

УДК 666.1.022.8

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕНОСТЕКЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

О.В. Казьмина, Н.А. Кузнецова, В.И. Верещагин, В.П. Казьмин

Томский политехнический университет

E-mail: kna007@sibmail.com

Показана принципиальная возможность использования золошлаковых отходов сжигания каменных углей ГРЭС г. Томска для получения пеностекельных материалов путем низкотемпературного синтеза стеклогранулята. Установлены составы исходных шихт и режимы их термообработки. Приведены результаты исследований окислительно-восстановительных характеристик материалов. Показано, что полученный пеностекельный материал имеет повышенные прочностные характеристики по сравнению с пеностеклом на основе стеклобоя.

Ключевые слова:

Золошлаковые отходы, пеностекельный материал, прочность, плотность, структура, низкотемпературная технология.

Key words:

Waste, foam glass material, toughness, density, structure, technology of the low temperatures.

Вопросы переработки и утилизации техногенных отходов являются актуальными не только с точки зрения опасного загрязнения окружающей среды, но и рационального использования их как альтернативного источника сырья. К группе крупномасштабных, занимающих большие площади отвалов, требующие значительных эксплуатационных затрат на содержание, относятся золошлаковые отходы ТЭС. В мировой и отечественной практике разработано большое количество составов и технологий получения материалов на основе данного вида отходов. В России практическое внедрение разработок осложняется отсутствием специальных способов подготовки отходов, позволяющих доводить их до товарного вида и устранять нестабильность химического состава.

Цель данной работы – установить принципиальную возможность использования золошлаковых отходов ГРЭС г. Томска в качестве компонента шихты для получения пеностекельных материалов по разработанной на кафедре технологии силикатов и наноматериалов ТПУ низкотемпературной технологии [1].

Томская ГРЭС ежегодно использует до 300 тыс. т угля, зольностью 15...17 %; количество золошлаков, скапливающихся на полигонах, составляет около 50 тыс. т в год, что требует новых площадей для складирования, поэтому вопросы переработки данного вида отходов остаются актуальными.

Исследуемые золошлаковые отходы представляют собой полидисперсную смесь. Частицы мелкозернистой части отходов (рис. 1) включают зерна неправильной остроугольной формы, а также гладкие микросферы размером от 2 до 10 мкм. Размер более крупных зерен, присутствующих в виде сплавленных агломератов, в среднем составляет 50 мкм.

Физические свойства золошлаковых смесей, такие, как насыпная и истинная плотность, гранулометрический состав, во многом определяются видом топлива, режимом его сжигания, способом улавливания, а также местом отбора. Приведенные в табл. 1 данные показали, что смесь на 61,5 % представлена зольной составляющей (частицы золы и шлака размером менее 0,315 мм) и шлаковым песком (зерна размером 0,315...3 мм); по значениям истинной плотности смесь относится к плотным композициям, образующимся в топках с жидким шлакоудалением (плотность зерен более 2000 кг/м³).

Таблица 1. Характеристика золошлаковых отходов

Гранулометрический состав, % зерен размером, мм					Плотность, кг/м ³		
>20	20...10	10...5	5...3	3...0,315	<0,315	Истинная	Насыпная
1,0	4,0	18,2	15,3	30,3	31,2	2500	830
Химический состав, содержание оксидов, мас. %							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO _{общ}	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃
62,9	19,9	3,6	2,6	6,1	3,9	0,7	0,3

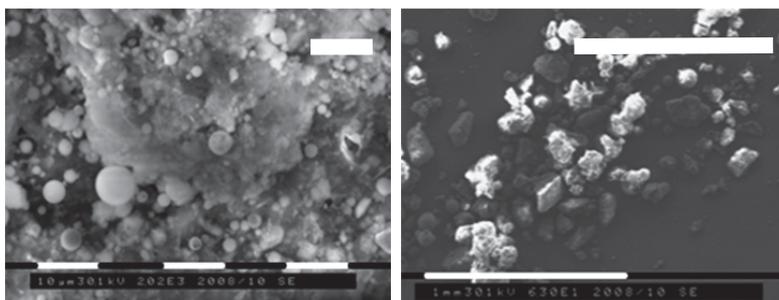


Рис. 1. Микрофотографии золошлаковых отходов ГРЭС г. Томска

Химический состав золошлаковых отходов в основном зависит от состава минеральной части твердого топлива и изменяется по содержанию основных оксидов, таких как оксид кремния, кальция и алюминия, в широких пределах. Состав исследуемой смеси отличается относительно низким содержанием оксида кальция, высоким содержанием кремнезема и средним содержанием оксида алюминия (табл. 1). По соотношению кислотных и основных оксидов исследуемые золошлаки относятся к кислым (модуль кислотности 13,4), по гидросиликатному и кремнеземистому модулю – к группе инертных топливных отходов, которые могут применяться в качестве сырья для производства кирпича, зольного гравия и техногенного грунта [2].

По данным рентгенофазового анализа минеральный состав золошлаковых смесей представлен на дифрактограмме аморфной и кристаллической фазой в виде термически устойчивого минерала исходного топлива – кварца и кристаллического алюмосиликата кальция, образующегося при сжигании топлива (рис. 2).

В настоящее время растет спрос на эффективные теплоизоляционные материалы, обладающие прежде всего такими свойствами как пожаро- и экологическая безопасность, негорючесть и долговечность. Этим требованиям в значительной степени отвечает пеностекло, востребованное в промышленном, гражданском и дорожном строительстве [3]. Несмотря на то, что накоплен значительный научный и практический опыт [4, 5], производство данного вида материалов в России развивается медленно. Это связано с высокими энергозатратами и проблемой исходного продукта – вторичного стеклобоя. В тоже время специальная варка стекла увеличивает стоимость материала. В связи с этим особую актуальность приобретает решение задачи синтеза стеклогранулята по энергосберегающей технологии, минуя процесс варки стекла, а также расширение сырьевой базы за счет использования распространенного природного и техногенного сырья.

Предлагаемая двухстадийная технология получения пеностекловых материалов предусматривает синтез стеклогранулята, представляющего собой стеклокристаллический продукт низкотемпературной обработки исходной шихты, минуя процесс варки стекла [6]. По ранее полученным результатам установлено, что количество стеклообразующих оксидов и оксидов щелочных металлов в стеклогрануляте должно быть достаточным для устойчивого стеклообразования, т. е. находится в пределах 60...75 по содержанию SiO_2 и 13...22 мас. % по Na_2O соответственно [7]. Компоненты шихты и состав стеклогранулята должны соответствовать следующим требованиям [8]:

- размер фракции компонентов исходной шихты – 100 мкм и менее;
- содержание оксида кремния в исходном материале – не менее 80 %;
- количество жидкой фазы (расплав), образующейся при температурах ниже 900 °С, должно быть более 70 %;
- состав стеклогранулята должен обеспечивать стеклофазу с модулем вязкости в пределах $2 \pm 0,2$. Расчет модуля вязкости осуществляли по формуле:

$$M_6 = \frac{(M_{\text{SiO}_2} + 2M_{\text{Al}_2\text{O}_3})}{(2M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + M_{\text{CaO}} + M_{\text{MgO}} + 2M_{\text{K}_2\text{O}} + 2M_{\text{Na}_2\text{O}})},$$

где $M_{\text{R}_m\text{O}_n}$ – количество соответствующих оксидов, мас. %.

При $M_6 < 1,8$ в шихте необходимо увеличить содержание кислотного компонента, при $M_6 > 2,2$ увеличивается содержание щелочного компонента.

Химический состав отходов по соотношению стеклообразователей и оксидов модификаторов указывает на необходимость корректировки шихты кремнеземистыми и щелочными компонентами, в качестве которых выбраны природный маршаллит Елбашенского месторождения (Новосибирская обл.) и синтетическая кальцинированная сода (ГОСТ 5100-85). Подготовка маршаллита, ко-

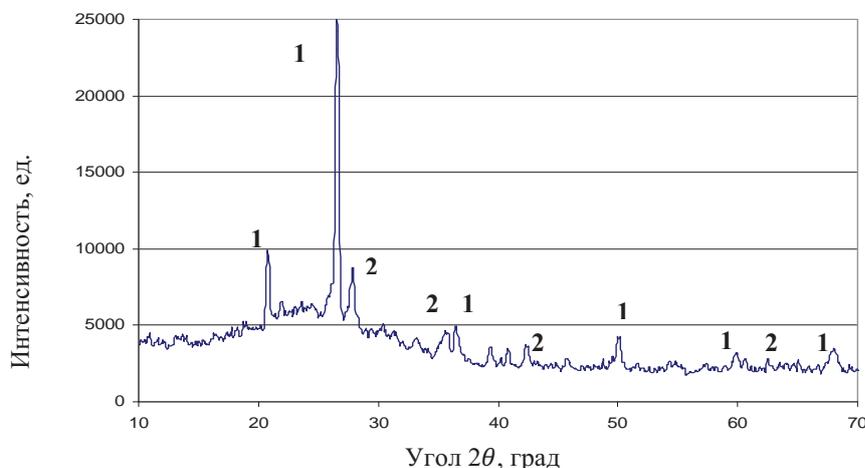


Рис. 2. Дифрактограмма золошлаковых отходов: 1) кварц (SiO_2); 2) анортит ($\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)

торый является пылевидным, не требует дополнительного измельчения, что выгодно отличает его от другого природного высококремнеземистого сырья. Согласно ранее полученным данным [9] для синтеза стеклофазы выбраны два пограничных состава $\text{SiO}_2 - 74$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 4$; $\text{Na}_2\text{O} - 22$ и $\text{SiO}_2 - 62$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15$; $\text{Na}_2\text{O} - 23$ (мас. %), по которым рассчитан компонентный состав шихт с максимально и минимально возможным содержанием отходов (табл. 2). Приготовление шихты осуществляли путем измельчения и перемешивания подготовленных компонентов в шаровой мельнице до удельной поверхности $3000 \text{ см}^2/\text{г}$ с последующим гранулированием смеси на тарельчатом грануляторе до получения гранул со средним размером 10 мм.

Таблица 2. Компонентный состав и характеристика исходных шихт и стеклогранулята на их основе

Показатель		Обозначение шихты	
		ШЗ-1	ШЗ-2
Компонентный состав шихт, мас. %	Золошлак	25	55
	Маршаллит	50	20
	Сода	25	25
Площадь удельной поверхности исходных шихт, $\text{см}^2/\text{г}$		5198	6195
Температура обработки шихт, °С		850	815

Температурный режим термообработки гранулированных шихт подбирали для определенного состава индивидуально по разработанной методике [10] с учетом следующих условий: максимальная температура обработки шихты ограничена $900 \text{ }^\circ\text{C}$; шихта перед термообработкой гранулировали; переход шихты в расплавленное состояние должен проходить постепенно, без быстрого образования жидкой фазы. Было установлено, что значение максимальных температур обработки исследуемых шихт увеличивается с 815 до $850 \text{ }^\circ\text{C}$ с ростом содержания кремнеземсодержащего компонента.

Свойства стеклогранулята, такие как химический и фазовый состав, количество и размер остаточной кристаллической фазы, а также температура пиропластического состояния являются определяющими при получении пеноматериала. Для определения данных показателей были использованы следующие приборы и методики: сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения JSM-7500FA (фирмы JEOL Япония), дифрактометр XRD-7000S (фирмы Shimadzu Япония), с расшифровкой фазового состава по программе «Crystallographica Search-Match», количественное соотношение кристаллической и стекловидной фаз определяли с помощью графического редактора и анализатора дифрактограмм – программы «Rexel», определение температуры размягчения и вязкости стеклокристаллической композиции проводили по методике [11].

По экспериментально полученным данным, приведенным в табл. 3, установлено, что синтезированный стеклогранулят содержал стеклофазу в количестве, достаточном для пиропластического

состояния. Меньшее значение кристаллической фазы наблюдали в продуктах, полученных с минимальным количеством золошлаковых отходов, что объясняется более активным протеканием процесса стеклообразования в шихтах, содержащих высокое количество стеклообразователя. По данным рентгенофазового анализа кристаллическая фаза представлена в основном кварцем и незначительным количеством анортита, который изначально присутствуют в исходных золошлаковых отходах.

Таблица 3. Химический состав и характеристика стеклогранулята

Показатель		Обозначение стеклогранулята		
		СГ-1	СГ-2	СГ-3
Химический состав стеклофазы, мас. %	SiO_2	70,4	57,7	54,4
	R_2O	17,4	19,1	16,3
	Al_2O_3	6,9	13,3	10,0
	RO	2,3	3,5	3,1
	Fe_2O_3	3,0	6,4	3,0
Соотношение оксидов в стеклофазе	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	0,09	0,23	0,18
	RO/ R_2O	0,13	0,18	0,19
Остаточная кристаллическая фаза	Количество, мас. %	17,0	25,0	20,0
	Средний размер, мкм	0,2	0,3	0,2
Расчетное значение модуля вязкости $M_b = \frac{(M_{\text{SiO}_2} + 2M_{\text{Al}_2\text{O}_3})}{(2M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + M_{\text{RO}} + 2M_{\text{R}_2\text{O}})}$		1,95	1,55	1,8
Температура пиропластического состояния стеклогранулята, °С		704	685	680

Установлено, что температура пиропластического состояния полученного стеклогранулята, зависящая от количества присутствующей кристаллической фазы, а также от состава исходной шихты и природы стеклообразующего компонента, не превышает $705 \text{ }^\circ\text{C}$. По модулю вязкости стеклогранулят первого состава попадает в оптимальную область значений ($M_b=1,95$), в то время как для второго состава требуется корректировка шихты. В связи с этим состав шихты был изменен в сторону уменьшения количества отходов с 55 до 50 мас. %, состав СГ-3 соответствует по модулю вязкости необходимым значениям, поэтому дальнейшие исследования проводились на данном составе.

Далее полученный стеклогранулят подвергался помолу в шаровой мельнице до площади удельной поверхности $4000...5000 \text{ см}^2/\text{г}$, с последующим добавлением в порошок газообразователя в виде сажки марки 801, количество которой изменялось в зависимости от состава стеклогранулята и режима вспенивания.

Одним из факторов, влияющих на вспенивание, является *redox*-процесс, протекающий с изменением степени окисления элементов, участвующих в газообразовании. Направление окислительно-восстановительных реакций определяется температурным режимом обработки смеси, составом газовой среды, окислительно-восстановительными харак-

теристиками пенообразующей смеси. Доминирующая роль в этом процессе принадлежит составу пенообразующей смеси, в которой формируется определенное соотношение окислителей и восстановителей. Влияние окислительно-восстановительных характеристик компонентов шихты на процессы вспенивания и макроструктуру готового образца оценивали через предложенные в работе [12] окислительный коэффициент и показатель степени неоднородности структуры.

Окислительный коэффициент, характеризующий количественное соотношение окислителей и восстановителей в пенообразующей смеси и исходной стекольной шихте, с учетом их содержания и показателя химической потребности в кислороде, рассчитывали по формуле:

$$K_o = \frac{(XPK_r M_r + XPK_o M_o)}{(\sum XPK_i M_i)},$$

где $XPK_{r,o,i}$ – химическая потребность в кислороде 100 г углеродсодержащего газообразователя, окислителя, i -го компонента исходной шихты, мг; $M_{r,o}$ – количество газообразователя, окислителя в пенообразующей смеси, мас. %; M_i – количество i -го компонента в исходной шихте, мас. %.

Показатель степени неоднородности рассчитывается по формуле

$$C_n = \frac{|(C_{\max} m_k - C_{\min} m_m)|}{C_{\text{cp}} m_{\text{cp}}} 100 \%,$$

где C_{\max} и C_{\min} – средний диаметр крупных и мелких пор, мм; C_{cp} – средний диаметр преобладающих пор, мм; $m_{k,m,c}$ – количество крупных, мелких и преобладающих пор. К крупным порам относятся поры с диаметром более 3 мм, к средним – 1...3 мм, к мелким – менее 0,5 мм.

Ранее было установлено, что оптимальным для вспенивания являются пенообразующие смеси, значение окислительного коэффициента которых находится в пределах 25...100, относящиеся к переходной окислительно-восстановительной группе. При этом значение показателя должно быть $C_n < 10$, а средний размер пор не превышает 1 мм.

Химическую потребность в кислороде материала определяли по стандартной методике [13]: для соды составила 104 мг O_2 на 100 г, для маршаллита – 125 мг O_2 на 100 г, для золотлака – 2050 мг O_2 на 100 г, для сажи – 7730 мг O_2 на 100 г. Как видно по полученным данным наибольшие значения химической потребности в кислороде имеют сажа и золотлаковые отходы. Экспериментально полученные значения данного показателя шихт для получения стеклогранулята составили 600 (для состава СГ-1) и 1100 мг (для состава СГ-3) O_2 на 100 г, что указывает на достаточно высокое присутствие восстановителей по сравнению с промышленными стекольными шихтами, так например самые высокие значения химической потребности в кислороде имеют шихты янтарных стекол (320...580 мг O_2 на 100 г). Расчет окислительного коэффициента

позволил выбрать оптимальное для процесса вспенивания количество газообразователя, которое составило 0,5 мас. % для состава СГ-1 и 0,3 для состава СГ-3, при этом обе пенообразующие смеси попадают в область окислительно-восстановительной группы, что обеспечивает достаточные условия для процесса вспенивания. Значение окислительного коэффициента пенообразующей смеси на основе стеклогранулята составило 70 (для состава СГ-1) и 30 (для состава СГ-3).

Важным показателем качества пеностекольного материала является его макроструктура, которая определяет основные свойства готового изделия (табл. 4). Полученные образцы пеностеклокристаллических материалов характеризуются высокой степенью однородности поровой структуры ($C_n < 10$) и предпочтительными, для достаточной прочности и теплопроводности, размерами пор (1,1 мм) и межпоровой перегородки (53 мкм), что позволяет получить материал с плотностью не более 370 кг/м³. Кристаллическая фаза гранулята не оказывает отрицательного влияния на процессы вспенивания: все пенообразующие смеси относятся к группе средневспенивающихся с коэффициентом вспенивания более 4.

Таблица 4. Характеристика структуры и свойств пеностеклокристаллических материалов

Состав гранулята	Структура			Свойства			
	Степень неоднородности	Средний диаметр пор, мм	Средний диаметр межпоровой перегородки, мкм	Водопоглощение, мас. %	Плотность, кг/м ³	Прочность на сжатие, МПа	Теплопроводность, Вт/(м·К)
СГ-1	3	0,9	45	4,5	350	4,5	0,08
СГ-3	5	1,2	60	6,0	370	4,8	0,09

Образцы полученных материалов имеют высокооднородную мелкопористую структуру с герметичными ячейками гексагональной и сферической формы и достаточно равномерным распределением пор по всему объему (рис. 3).

Для сравнения прочности образцов, полученных на основе золотлаковых отходов и стеклобоя, используется коэффициент прочности, представляющий отношение прочности образца к его плотности. Установлено, что полученные пеностеклокристаллические материалы отличаются от пеностекла прочностью 4,5...4,8 МПа (для сравнения – пеностекло 1...1,5 МПа). Уменьшение размеров межпоровой перегородки и плотности пористого материала не приводит к снижению его коэффициента прочности. Полученные пеностеклокристаллические образцы независимо от исходного состава шихты и режимов термообработки имеют одинаковое значение данного коэффициента (приблизительно 1,3), которое в среднем в 2...3 раза превышает $K_{\text{пр}}$ для пеностекла, получаемого на основе стеклобоя.

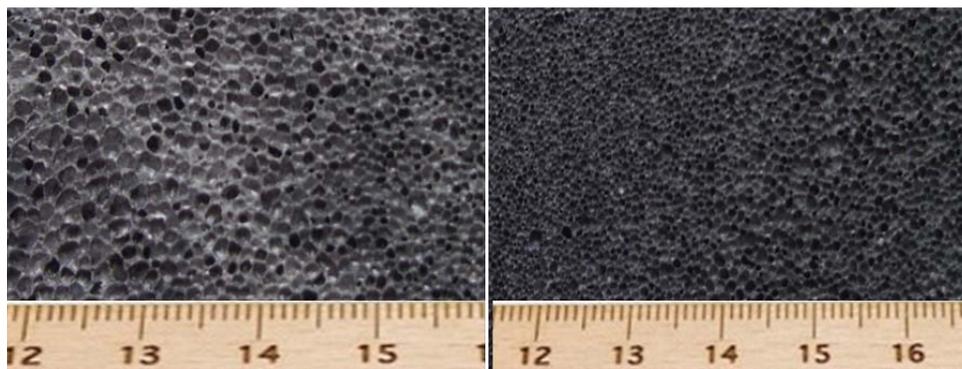


Рис. 3. Макроструктура пеностеклокристаллического материала, полученного на основе стеклогранулята

Выводы

1. Установлена принципиальная возможность использования золошлаковых отходов ГРЭС г. Томска, что позволяет решать экологические проблемы утилизации золошлаковых отходов и расширяет сырьевую базу производства пеностекла.
2. Рассчитаны составы исходных шихт и режимы их термообработки.
3. Приведены результаты исследований окислительно-восстановительных характеристик материалов. С увеличением в шихте золошлаковых отходов химическая потребность в кисло-

роде смеси увеличивается, что корректируется уменьшением в пенообразующей смеси количества газообразователя.

4. Показано, что полученный пеностекольный материал имеет повышенные прочностные характеристики по сравнению с пеностеклом, полученным на основе стеклобоя, что позволяет расширить область применения данных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК 02.740.1 1.0855) и гранта Европейской Комиссии № 228536 (NMP4-SL-2009-228536) проект NEPHH.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Способ получения гранулята для производства пеностекла и пеностеклокристаллических материалов: пат. 2326841 Рос. Федерация. Заявл. 27.09.07; опубл. 20.06.08, Бюл. № 4. – 3 с.
2. Путилин Е.И., Цветков В.С. Применение зол уноса и золошлаковых смесей при строительстве автомобильных дорог // Автомобильные дороги и мосты: Обзорная информация. – 2003. – Вып. 5. – С. 1–60.
3. Кетов А.А. О причинах отсутствия конкурентов у пеностекла на рынке теплоизоляции // Стройкомплекс плюс (Приложение к журналу «Стройкомплекс Среднего Урала»). – 2006. – № 1. – С. 4–11.
4. Кетов А.А., Кетов П.А., Пузанов С.И. Несортированный стеклобой – проблемы и решения // Стекло мира. – 2006. – № 6. – С. 48–54.
5. Дамдинова Д.Р., Хардаев П.К., Карпов Б.А., Зонхийев М.М. Технологические приемы получения пеностекол с регулируемой поровой структурой // Строительные материалы. – 2007. – № 6. – С. 68–69.
6. Казьмина О.В., Верещагин В.И., Семухин Б.С., Абияка А.Н. Низкотемпературный синтез стеклогранулята из шихт на основе кремнезесодержащих компонентов для получения пеноматериалов // Стекло и керамика. – 2009. – № 10. – С. 5–8.
7. Казьмина О.В. Основы низкотемпературной технологии получения пеностеклокристаллических материалов из кремнезесодержащего сырья // Техника и технология силикатов. – 2010. – Т. 17. – № 2. – С. 7–17.

8. Казьмина О.В., Верещагин В.И., Абияка А.Н., Поплетнева Ю.В. Оценка вязкости стекла и стеклокристаллической композиции в температурном интервале их вспенивания // Стекло и керамика. – 2009. – № 7. – С. 6–9.
9. Казьмина О.В., Верещагин В.И., Абияка А.Н. Оценка составов и компонентов для получения пеностеклокристаллических материалов на основе алюмосиликатного сырья // Стекло и керамика. – 2009. – № 3. – С. 6–8.
10. Казьмина О.В., Верещагин В.И., Абияка А.Н., Мухортова А.В., Поплетнева Ю.В. Температурные режимы получения гранулята для пеностеклокристаллических материалов в зависимости от состава шихты // Стекло и керамика. – 2009. – № 5. – С. 26–29.
11. Устройство для определения температуры размягчения и оценки вязкости материалов: пат. на ПМ 77443 Рос. Федерация. Заявл. 12.05.08; опубл. 20.06.08, Бюл. № 29. – 3 с.
12. Казьмина О.В. Влияние компонентного состава и окислительно-восстановительных характеристик шихт на процессы вспенивания пиропластичных силикатных масс // Стекло и керамика. – 2010. – № 4. – С. 13–17.
13. Липин Н.Г., Орлова Л.А., Панкова Н.А. Оценка окислительно-восстановительных потенциалов стекольных шихт // Стекло и керамика. – 1993. – № 11. – С. 12–13.

Поступила 01.03.2011 г.