» в 3-х томах – Т. 2. – Томск, ТПУ, 18-22 апреля 2011. – Томск: Изд. ТПУ, 2011. – с. 169-170.

11. Физико-химические процессы при получении пеностеклокристаллических материалов теплоизоляционного назначения с применением зол ТЭС / **Кузнецова Н.А.** // Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» в 2-х томах – Т. 1. – Томск, 11-13 мая 2011. – Томск: Изд. ТПУ, 2011. – с. 61-62.

12. Получение теплоизоляционного пеноматериала на основе золошлаковых отходов ТЭС / **Кузнецова Н.А.** // Материалы Всероссийской конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» в 6-ти томах – Т. 3. – Новосибирск, НГТУ, 2-4 декабря 2011. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2011. – с. 70-74.

13. Оценка пригодности золошлаковых отходов ТЭС для получения пеностекла / **Кузнецова Н.А.** // Труды XVI Международного симпозиума им. акад. М.А. Усова студентов и молодых ученых в 2-х томах – Т. 2. – Томск, ТПУ, 2-7 апреля 2012. – Томск: Изд. ТПУ, 2012. – с. 664-666.

14. Особенности процесса разрушения пеностеклокристаллических материалов на основе золошлаковых отходов ТЭС / **Кузнецова Н.А.** // Сборник трудов XVIII Международной научно-практической конференции молодых ученых «Современная техника и технология» в 3-х томах – Т. 2. – Томск, ТПУ, 9-13 апреля 2012. – Томск: Изд. ТПУ, 2012. – с. 179-180.

15. Effect of the component composition and oxidation-reduction characteristics of mixes on foaming of foam-glass-crystalline materials / A.B. Abisheva, **N.A. Kuznetsova** // Материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» в 2-х томах – Т. 2. – Томск, 14-17 мая 2012. – Томск: Изд. ТПУ, 2012. – с. 270-273.

16. Исследование redox процессов при вспенивании стекольных шихт / **Кузнецова Н.А.**, Абишева А.Б // Материалы II семинара-конференции «Интеграция химической науки с производством через инновации к прогрессу». – Казахстан, Алматы, 24-26 мая 2012.

17. Эффективный метод утилизации техногенных отходов ТЭС в производстве теплоизоляционных материалов / **Кузнецова Н.А.**, Казьмина О. В. // Труды V Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные вопросы строительства» в 2-х томах – Т. 2. – Новосибирск, НГАСУ, 10-12 апреля 2012. – Новосибирск: Изд-во НГАСУ (Сибстрин), 2012. – с. 114-117.

18. Ресурсосберегающая технология получения высокоэффективного теплоизоляционного пеноматериала / **Кузнецова Н.А.**, Казьмина О. В. // Материалы

конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы». – Кемерово, КузГТУ, 21-23 ноября 2012. – Кемерово: Изд-во КузГТУ, 2012. – с. 260-263.

19. Получение легких бетонов с использованием гранулированного пеностеклокристаллического материала / **Кузнецова Н.А.** // Материалы Всероссийской конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» в 7-ми томах – Т. 4. – Новосибирск, НГТУ, 29 ноября-2 декабря 2012. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2012. – с. 192-194.

20. Технологические особенности использования тонкодисперсных кварцевых песков в производстве пеностекла / **Кузнецова Н.А.**, Давидюк С.В. // Материалы XI Всероссийской научно-практической конференции «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья». – Бийск, 6-8 июня 2012.

21. Применение фрактального анализа при моделировании структуры теплоизоляционных пеноматериалов / **Кузнецова Н. А.**, Шаргавнина Т. В. // Сборник трудов XVIII Международной научно-практической конференции молодых ученых «Современная техника и технология» в 3-х томах – Т. 2. – Томск, ТПУ, 15-19 апреля 2013. – Томск: Изд. ТПУ, 2013. – с. 179-180.

Патенты и заявки на изобретение

22. Положительное решение о выдаче патента на изобретение № 2011121629. Сырьевая смесь для изготовления пеностекла / Казьмина О.В., Абияка А.Н., Верещагин В.И., Мухортова А.В., **Кузнецова Н.А.** // Заявлено 27.05.2011.

Подписано к печати 20.05.2013. Формат 60х84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл.печ.л. 1,33. Уч.-изд.л. 1,21.
Заказ 179-13. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru