

На правах рукописи



Гольцман Наталия Сергеевна

**РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ
ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
СТЕКЛОБОЯ И ШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЭС С ПРИМЕНЕНИЕМ
КОМПЛЕКСНОЙ ПОРООБРАЗУЮЩЕЙ СМЕСИ**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2021

Работа выполнена на кафедре «Общая химия и технология силикатов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»

Научный руководитель: **Яценко Елена Альфредовна**
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Бессмертный Василий Степанович**
доктор технических наук, профессор, заведующий секцией «Технология стекла и керамики» ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»

Волокитин Олег Геннадьевич
доктор технических наук, профессор кафедры прикладной механики и материаловедения ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет», проректор по учебной работе, профессор кафедры «Прикладная механика и материаловедение»

Защита состоится «21» 09 2021 года в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.24 на базе ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43а, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте: <http://www.dis.tpu.ru>

Автореферат разослан «___» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.24,
кандидат технических наук, доцент

Митина Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В связи с растущими темпами строительства, а также повышением требований к строительным материалам и конструкциям, особенно в области энергоэффективности, экологической и пожарной безопасности, актуальной становится разработка негорючих долговечных эффективных теплоизоляционных материалов, с широким диапазоном применения. К такому типу материалов, отвечающему перечисленным требованиям, относится пеностекло, обладающее как низкой теплопроводностью, так и высокими эксплуатационными характеристиками, в том числе стойкостью к подавляющему большинству химических и биологических воздействий, высоким и низким температурам, а также длительным сроком службы.

Главная причина, сдерживающая широкое применение пеностекла – его сравнительно высокая стоимость, которая, в свою очередь, связана с дефицитностью основного сырьевого материала, в качестве которого используется стекольный бой. Перспективным путем устранения данного недостатка является применение в качестве сырьевых компонентов более дешевых материалов, в частности, вторичного техногенного сырья. За счет этого достигается уменьшение стоимости получаемой продукции, а также снижение экологической нагрузки за счет вовлечения промышленных отходов в производственный цикл. При этом особенно актуальна переработка материалов, практически не подверженных разложению, таких, как шлаковые отходы от сжигания угля на ТЭС. Применимость этих материалов для производства пеностекла объясняется их рентгеноаморфной структурой и химическим составом.

Актуальным является исследование физико-химических процессов вспенивания, формирования микро- и макроструктуры пеностекла из композиций стеклопорошка со шлаком ТЭС с использованием комплексных порообразующих смесей.

Степень разработанности темы исследования. Исследования в области получения пеностекольных и пеностеклокристаллических материалов проводятся научными группами: Национального исследовательского Томского политехнического университета (В.И. Верещагин, О.В. Казьмина) – синтез по двухстадийной технологии; Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова (Н.И. Минько, В.С. Бессмертный, О.В. Пучка) – синтез пеностекол с защитно-декоративными покрытиями; Восточно-Сибирского государственного университета технологий и управления (Д.Р. Дамдинова) – синтез по технологии геополимеров; Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова (Е.А. Яценко) – синтез на основе спектра природного и техногенного сырья и другие коллективы. Исследований в области производства пеностекла с использованием комплексных порообразователей и вторичного сырья, включая шлаковые отходы ТЭС, для создания теплоизоляционных изделий ранее не проводилось.

Цель работы: разработка научных положений технологии пеностекольных и пеностеклокристаллических материалов на основе стеклобоя и шлаковых

отходов ТЭС с использованием комплексной порообразующей смеси для изготовления теплоизоляционных изделий.

Задачи:

- исследование физико-химических процессов, происходящих при термической обработке комплексного порообразователя и пенообразования при получении пеностекла;
- исследование физико-химических процессов формирования микро и макроструктуры пеностекельных и пеностеклокристаллических материалов;
- разработка составов и технологии пеностекельных материалов на основе стеклобоя и шлаковых отходов ТЭС;
- разработка технологии изделий на основе пеностеклокристаллических материалов (плит, гранул), исследование их физико-механических свойств;
- анализ физико-механических характеристик разработанного пеностеклокристаллического материала и изделий на его основе в сравнении с современными аналогами.

Научная новизна работы.

1. Установлено, что при использовании жидкофазной смеси органических (глицерин) и неорганических (жидкое стекло, вода) веществ формирование равномерной пористой структуры пеностекла с размером пор в пределах (600-800) мкм происходит за счет реакций взаимодействия компонентов смеси и стеклопорошка, а именно: разложение глицерина при температуре самовоспламенения 393 °С, капсуляция продуктов разложения и остаточного углерода внутри спёка за счет жидкого стекла, окислительно-восстановительные реакции взаимодействия углерода с силикатным каркасом при температурах 700-900 °С. Установлено, что роль воды в составе порообразующей смеси заключается в снижении вязкости порообразующей смеси и формировании дополнительного объема газовой фазы.

2. Установлены закономерности термической обработки пеностекельных шихт, заключающиеся в интенсивном разложении порообразователя, его капсуляции и формировании микропор при 600-720 °С; объединении микропор и перераспределении давления в порах при вязкости 10^7 - 10^6 Па·с (период резкого вспенивания, 720-775 °С); вспенивании при снижении вязкости силикатной массы до 10^6 - 10^4 Па·с (период постепенного вспенивания, 775-850 °С); коалесценции пор и оседании пены при вязкости ниже 10^4 Па·с (температура выше 850 °С). Показано, что процесс коалесценции также интенсифицируется за счет увеличения времени изотермической выдержки более 10 минут.

3. Установлено, что замена 25 мас. % стеклобоя на шлаковый отход ТЭС обеспечивает повышение прочности пеностеклокристаллического материала без повышения плотности за счет формирования кристаллов α -кварца размером 550-700 нм в количестве 12 ± 2 %. Выявлены основные параметры пористой структуры, ведущие к повышению прочности, а именно: макроструктура – поры размером 1,0-1,4 мм, тип закрытый; микроструктура – межпоровые перегородки толщиной 30-60 мкм с микропорами размером 15-30 мкм.

Теоретическая значимость работы заключается в получении новых данных о физико-химических процессах, происходящих при вспенивании пеностекла при использовании комплексной порообразующей смеси «глицерин – жидкое стекло –

вода» и процессах формирования микро- и макроструктуры пеностеклокристаллического материала при введении в исходную композицию до 25% шлака ТЭС, а также установлении влияния температурно-временного режима, вида и соотношения сырьевых компонентов (компоненты порообразующей смеси стеклобой различных марок, шлаковый отход) на структуру и свойства пеностекольных и пеностеклокристаллических материалов.

Практическая значимость работы:

- разработан состав порообразующей смеси и шихты для производства пеностеклокристаллических материалов, мас. %: шлаковый отход ТЭС – 22 стеклобой БТ-1 – 34; стеклобой М4 – 34; порообразующая смесь – 10 (в том числе: жидкое стекло – 4; глицерин – 3; вода – 3), для получения материала с плотностью 210 кг/м³ при температуре вспенивания 840 °С;

- разработаны режимы изготовления изделий (гранул и плит) на основе пеностеклокристаллических материалов, экспериментально определены основные физико-механические свойства, в том числе: для гранул – насыпная плотность 199 кг/м³; водопоглощение 3,7 мас. %; предел прочности при сдавливании в цилиндре 1,7 МПа; коэффициент теплопроводности 0,06 Вт/(м·К); для плит – плотность 225 кг/м³; предел прочности при сжатии 2,99 МПа; коэффициент теплопроводности 0,063 Вт/(м·К); водопоглощение 2,3 об. %;

- разработаны основные этапы технологии и аппаратурно-технологическая схема производства пеностеклокристаллических изделий, проведена оценка экономической эффективности технологии, подтвердившая окупаемость и конкурентоспособность продукции.

Методология исследования. Методологической основой исследования является теория высокотемпературной поризации пластичных силикатных масс, описывающая последовательность физико-химических процессов при нагревании смесей, включающих силикатное сырье и порообразователь.

Методы исследования. Исследование процессов спекания, плавления и вспенивания пеностекольных и пеностеклокристаллических материалов, а также изменения в их фазовом составе, макро-, микроструктуре и свойствах проводили с применением современных методов, в том числе: дифференциальная сканирующая калориметрия (установка STA 449 Jupiter фирмы NETZSCH), сканирующая электронная микроскопия (сканирующий ионно-электронный микроскоп Quanta 200 3D фирмы FEI Company), рентгенофазовый анализ (дифрактометр ARL X'TRA фирмы ThermoScientific»), а также испытания согласно соответствующим государственным стандартам.

Положения, выносимые на защиту:

1. Положение о функциях компонентов комплексного порообразователя, заключающихся в формировании за счет глицерина порообразующих газов, повышении за счет жидкого стекла интенсивности их капсуляции и спекания шихты, повышении за счет воды равномерности распределения порообразователя и однородности пористой структуры с размером пор в пределах (600-800) мкм.

2. Положение о закономерностях влияния температурно-временного режима на вязкостные характеристики при вспенивании силикатных масс, заключающихся в выявлении этапа резкого вспенивания (резкое увеличение количества зародышей

пор при вязкости 10^7 - 10^6 Па·с и температура 730-775 °С) и этапа постепенного вспенивания 800 °С (раздувания пор из зародышей при вязкости 10^6 - 10^4 Па·с и температуре 775-850 °С).

3. Положение о граничном содержании шлакового отхода ТЭС в пеностеклокристаллическом материале не более 25 мас. %, обеспечивающем при температуре 825 °С кристаллизацию наночастиц α -кварца с размерами 550-700 нм в количестве 12 ± 2 %, повышающими прочность материала. Пористая структура является закрытой, поры размером 1-1,4 мм разделены перегородками толщиной 30-60 мкм.

Личный вклад автора заключается в участии в формулировании цели и задач исследования, планировании хода работы, в получении и анализе экспериментальных данных, изложение результатов, формулирование выводов и написание диссертации, подготовка материалов для публикации. Все экспериментальные данные получены автором лично.

Достоверность результатов исследования. Достоверность результатов, представленных в диссертационной работе, подтверждается воспроизводимостью результатов экспериментов, а также комплексом современных физико-химических методов исследования и стандартных методик, регламентированных соответствующими государственными стандартами. Все результаты, представленные в диссертационной работе, получены при непосредственном участии автора.

Апробация результатов исследования. Результаты научной работы представлены на ряде международных, всероссийских и региональных конференций: Международная конференция «Стеклопрогресс-XXI», г. Саратов, 2014 г., 2018 г.; Международная научно-практическая конференция «Наукоемкие технологии и инновации (XXII научные чтения)», г. Белгород, 2016 г.; Международная научно-практическая конференция «Проблемы и перспективы развития науки в России и мире», г. Уфа, 2016 г.; Международная научная конференция «Стекло: наука и практика» (GlasSP-2017), г. Санкт-Петербург, 2017 г.; региональная научно-техническая конференция (конкурс научно-технических работ) студентов, аспирантов и молодых ученых вузов Ростовской области «Студенческая научная весна», г. Новочеркасск, 2017 г.; Международная научно-техническая конференция «Строительство, архитектура и техносферная безопасность», г. Челябинск, 2017 г.; XXII Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы экологии» г. Тула 2019 г.

По тематике исследований диссертационной работы выполнено Соглашение № 14.574.21.0124 от 27 ноября 2014 г. «Разработка ресурсосберегающей технологии многослойных теплоизоляционно-декоративных стеклокомпозиционных материалов для строительства энергоэффективных зданий», в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014-2020 годы» Министерства образования и науки РФ.

Результаты исследований внедрены в учебный процесс ЮРГПУ(НПИ) при чтении курсов «Технологии современных силикатных материалов», «Теоретические основы моделирования новых материалов», «Специальные материалы будущего». Проведена опытно-промышленная апробация разработанной технологии пеностеклокристаллических гранул в условиях ООО ИТЦ «ДонЭнергоМаш».

Публикации. Основные положения работы опубликованы в 14 работах, в том числе в 5 публикациях в журналах из списка, рекомендованного ВАК, включая 2 публикации в журналах, индексируемых в базах Scopus, WoS.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографического описания литературных источников и приложений. Работа изложена на 128 страницах машинописного текста, включающего 44 таблицы, 26 рисунков, список литературы из 155 наименований и 2 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, кратко сформулированы цель и задачи работы, отмечены научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследований, описана апробация и внедрение полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе (Современное состояние и перспективы развития технологии теплоизоляционных силикатных материалов) описаны современные способы теплоизоляции зданий, виды теплоизоляционных материалов и способы их получения. Установлено, что по комплексу свойств наиболее перспективным является пеностекло (ячеистое стекло). Рассмотрены особенности технологии пеностекла и варианты применения пеностекляных изделий. Описаны основные мировые и отечественные разработки в области технологии пеностекла, а также применения его в строительстве. По результатам анализа сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе (Характеристики исходных материалов, методология и методы исследования) приведена методология исследований, описаны основные характеристики используемых сырьевых материалов, а также технологические этапы подготовки и термической обработки образцов пеностекла и пеностеклокристаллических материалов с применением вторичного сырья, представленные на рисунке 1. Для исследований применялось стекло марок ЗТ-1, БТ-1, М4 и шлаковый отход ТЭС, обладающий рентгеноаморфной структурой и химическим составом, мас. %: SiO_2 – 57,1; Al_2O_3 – 24,7; Fe_2O_3 – 10,2; CaO – 1,9; MgO – 1,2; Na_2O – 0,9; K_2O – 3,6; ппп – 0,4. Исследования структуры свойств пеностекляных изделий выполнялись согласно стандартным методикам в соответствии с действующими государственными стандартами, а также с помощью современных физико-химических методов исследования, включая рентгенофазовый анализ, оптическую и электронную микроскопию, дифференциальную сканирующую калориметрию.



Рисунок 1 – Температурно-временной режим производства пеностекла: 1 – нагрев; 2 – вспенивание; 3 – резкое охлаждение (фиксация структуры); 4 – медленное охлаждение (отжиг)

В третьей главе (Исследование процессов получения пеностекла с использованием комплексной порообразующей смеси) представлены исследования по влиянию соотношения исходных сырьевых материалов и технологических параметров производства на структуру и свойства пеностекла.

В первую очередь, было исследовано влияние компонентов комплексного порообразователя (глицерина и жидкого стекла) на процесс вспенивания. Для исследования за основу был взят модельный состав, мас. %: стеклобой БТ-1 – 90; порообразующая смесь – 10. На первом этапе были разработаны составы, в которых варьировалось соотношение «жидкое стекло – глицерин». Отформованные образцы подвергали термической обработке согласно рисунку 1 при температурах вспенивания 800, 825, 850 °С. Было показано, что со смещением соотношения «жидкое стекло : глицерин» в сторону глицерина наблюдается, во-первых, уменьшение равномерности пористой структуры за счет образования крупных дефектных пор, и, во-вторых, изменение цвета материала с равномерно темного на светлый с темными порами.

Для объяснения этих эффектов была рассмотрена роль каждого компонента шихты в процессе вспенивания. Стеклопорошок является основой будущего материала. При температуре вспенивания стекло находится в высоковязком состоянии, и процесс взаимодействия между отдельными частицами стеклопорошка протекает с образованием силикатного каркаса, отвечающего за прочностные характеристики материала. Глицерин выступает в роли собственно порообразователя, при разложении которого в окислительной атмосфере печи образуется спектр соединений от углекислого газа до чистого углерода, что создает избыточное давление и дает возможность вспенивания по трем направлениям, а также обуславливает черную окраску пеностекла частицами углерода. Для анализа процессов, происходящих при вспенивании, был проведен дифференциально-термический анализ составов, мас. %: Г1 (стеклобой – 95, глицерин – 5) и Г2 (стеклобой – 90, глицерин – 5, жидкое стекло – 5), результаты которого представлены на рисунке 2.

Анализ кривых позволяет уточнить данные. Удаление физически связанной воды происходит в диапазоне 60-90 °С. Эндотермический пик в составе Г1 при 186,5 °С соответствует температуре вспышки глицерина. Разложение остаточного глицерина происходит при 394,5 °С, что соответствует температуре самовоспламенения глицерина. Эндотермический пик при 602-603 °С наблюдается на всех кривых и связан со стеклованием при вязкости $10^{11,3}$ Па·с. Для состава Г2 пик испарения глицерина при ≈ 180 °С полностью отсутствует, а пик, соответствующий самовоспламенению, увеличивается примерно в 10 раз по сравнению с составом Г1. Эти результаты можно объяснить тем, что при использовании смеси «жидкое стекло – глицерин» молекулы глицерина защищены от контакта с воздухом окружающими структурными образованиями гидросиликатов натрия. Это позволяет сохранять глицерин до более высоких температур, когда шихта превращается в спеченную массу, а газы, образующиеся при самовоспламенении, остаются внутри материала и при дальнейшем нагревании образуют поры. Таким образом, роль жидкого стекла заключается в обеспечении сохранности порообразователя вокруг каждой частицы стекла до определенного температурного интервала. Кроме того, за счет близости химического состава жидкое стекло способствует более полному контакту между

частицами стеклопорошка и ускоряет образование силикатного каркаса. Оптимальным составом смеси был выбран состав 2.4, мас. %: глицерин – 4; жидкое стекло – 6.

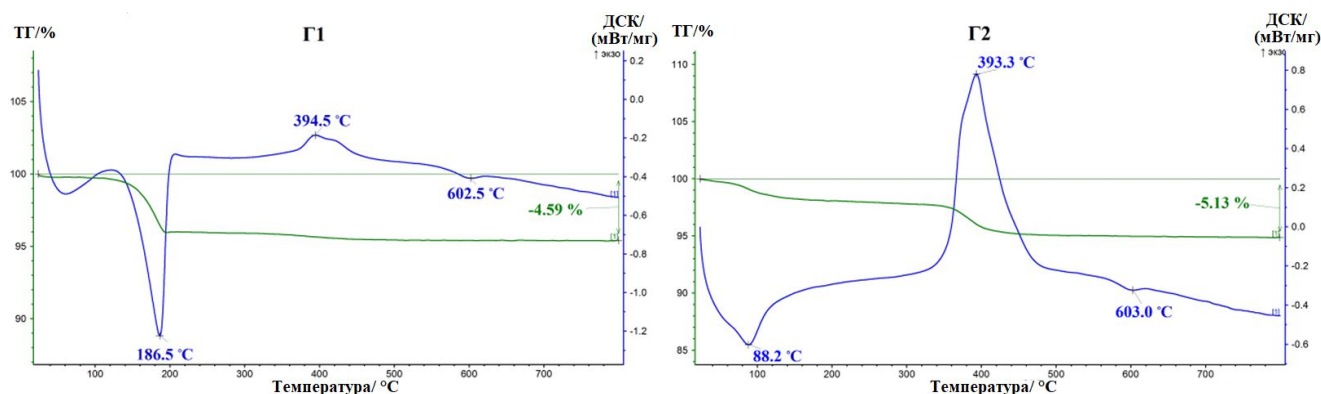


Рисунок 2 – Кривые термического анализа (ДТА и ТГ) составов (мас. %) Г1 (стеклобой – 95, глицерин – 5) и Г2 (стеклобой – 90, глицерин – 5, жидкое стекло – 5): 1 – ДСК-кривые; 2 – ТГ-кривые

Жидкое стекло и глицерин являются вязкими жидкостями, что усложняет технологические операции гомогенизации шихты. Для снижения вязкости были разработаны составы шихт, где порообразующая смесь состава 2.4 была частично заменена водой. Изменение плотности пеностекла в зависимости от количества воды представлено на рисунке 3, изменение структуры пеностекла – на рисунке 4.

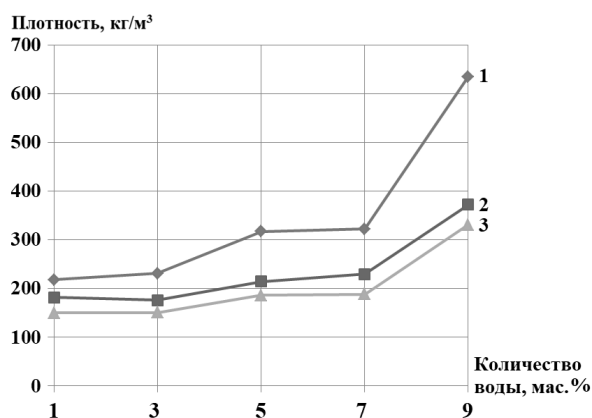


Рисунок 3 – Зависимости плотности пеностекла от содержания воды в порообразующей смеси при различных температурах вспенивания: 1 – 800 °C; 2 – 825 °C; 3 – 850 °C

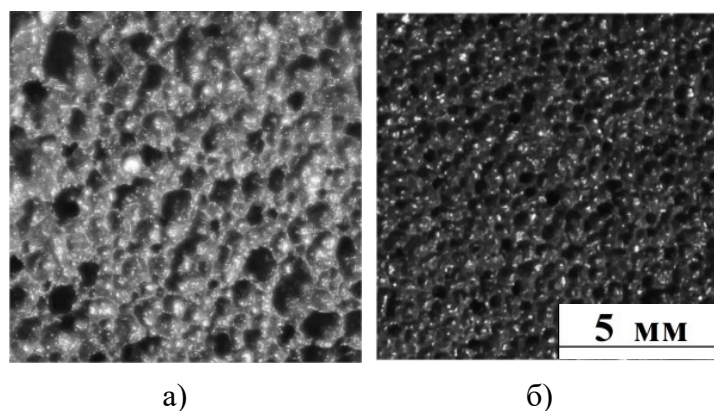


Рисунок 4 – Фотографии пористой макроструктуры пеностекла в зависимости от содержания воды в порообразующей смеси при температуре вспенивания 825 °C: (а) – состав 2.4 (без воды); (б) – состав 4.2 (с 3 мас. % воды)

Из рисунков видно, что введение даже небольшого количества воды в порообразующую смесь приводит к значительному увеличению однородности пористой структуры. Количественный анализ размера и распределения пор проводился с применением программного инструмента DG Analyzer версии 1.5. На рисунке 5 представлена гистограмма, показывающая долевой вклад элементов различного диаметра в общую площадь элементов.

Из приведенных графиков видно, что у образца состава 2.4 поры различного диаметра распределены по всей площади образца в примерно равном количестве, что свидетельствует о неравномерности пористой структуры. В то же время в составе 4.2 преобладает долевой вклад пор диаметром 600-800 мкм (27,5 %), что подтверждает увеличение однородности пористой структуры при введении воды. На основе полученных данных, оптимальным был выбран состав 4.2, соответствующий соотношению «смесь : вода» = 7 : 3. В результате был

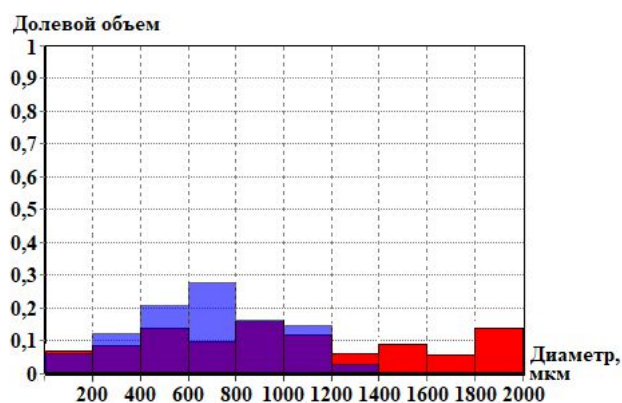
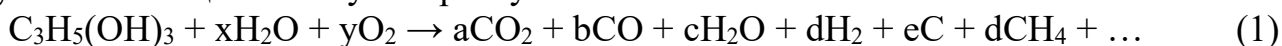


Рисунок 5 – Гистограмма распределения долевого объема по размерам пор: красный – состав 2.4 (без воды); синий – состав 4.2 (с 3 мас. % воды)

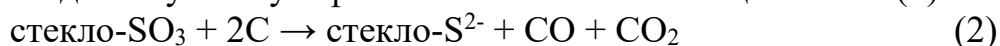
установлен оптимальный модельный состав пеностекольной шихты, мас. %: стеклобой БТ-1 – 90; жидкое стекло – 4; глицерин – 3; вода – 3.

Далее были изучены физико-химические процессы вспенивания при использовании комплексного порообразователя и выявлены основные аспекты процессов газообразования:

1. При нагревании глицерина возможно получение спектра продуктов, однако при температурах выше 800 °С, согласно реакции (1), образуется, в основном, смесь CO, H₂, CO₂, CH₄. В присутствии воды интенсивность горения глицерина снижается что приводит к образованию некоторого количества чистого углерода, обуславливающего темную окраску пеностекла.



2. Углерод взаимодействует с сульфат-ионами стекла по общей схеме (2):



3. Совместное присутствие воды и углерода при температурах выше 800 °С ведет к взаимной реакции с образованием водяного газа (синтез-газа) (3):



Получаемые в результате описанных реакций газообразные продукты формируют объем газов, необходимый для вспенивания.

В четвертой главе (Исследование влияния технологических факторов и состава шихты на процессы формирования микро- и макроструктуры пеностекла) было исследовано влияние технологических параметров производства (температура и время вспенивания, фракционный состав шихты) и состава шихты (содержание стеклобой различных марок и шлакового отхода ТЭС) на структуру и свойства пеностекла.

Для исследования влияния времени вспенивания образцы подвергали термообработке при температуре вспенивания 825 °С и времени 5-60 минут. Структура образцов в зависимости от времени вспенивания представлена на рисунке 6.

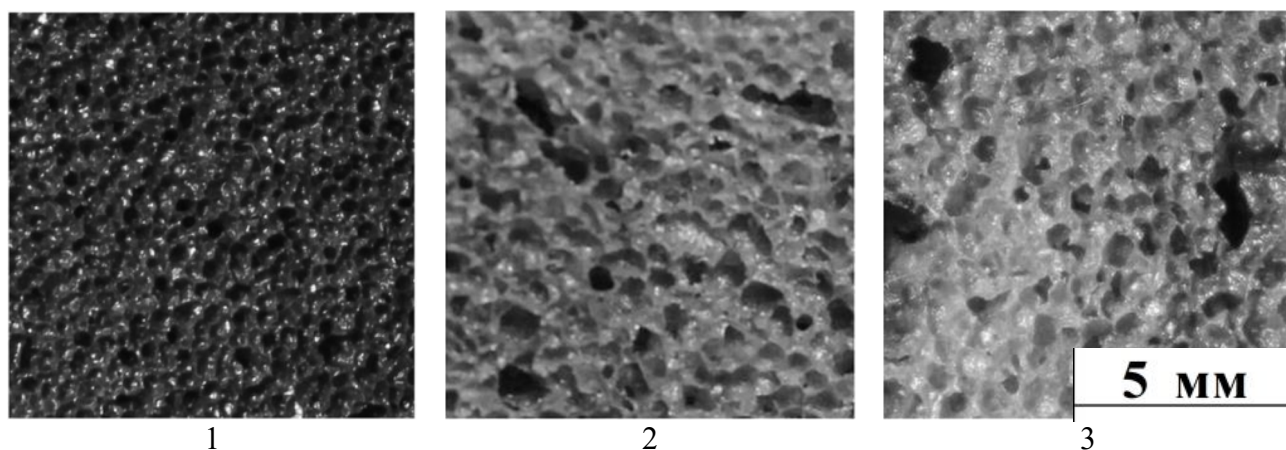


Рисунок 6 – Фотографии макроструктуры образцов пеностекла состава 4.2 при различном времени вспенивания (температура вспенивания 825 °С):
1 – 10 минут, 2 – 30 минут; 3 – 60 минут

В результате было установлено, что вспенивание в течение 5 минут не обеспечивает равномерной пористости. Структура образцов, время вспенивания которых превышает 10 минут, также не является равномерной, поры приобретают неправильную форму, появляются дефекты в виде единичных каналообразных пор. При времени выдержки 60 минут образец заметно оседает, что свидетельствует о том, что газы, обеспечивающие объем пеностекла в значительной степени испарились из образца. Выдержка в течение 10 минут позволяет усреднить и стабилизировать средний размер пор, не приводя при этом к излишнему их укрупнению, поэтому длительность вспенивания 10 минут является оптимальной.

Для исследования влияния температуры вспенивания образцы обжигали при температурах 655-880 °С с шагом 15 °С без выдержки. Зависимость плотности образцов от температуры вспенивания представлена на рисунке 7.

Согласно рисунку 1, загрузка образцов в печь происходит при температуре 600 °С. Следовательно, низкотемпературные процессы, такие как выгорание глицерина (≈ 260 °С) и испарение воды (100 °С) начинают происходить одновременно, кроме того, начинается спекание шихты. Поэтому при температуре выдержки 650 °С образец представляет собой не полностью спекшуюся шихту. В температурном промежутке 675-715 °С у образцов наблюдается постепенное увеличение

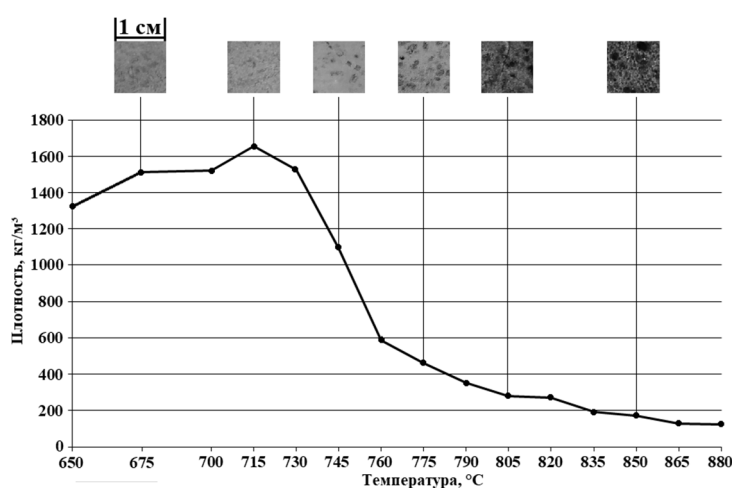


Рисунок 7 – Плотность пеностекла состава 4.2 в зависимости от температуры вспенивания

плотности, что свидетельствует о сближении частиц при спекании. При температурах 715-730 °С наблюдается небольшое уменьшение плотности, что объясняется появлением первых газовых пор в структуре материала. Этот диапазон температур можно считать началом вспенивания. При дальнейшем нагревании образца до 775 °С происходит резкое уменьшение плотности за счет увеличения количества

газовых пор, однако активное порообразование начинается при температурах выше 800 °С по достижении стекломассой вязкости, достаточной для того, чтобы давление газов образовало пору. При температурах выше 850 °С структура образца становится менее упорядоченной. Поры деформируются, появляются укрупненные поры, образец становится хрупким. Все это негативно сказывается на эксплуатационно-технических свойствах разрабатываемого пеностекла.

Подобное поведение пеностекляной массы напрямую связано с ее вязкостью. Как известно, вспенивание стекломассы начинается при вязкости 10^6 Па·с. Расчет вязкости по методу М.В. Охотина позволил установить следующие температуры: для вязкости 10^7 Па·с – 726,7 °С; для вязкости 10^6 Па·с – 760,3 °С; для вязкости 10^5 Па·с – 793,3 °С, что прямо согласуется с полученными экспериментальными данными. На их основе можно выявить два периода вспенивания – резкое вспенивание в интервале вязкости 10^7 - 10^6 Па·с (в случае применяемого стекла – 720-770 °С), при котором в весьма коротком температурном диапазоне плотность снижается в 4 раза, и постепенное вспенивание в интервале вязкости 10^6 - 10^4 Па·с (в случае применяемого стекла – 770-850 °С), при котором плотность снижается равномерно. Поэтому, оптимальным температурным интервалом для образования пористой структуры разрабатываемого материала с плотностью ниже 300 кг/м³ был выбран интервал 800-850 °С.

Для исследования влияния фракционного состава шихты образцы вспенивали при температуре 825 °С и времени 10 минут. Показано, что с уменьшением размеров частиц шихты значительно уменьшается плотность пеностекла, что связано с лучшей гомогенизацией шихты и более быстрым плавлением тонкодисперсных частиц. В качестве оптимальной выбрана фракция 0,1-0,16 мм и менее.

Для расширения сырьевой базы для производства пеностекла, а также с целью утилизации несортных стеклоотходов была исследована возможность применения различных видов стеклобоя. Для исследования были выбраны самые распространенные виды боя: бой зеленого тарного стекла марки ЗТ-1, бой листового стекла М4, бой бесцветного тарного стекла марки БТ-1. Было установлено, что наименьшими показателями плотности обладает состав на основе стеклобоя БТ-1 (150-230 кг/м³), а наибольшими – состав на основе стеклобоя ЗТ-1 (300-410 кг/м³). Состав на основе стеклобоя М4 приближен по показателям к составу на основе стеклобоя БТ-1 (280-150 кг/м³). Составы на основе смеси различных видов стеклобоя демонстрируют прямую зависимость увеличения плотности при добавлении стеклобоя, при применении которого были получены более плотные образцы. Оптимальной для использования в качестве теплоизоляционного материала была выбрана смесь стекол БТ-1 и М4.

С целью замены стеклобоя на менее дефицитное сырье была исследована возможность применения шлаковых отходов ТЭС. Разработка составов осуществлялась посредством замещения в составе шихты стеклобоя шлаковым отходом в количестве от 5 до 30 мас. %. Вспенивание осуществлялось порошковым способом при температурах 800, 825, 850 °С с выдержкой 10 минут. Изменение плотности пеностеклокристаллического материала в зависимости от количества шлакового отхода представлено на рисунке 8, а изменение структуры – на рисунке 9.

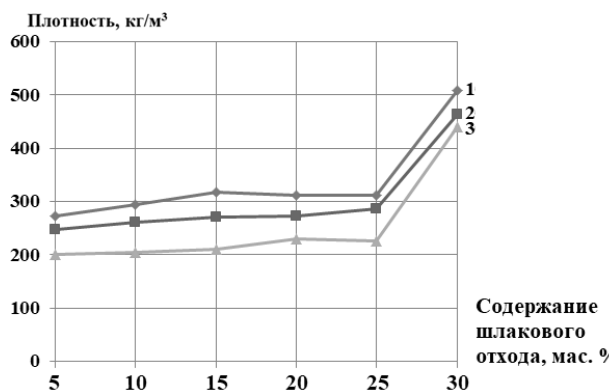


Рисунок 8 – Зависимость плотности пеностеклокристаллического материала от содержания шлакового отхода:

1 – 800 °C; 2 – 825 °C; 3 – 850 °C

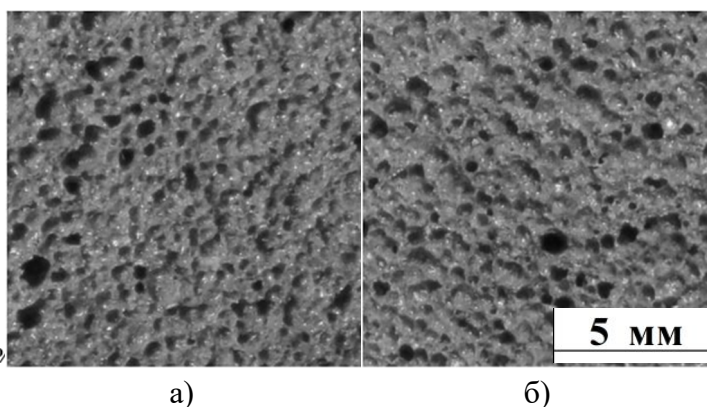


Рисунок 9 – Фотографии пористой макроструктуры пеностеклокристаллического материала в зависимости от содержания шлакового отхода ТЭС:

а) 15 мас. %; б) 25 мас. %

Было установлено, что с введением до 20 мас. % шлакового отхода наблюдается увеличение плотности испытуемых образцов (200–300 кг/м³), однако изменений структуры и свойств материала практически не наблюдается. Равномерная пористая структура образуется даже при минимальной температуре вспенивания (800 °C). Повышение температуры вспенивания ведет к дальнейшему снижению плотности. С повышением содержания шлака до 25 мас. % наблюдается небольшое снижение равномерности пористой структуры и уменьшение плотности получаемого материала (230–310 кг/м³). У составов с содержанием шлакового отхода 30 мас. % наблюдается резкое увеличение плотности и снижение равномерности пористой структуры. Плотность полученных образцов превышает 400 кг/м³.

Данная закономерность может быть объяснена изменением вязкости стекломассы при изменении состава шихты. Расчет по методу М.В. Охотина показал, что для достижения вязкости 10^6 Па·с необходима температура при содержании шлака: 10 мас. % – 787,5 °C, 20 мас. % – 814,8 °C, 30 мас. % – 842,0 °C. Поскольку по достижении заданной вязкости происходит резкое увеличение объема и снижение плотности, после чего процесс вспенивания протекает гораздо медленнее. Очевидно, что введение более 25 мас. % шлакового отхода смещает требуемую вязкость в область температур более высоких, чем интервал постепенного вспенивания, за счет чего происходит резкое повышение плотности. Таким образом, учитывая необходимость привлечения в производство наибольшего количества шлакового отхода, среди всех составов оптимальным был выбран состав 6.5, содержащий 25 мас. % шлакового отхода ТЭС и образующий при температуре 825 °C относительно равномерную пористую структуру с плотностью 285 кг/м³.

Далее при помощи методов планирования эксперимента была произведена оптимизация состава и режима производства пеностеклокристаллического материала. Для построения и анализа многофакторных регрессионных моделей линейной структуры использовался модуль «Множественная регрессия» (Multiple Regression) интегрированной системы STATISTICA. В соответствии с поставленной задачей, для состава 6.5 были выбраны факторы варьирования (независимые переменные): X_I – время вспенивания (пределы варьирования 10–30 мин., интервал

варьирования 10 мин.); X_2 – количество шлаковых отходов (пределы варьирования 15-31 мас. %, интервал варьирования 8 мас. %); X_3 – температура вспенивания (пределы варьирования 800-850 °С, интервал варьирования 25 °С). В качестве зависимой переменной (функции отклика) была выбрана плотность (кг/м³). В результате обработки результатов эксперимента получена линейная математическая модель, а также рассчитаны основные характеристики полученной модели.

$$Y = 1542,417 - 0,772 \cdot X_1 + 12,639 \cdot X_2 - 1,82 \cdot X_3$$

Критерии Стьюдента ($t = 2,976$) и Фишера ($F = 24,7$) показывают, что регрессия значима. Коэффициент детерминации R^2 (индикатор степени подгонки модели к данным) составляет 0,7632. Значимыми переменными выбраны температура вспенивания и количество шлакового отхода. Была установлена область формирования пеностекла плотностью 200 ± 10 кг/м³ (температура вспенивания 830-840 °С; количество шлакового отхода 20-24 мас. %), а также возможность следующей модернизации состава 6,5, мас. %: шлаковый отход ТЭС – 22; стеклобой БТ-1 – 34; стеклобой М4 – 34; порообразующая смесь – 10. Оптимальный режим производства: температура вспенивания 840 °С, время вспенивания 10 минут. Данная технология позволяет получить материал с плотностью 210 кг/м³ и удельной прочностью 10100 м²/с².

Для изучения факторов повышения прочности был исследован фазовый состав и структура полученного материала. По фазовому составу (рисунок 10) полученный материал является стеклокристаллическим, состоящим из рентгеноаморфной стеклофазы с включениями кристаллов α -кварца. Размер кристаллов лежит в пределах 550-700 нм, а содержание кристаллической фазы составляет 12 ± 2 %, что обеспечивает дополнительное повышение прочности. Результаты сканирующей электронной микроскопии образца оптимального состава (рисунок 11) указывают, что пористая структура является закрытой, при этом поры размером 1-1,4 мм разделены перегородками толщиной 30-60 мкм. Внутри перегородок наблюдаются микропоры размером 15-30 мкм. Подобное расположение пор повышает стабильность структуры и прочность получаемого материала.

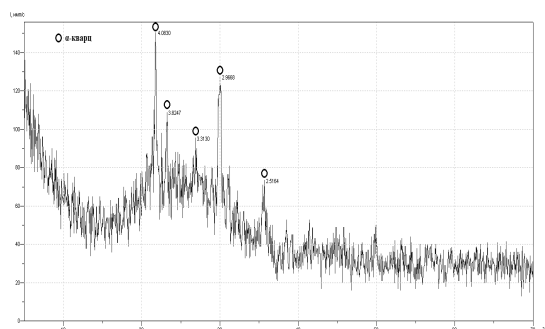


Рисунок 10 – Рентгенограмма пеностеклокристаллического материала, мас. %: шлаковый отход ТЭС – 22; стеклобой БТ-1 – 34; стеклобой М4 – 34; порообразующая смесь – 10 (о – α -кварц)

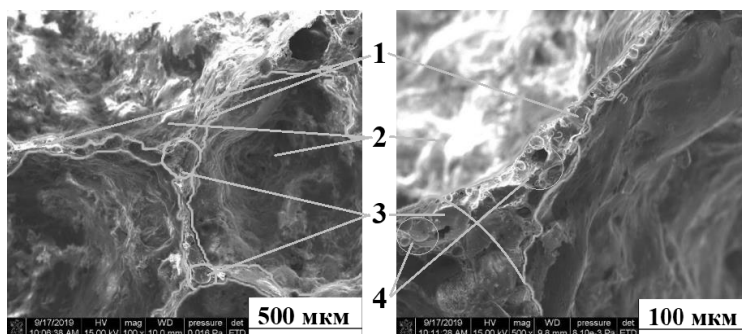


Рисунок 11 – Микрофотографии пеностеклокристаллического материала:
1 – межпоровые перегородки; 2 – макропоры; 3 – стык межпоровых перегородок; 4 – микропоры в межпоровых перегородках

В пятой главе (Разработка технологии производства и анализ конкурентоспособности изделий из пеностеклокристаллического материала) выявлены

особенности производства изделий (гранул и плит), определены их технико-эксплуатационные свойства согласно требованиям соответствующих государственных стандартов описаны технологические и аппаратурно-технологические схемы производства пеностеклокристаллических изделий (плит и гранул), а также проведена технико-экономическая оценка предлагаемых технологий.

На основании установленных ранее зависимостей были выявлены особенности производства пеностеклокристаллических изделий. Отличия в режимах производства обусловлены различиями в размерах изделий. Так, плиты обладают большими размерами, что ведет к необходимости удлинения всех стадий термообработки и появления стадии дополнительной выдержки после вспенивания. При этом, чем больше толщина изделия, тем длиннее должны быть стадии выдержки, охлаждения и отжига. В то же время из-за малых размеров гранул в стадиях выдержки нет необходимости.

Согласно соответствующим государственным стандартам были определены технико-эксплуатационные свойства пеностеклокристаллических изделий. Проведенные испытания позволили установить, что разработанные материалы выдержали испытания и соответствуют требованиям государственных стандартов, что подтверждает правильность разработанных технологических решений и отсутствие необходимости их доработки. Значение суммарной удельной эффективной активности естественных радионуклидов разработанных изделий составляет менее 150 Бк/кг, что соответствует I классу строительных материалов ($A_{эфф} \leq 370$ Бк/кг), изделия пригодны для любых видов строительства. Также было проведено сравнение полученных свойств с существующими промышленными аналогами, позволившее установить, что полученные изделия не уступают аналогам, что подтверждает высокий уровень разработанных решений.

Была разработана технологическая схема производства пеностеклокристаллических изделий (рисунок 12), включающая следующие стадии: подготовка сырьевых материалов; смешение сырьевых материалов; формование изделий заданной формы (гранулы или плиты); термическая обработка; механическая обработка.



Рисунок 12 – Технологическая схема производства пеностеклокристаллических изделий

На основании технологических схем были разработаны аппаратурно-технологические схемы производства пеностеклокристаллических гранул и плит, и произведена оценка их экономической эффективности, показавшая окупаемость и

доходность проекта. Также было проведено сравнение разработанных изделий с рыночными аналогами, установившее конкурентоспособность разработанных материалов и изделий на современном рынке.

В заключении представлены основные результаты исследования.

ВЫВОДЫ

1. При термической обработке пеностекольной шихты порошок стекла обеспечивает силикатный каркас пеностекла, формирующийся в процессе превращения частиц стекла в высоковязкую массу с регулируемыми физико-механическими характеристиками. Глицерин обеспечивает формирование порообразующих газов, в процессе его термического разложения в воздушной атмосфере, что создает избыточное давление, ведущее к формированию пористой структуры, а также обуславливает черную окраску пеностекла частицами углерода. Жидкое стекло интенсифицирует спекание частиц стеклопорошка, а также изменяет процесс разложения глицерина, а именно практически полностью нивелирует испарение глицерина при температуре вспышки (186 °С), за счет чего резко интенсифицируется его разложение при температуре самовоспламенения 393 °С.

2. Введение воды в порообразующую смесь значительно увеличивает однородность пористой структуры с преобладанием пор 600-800 мкм за счет снижения вязкости порообразующей смеси и ее лучшего распределения в шихте, а также создания дополнительного объема газов по реакции водяного газа. Установлен оптимальный состав порообразующей смеси для вспенивания пеностекла, мас. %: жидкое стекло – 4; глицерин – 3; вода – 3.

3. Газообразная фаза при нагревании образуется за счет разложения глицерина с выделением спектра газообразных продуктов и остаточного углерода, а также при взаимодействии остаточного углерода с сульфатной серой стекла, водой или водяными парами. Продукты реакций (H_2S , CO_2 , H_2O , S) также участвуют в процессе вспенивания. Наличие в шихте воды снижает интенсивность горения глицерина и ведет к увеличению количества остаточного углерода в форме сажи.

4. Старт термообработки при 600 °С позволяет инициировать одновременное разложение порообразователя и спекание шихты с соответствующим повышением плотности. При температурах 715-730 °С начинается вспенивание. Было выявлено два периода вспенивания – резкое вспенивание в интервале вязкости 10^7 - 10^6 Па·с (в случае применяемого стекла – 720-775 °С), при котором в весьма коротком температурном диапазоне плотность снижается в 4 раза, и постепенное вспенивание в интервале вязкости 10^6 - 10^4 Па·с (в случае применяемого стекла – 770-850 °С), при котором плотность снижается равномерно. При температурах выше 850 °С структура образца становится менее упорядоченной за счет процессов коалесценции. Поэтому оптимальным температурным интервалом для образования пеностекла с плотностью ниже 300 кг/м³ является интервал 800-850 °С. Оптимальной является длительность вспенивания 10 минут, обеспечивающая формирование равномерно распределенные поры стабильных размеров. Уменьшение фракционного состава шихты значительно снижает плотность материала за счет улучшения гомогенизации шихты, нагревания частиц, и капсуляции порообразователя. В качестве оптимальной выбрана фракция 0,16 мм и менее.

5. При применении отходов стекла показано, что минимальной плотности ($230-150 \text{ кг/м}^3$) удастся добиться при использовании белого тарного стекла, а максимальной ($410-300 \text{ кг/м}^3$) – при использовании зеленого тарного стекла. Оптимальными показателями обладают образцы, полученные на основе шихты, включающей смесь белого тарного и листового стекла.

Введение не более 25 мас. % шлакового отхода не приводит к увеличению плотности материала, но большее содержание шлака ведет к резкому снижению равномерности количества, размера и распределения пор и значительному повышению плотности. Подобные тенденции в динамике вспенивания объясняются изменением вязкости силикатной массы за счет изменения химического состава исходной шихты. Показано, что присутствие в шихте 30 мас. % шлака приводит к смещению вязкости силикатной массы, необходимой для вспенивания, в более высокий температурный интервал. Оптимальным было выбрано количество вводимого шлакового отхода ТЭС 25 мас. %, позволяющий получить при температуре 825°C пористый материал с плотностью 285 кг/м^3 .

6. По результатам оптимизации состава и режима вспенивания пеностеклокристаллического материала с применением методов планирования эксперимента был выработан следующий шихтовый состав, мас. %: стеклобой БТ-1 – 34; стеклобой М4 – 34; шлаковый отход ТЭС – 22; порообразующая смесь – 10. Также был выработан оптимальный режим вспенивания: температура вспенивания 840°C , время вспенивания 10 минут. Полученный состав обладает плотностью 210 кг/м^3 и прочность 2,41 МПа, Высокое значение прочности объясняется тем, что пористая структура является закрытой, где поры размером 1-1,4 мм разделены перегородками толщиной 30-60 мкм, внутри которых наблюдаются микропоры размером 15-30 мкм. Подобное расположение пор повышает стабильность структуры и прочность получаемого материала. Повышение прочности обеспечивается наличием $12\pm 2\%$ включений кристаллов α -кварца размером не более 700 нм.

7. Основными технологическими стадиями производства пеностеклокристаллических изделий, определяющими их температурно-временные параметры и физико-механические свойства, являются: подготовка сырьевых материалов и смешение шихты; формование полуфабрикатов заданных размеров и формы (гранулы, плиты); термическая обработка; механическая обработка. При этом достигаются следующие показатели свойств изделий:

а) для плит: плотность 225 кг/м^3 ; коэффициент теплопроводности $0,063 \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$; предел прочности при сжатии 0,99 МПа; предел прочности при изгибе 0,40 МПа; группа горючести НГ; водопоглощение по объему 2,3 %; морозостойкость 50 циклов; суммарная удельная эффективная активность естественных радионуклидов $142\pm 18 \text{ Бк/кг}$;

б) для гранул: фракция (5-10) мм 97,8 %; насыпная плотность 199 кг/м^3 ; коэффициент теплопроводности $0,06 \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$; прочность при сдавливании в цилиндре 0,71 МПа; водопоглощение 13,7 % по массе; потеря массы при прокаливании 0,62 %; суммарная удельная эффективная активность естественных радионуклидов $140\pm 14 \text{ Бк/кг}$.

8. Разработанная технология производства пеностеклокристаллических изделий (гранул и плит), на основе стеклобоя и шлаковых отходов ТЭС обеспечивает

решение научно-практических задач рециклинга бытовых и промышленных отходов, а также повышения энергоэффективности реконструируемых и вновь возводимых зданий и сооружений за счет применения высокоэффективных теплоизоляционных материалов.

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК, в том числе индексируемых Scopus/WoS:

1. Измайлов, Р. Р. Возможность расширения сырьевой базы производства шлакощелбня за счет отходов топливно-энергетического комплекса / Р. Р. Измайлов, **Н. С. Карандашова** // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2013. – № 3 (172). – С. 80-82.

2. Гольцман, Б. М. Анализ эффективности применения многослойных теплоизоляционных строительных панелей / Б. М. Гольцман, Е. А. Яценко, Л. А. Яценко, **Н. С. Карандашова** // Научное обозрение. – 2016. – № 18. – С. 23-27.

3. Гольцман, Н. С. Анализ способов получения многослойных строительных панелей / **Н. С. Гольцман**, Б. М. Гольцман, Е. А. Яценко, Л. А. Яценко, В. А. Смолий // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2018. – № 1 (197). – С. 127-131.

4. Yatsenko, E. A. Synthesis of Foamed Glass Based on Slag and a Glycerin Pore-Forming Mixture / E. A. Yatsenko, B. M. Gol'tsman, A. S. Kosarev, **N. S. Karandashova**, V. A. Smolii, L. A. Yatsenko // Glass Physics and Chemistry. – 2018. – Vol. 44. – № 2. – P. 152–155.

Яценко, Е.А. Синтез пеностекла с использованием шлаков и глицериновой порообразующей смеси / Е.А. Яценко, Б.М. Гольцман, А.С. Косарев, **Н.С. Карандашова**, В.А. Смолий, Л.А. Яценко // Физика и химия стекла. – 2018. – Т. 44. – № 2. – С. 199-205.

5. Yatsenko, E. A. Study on the Possibility of Applying Organic Compounds as Pore-Forming Agents for the Synthesis of Foam Glass / E. A. Yatsenko, B. M. Gol'tsman, V. A. Smolii, **N. S. Gol'tsman**, L. A. Yatsenko // Glass Physics and Chemistry. – 2019. – Vol. 45, Is. 2. – P. 138-142.

Яценко, Е.А. Исследование возможности применения органических веществ как порообразователя при синтезе пеностекла / Е. А. Яценко, Б. М. Гольцман, В.А. Смолий, **Н. С. Гольцман**, Л. А. Яценко // Физика и химия стекла. 2019. – Т. 45. – № 2. – С. 189-195.

Другие публикации, индексируемые в Scopus/WoS:

6. Yatsenko, E. A. Technological features of production of foamed glass applied as thermal insulating layer in silicate multilayer composite material for insulation and decoration / E. A. Yatsenko, A. S. Kosarev, **N. S. Karandashova**, B. M. Goltsman, V. A. Smolii // International Journal of Applied Engineering Research. – 2016. – Т. 11. – № 22. – С. 11076-11080.

7. **Karandashova, N. S.** Analysis of Influence of Foaming Mixture Components on Structure and Properties of Foam Glass / **N. S. Karandashova**, B. M. Goltsman,

E. A. Yatsenko // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 262. – # 012020.

Статьи в сборниках научных трудов, другие публикации:

8. Гольцман, Б. М. Исследование использования многослойных теплоизоляционных панелей в строительстве и анализ их энергоэффективности / Б. М. Гольцман, Л. А. Яценко, **Н. С. Карандашова** // Проблемы и перспективы развития науки в России и мире: сб. ст. Междунар. науч.-практ. конф., г. Уфа, 01 дек. 2016 г.: В 7 ч. / НИЦ "АЭТЭРНА" – Уфа: АЭТЭРНА, 2016. – Ч. 5. – С. 45-47.

9. Яценко, Е.А. Изучение особенностей формирования пористой структуры пеношлакостекла при использовании глицериновой порообразующей смеси / Е. А. Яценко, Б. М. Гольцман, В. А. Смолий, А. С. Косарев, **Н. С. Карандашова**, Л. А. Яценко // В сборнике: Научно-технологические инновации: сборник докладов международной научно-практической конференции, 2016. – С. 478-482.

10. Яценко, Е. А. Влияние воды на вспенивание пеностекла с использованием комплексного порообразователя / Е. А. Яценко, **Н. С. Карандашова**, Ю. А. Кузьмина // Студенческая научная весна – 2017 : материалы регион, науч.-техн. конф. (конкурса науч.-техн. работ) студентов, аспирантов и молодых ученых вузов Рост. обл., 25-26 мая 2017 г. / Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ) им. М.И. Платова. – Новочеркасск : ЮРГПУ (НПИ), 2017. – С. 231.

11. Гольцман, Б. М. Формирование пористой структуры пеностекла для сельскохозяйственных целей / Б. М. Гольцман, Е. А. Яценко, **Н. С. Карандашова**, И. В. Малахов // Центральный научный вестник. – 2017. – Т. 2. – № 12 (29). – С. 60-61.

12. Яценко, Е. А. Синтез пеношлакостекла на основе глицериновой порообразующей смеси / Е. А. Яценко, Б. М. Гольцман, А. С. Косарев, **Н. С. Карандашова**, В. А. Смолий, Л. А. Яценко // Стекло: наука и практика – GlasSP2017 : сб. тез. Междунар. конф., г. Санкт-Петербург, 6-8 июня 2017 г. / Ин-т химии и силикатов РАН – СПб. : ООО «Издательство «ЛЕМА», 2017. – С. 214-215.

13. Яценко, Е. А. Синтез стеклокомпозиционных пеноматериалов на основе техногенных отходов ТЭС / Е. А. Яценко, Л. А. Яценко, Б. М. Гольцман, В. А. Смолий, **Н. С. Гольцман** // Стеклопрогресс - XXI : сб. докл. 9-й Междунар. конф., 22-25 мая 2018 г., г. Саратов / Саратов. ин-т стекла – Саратов, 2018. – С. 244-246.

14. Гольцман, Б. М. Вспенивание стекольной фракции твердых коммунальных отходов с использованием органических порообразователей / Б. М. Гольцман, Е. А. Яценко, Н. Ю. Комуниязева, В. С. Геращенко, **Н. С. Гольцман** // Современные проблемы экологии : докл. XXII Междунар. науч.-практ. конф., 15 марта 2019 г., посвящ. 150-летию со дня открытия периодической таблицы Менделеева / Тул. гос. ун-т – Тула : Инновационные технологии, 2019. – С. 27-29.

Гольцман Наталия Сергеевна

**РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ
ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
СТЕКЛОБОЯ И ШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЭС С ПРИМЕНЕНИЕМ
КОМПЛЕКСНОЙ ПОРООБРАЗУЮЩЕЙ СМЕСИ**

Автореферат

Подписано в печать __.__.20__.

Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Печать цифровая.

Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ _____.

Отпечатано в ИД «Политехник»

346400, г. Новочеркасск, ул. Первомайская, 166

idp-npi@mail.ru