

УДК 666.1.036.6

*Я.І. Кольцова, С.В. Нікітін***ОДЕРЖАННЯ ПОРИСТИХ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ПАЛИВНОГО ШЛАКУ****ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна**

Наведено результати досліджень, спрямованих на одержання пористих склокристалічних матеріалів з використанням паливного шлаку при температурах не вище 950°C. Були досліджені склошлакові композиції, що містили від 20 до 70 мас.% бою скла та від 30 до 80 мас.% паливного шлаку. З метою зниження температури спікання до їх складу додавали різні солі, серед яких найбільший вплив на спікання мали $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та Na_2CO_3 . Встановлено, що введення від 9 до 15 мас.ч. Na_2O (вводився у формі Na_2CO_3) до складу композицій та використання карбонату мангану як газоутворювача дозволило одержати пористі склокристалічні матеріали з коефіцієнтом спучування $K_v=0,77-1,35$ при температурі випалу 900°C і $K_v=0,77-2,33$ при 850°C. При використанні суглинку як газоутворювача одержані матеріали з коефіцієнтом спучування $K_v=0,55-0,83$ та $0,93-1,64$ після випалу при 900 і 850°C, відповідно. Одержані матеріали мали нерівномірну крупнопористу структуру за рахунок інтенсивного газовиділення. Доведено, що попереднє термооброблення дослідних склошлакових композицій при температурі 950°C з подальшим подрібненням спеків та введенням газоутворювачів сприяє одержанню при температурі випалу 700°C пористих склокристалічних матеріалів з достатньо високими значеннями $K_v \sim 4,68$ та однорідною (коефіцієнт неоднорідності структури 0,17 та 0,18) дрібно- та середньопористою структурою.

Ключові слова: пористі склокристалічні матеріали, температурно-часовий режим випалу, паливний шлак, суглинок, склобій, коефіцієнт спучування, коефіцієнт неоднорідності структури.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-128-1-33-38

Вступ

В наш час найбільш перспективним теплоізоляційним матеріалом є піноскло, завдяки таким унікальним властивостям як низький коефіцієнт теплопровідності, вологонепроникність, негорючість та довговічність. Однак його застосування в будівництві обмежено за рахунок порівняно високої вартості, що пов'язана з використанням спеціально звареного гранульованого скла або бою скла з добавками спучуючих компонентів, таких як сажистий вуглець, який є вартісним та шкідливим для здоров'я людини матеріалом [1,2]. У зв'язку з цим актуальними є дослідження, спрямовані на розширення сировинної бази для одержання піноскла за рахунок використання техногенних відходів.

Як такі матеріали можуть застосовуватись відходи теплоелектростанцій, зокрема зола-унесення та паливний шлак Придніпровської ТЕС.

На основі бою скла з використанням золи-унесення, яка відрізняється високим вмістом неспаленого вуглецю (12–20%), нами раніше були одержані пористі теплоізоляційні матеріали, що мали однорідну дрібнопористу структуру з діаметром пор від 0,5 до 1,5 мм; міцність в межах 3,5–12 МПа при об'ємній вазі 490–730 кг/м³ [3]. Що ж стосується паливного шлаку, то слід зазначити, що композиції бою скла зі шлаком при застосуванні аналогічного режиму випалу не спучуються, а лише спікаються, так як шлак практично не містить залишків неспаленого вуглецю та відрізняється підвищеною аморфністю. Згідно з даними диференційно-термічного аналізу (рис. 1) плавлення шлаку відбувається за температур, вище 1000°C.

Тому метою роботи було одержання пористих склокристалічних матеріалів (ПСКМ) з використанням паливного шлаку за енергозберігаючою технологією при температурах не вище

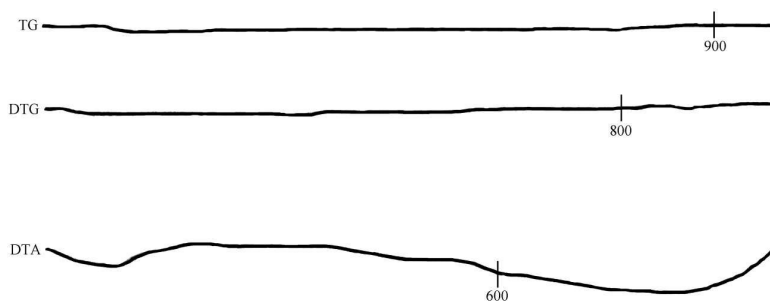


Рис. 1. Термограма проби паливного шлаку Придніпровської ТЕС

950°C.

Методи дослідження, результати та обговорення

Для здійснення досліджень нами використовувався бій листового скла та паливний шлак Придніпровської ТЕС наступного хімічного складу, мас. %: SiO₂ 53,5; Al₂O₃ 23,9; Fe₂O₃ 2,5; FeO 11,5; CaO 3,5; MgO 1,9; K₂O 1,5; Na₂O 1,7. Як газоутворюючі добавки використовували суглинок Сурсько-Покровського родовища Дніпропетровської області, карбонат мангану та мартенівський шлак [4–6].

З розмелених (до питомої поверхні 300 м²/кг) сировинних матеріалів формували зразки циліндричної форми діаметром 24 мм та висотою 9–10 мм, які випалювали при температурах 900 та 950°C. Випал здійснювали за температурно-часовими режимами, що включали завантаження зразків у піч при температурі 600°C, підйом її з середньою швидкістю 4–5°C/хв до максимальної, витримування при цій температурі протягом 1 год та охолодження разом з піччю.

Об'єм дослідних зразків визначали за допомогою пісочного об'ємометру. Для дослідних зразків також визначали коефіцієнт спучування (K_v) як відношення об'ємів матеріалів до та після випалу.

Структура пористого матеріалу (однорідність пор, їх розмір та розмір міжпорових перегородок) повинна бути оптимальною з точки зору його основних експлуатаційних властивостей. Для характеристики макроструктури пористих матеріалів визначали розподіл пор за середнім розміром та коефіцієнт неоднорідності структури (K_n), значення якого повинно наближатись до 0 та який розраховується згідно з методикою, описаною Казьміною, за формулою

$$K_n = \frac{d_{\max} \cdot n_{\max} - d_{\min} \cdot n_{\min}}{d_{\text{сеп}} \cdot n_{\text{сеп}}},$$

де d_{max}, d_{min}, d_{сеп} – середній діаметр крупних, дрібних і пор, що переважають, відповідно, мм;

n_{max}, n_{min}, n_{сеп} – кількість крупних, дрібних і пор, що переважають, відповідно.

Тип структури залежить від середнього розміру пор, що переважають. Дрібнопориста структура має середній розмір пор менше 0,5 мм; середньопориста – 0,5–3,0 мм та крупнопориста >3,0 мм.

Визначення розміру пор зразків здійснювали наступним чином. Зразок розрізали на пластини товщиною 5–10 мм; на зразку вибирали ділянку розміром 2 см² з найбільш характерною для даного матеріалу структурою. З використанням сканера отримували цифрові зображення зразків у збільшеному масштабі. За допомогою екранної лінійки послідовно вимірювали розміри пор та їх кількість. Також для визначення середнього розміру великих, малих і середніх пор, а також їх кількості, використовували окуляр (×7) з лінійкою. Дані, отримані за допомогою сканера та окуляра, повністю узгоджуються.

Для виконання поставленої в роботі мети слід було забезпечити зниження температури плавлення паливного шлаку.

Нами були досліджені склошлакові композиції, що містили від 20 до 70 мас. % бою листового скла та від 30 до 80 мас. % паливного шлаку, з наступним введенням в них добавок солей. Склади склошлакових композицій та їх властивості після випалу при температурі 900°C наведені в табл. 1.

Як видно з табл. 1, після випалу спостігалось незначне зсадження зразків, що вмішували від 20 до 60% паливного шлаку, та незначне спучування для багатшлакових композицій (70–80% шлаку).

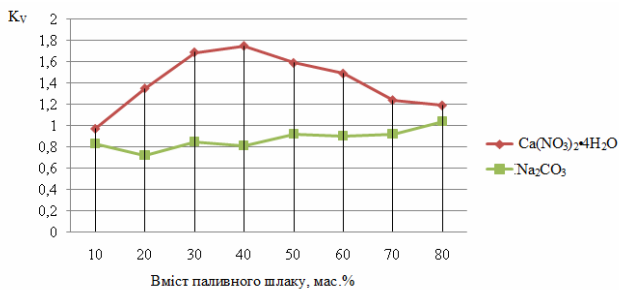
З метою зниження температури спікання було досліджено введення в склошлакові композиції різних солей, в тому числі з низькою температурою плавлення: Na₂CO₃, NaOH, NaNO₃, KOH, KNO₃, MnSO₄, H₃BO₃, Na₂SO₄, CaSO₄, FeSO₄, NH₄NO₃, MnCl₂·4H₂O, FeSO₄·7H₂O, Na₂HPO₄·12H₂O, Na₂Cr₂O₄·2H₂O, CaCl₂·2H₂O, Na₂B₄O₇, KMnO₄, Ca(NO₃)₂·4H₂O.

Таблиця 1

Склади композицій та властивості зразків після випалу при температурі 900°C

№	Бій скла, мас. %	Паливний шлак, мас. %	K_v	Візуальна оцінка
1	90	10	0,69	Сіро-коричневий з металевим блиском, оплавлений
2	80	20	0,89	Сіро-коричневий, зменшений в об'ємі
3	70	30	0,77	Темно-коричневий, добре спечений
4	60	40	0,86	Темно-коричневий, добре спечений
5	50	50	0,92	Коричневий, добре спечений
6	40	60	0,95	Коричневий, добре спечений
7	30	70	1,007	Коричневий, спечений
8	20	80	1,009	Коричневий, спечений

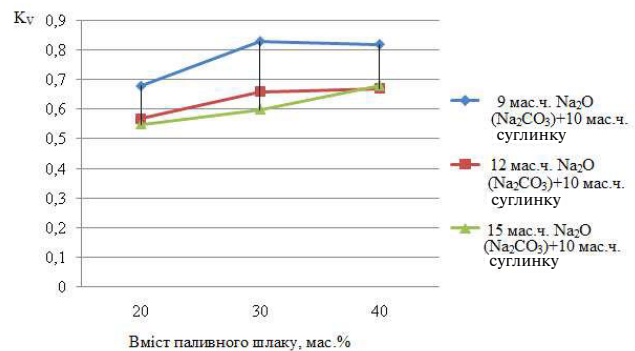
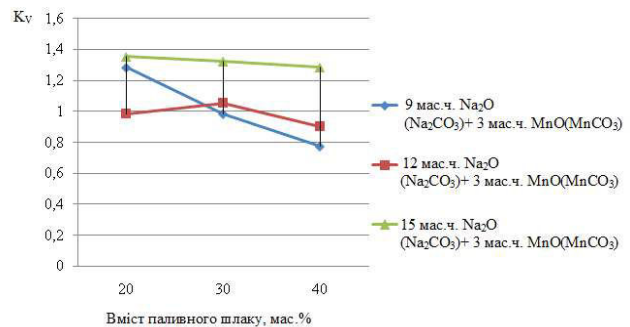
Солі вводили в кількості 3 мас.ч. (понад 100 мас.%) в перерахунку на оксиди. Після випалу при температурі 900°C встановлено, що найбільший вплив на спікання склошлакових композицій мають солі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та Na_2CO_3 . При цьому сіль натрію сприяє їх ущільненню, а кальцію – спучуванню (рис. 2), що, ймовірно, пов'язано з вмістом в її складі гідратної води.

Рис. 2. Залежність K_v дослідних композицій від вмісту паливного шлаку та виду добавки солі

Наступні дослідження показали, що використання солі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в кількості 6 та 9 мас.ч. в перерахунку на оксид при температурах випалу 900 і 950°C не приводить до суттєвого спучування дослідних композицій: найбільше значення коефіцієнта спучування 2,47 було досягнуто при введенні 6 мас.ч. оксиду в композицію склобій:шлак=90:10. У той же час, підвищення кількості солі натрію до 6 та 9 мас.ч. в перерахунку на оксид сприяє оплавленню малошлакових та ущільненню багатошлакових композицій. Було відмічено утворення склоподібного матеріалу для композицій, що вміщували від 60 до 90% склобою та 9 мас.ч оксиду натрію після випалу при температурі 950°C. Тому для подальших досліджень було вирішено використовувати сіль Na_2CO_3 , яка сприяє утворенню рідкої фази при знижених температурах випалу.

Нами була досліджена можливість одержання пористих матеріалів на основі композицій, що вміщували від 60 до 80% склобою, від 20 до

40% шлаку та від 9 до 15 мас.ч. Na_2O , який вдився у формі Na_2CO_3 . Як газоутворювачі використовували карбонат мангану (він вводився в кількості, що відповідає 3 мас.ч. оксиду мангану (II)) та суглинку Сурсько-Покровського родовища Дніпропетровської області в кількості 10 мас.ч. [4,5]. Залежності зміни коефіцієнта спучування зразків після випалу при температурах 850°C і 900°C наведено на рисунках 3–6.

Рис. 3. Залежність K_v зразків від вмісту паливного шлаку та добавки Na_2O після випалу при температурі 900°C (газоутворювач – суглинок)Рис. 4. Залежність K_v зразків від вмісту паливного шлаку та добавки Na_2O після випалу при температурі 900°C (газоутворювач – карбонат мангану)

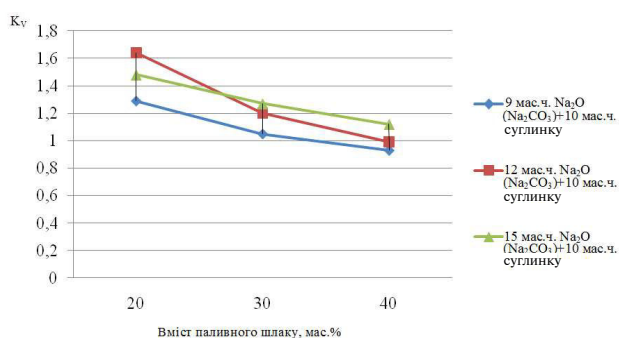


Рис. 5. Залежність K_v зразків від вмісту паливного шлаку та добавки Na_2O після випалу при температурі 850°C (газоутворювач – суглинок)

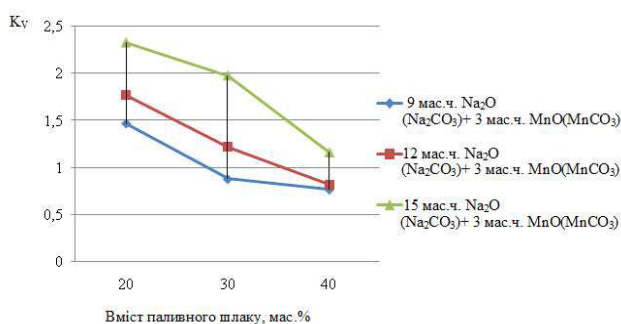


Рис. 6. Залежність K_v зразків від вмісту паливного шлаку та добавки Na_2O після випалу при температурі 850°C (газоутворювач – карбонат мангану)

Одержані матеріали характеризувалися невисоким коефіцієнтом спучування: у випадку використання як газоутворювача карбонату мангану K_v зразків знаходився в межах 0,77–1,35 при температурі випалу 900°C і 0,77–2,33 – при 850°C ; при використанні ж суглинка K_v дорівнює 0,55–0,83 та 0,93–1,64 після випалу при 900 і 850°C , відповідно. При цьому спостерігалася тенденція зниження коефіцієнта спучування при підвищенні вмісту в складах композицій паливного шлаку. Слід зазначити, що зразки мали нерівномірну крупнопористу структуру, що, ймовірно, пов'язано з інтенсивним газовиділенням.

Тому нами було вирішено здійснювати попереднє термооброблення склошлакових композицій. Для здійснення досліджень були обрані композиції № 1 та № 2, склади яких наведені в табл. 2. Розмелену до питомої поверхні $300 \text{ м}^2/\text{кг}$ шихту засипали у шамотні тигли та поміщали у піч із силтовими нагрівачами. Засипання шихти здійснювали порціями, після плавлення та осідання її досипали. Маса спікалі при температурі 950°C упродовж 1 години. Після охоло-

дження спеки подрібнювали у кульовому млині з керамічними молотковими тілами до питомої поверхні $300 \text{ м}^2/\text{кг}$. За даними рентгенофазового аналізу спеки після термооброблення є рентгеноаморфними (рис. 7,а).

Таблиця 2

Шихтові склади дослідних склошлакових спеків, мас.%

№ складу	Найменування та вміст компонентів		
	Бій скла	Паливний шлак	Na_2O^*
1	80	20	9
2	60	40	15

Примітка: * – вводився у формі Na_2CO_3 .

На основі одержаних спеків після додавання газоутворювачів формували зразки циліндричної форми. Як газоутворювачі використовували суглинок, а також мартенівський шлак, який містить біля 3 мас.% оксиду мангану [6]. Вихідні склади мас і властивості зразків після випалу при температурах 700 та 750°C (опти-

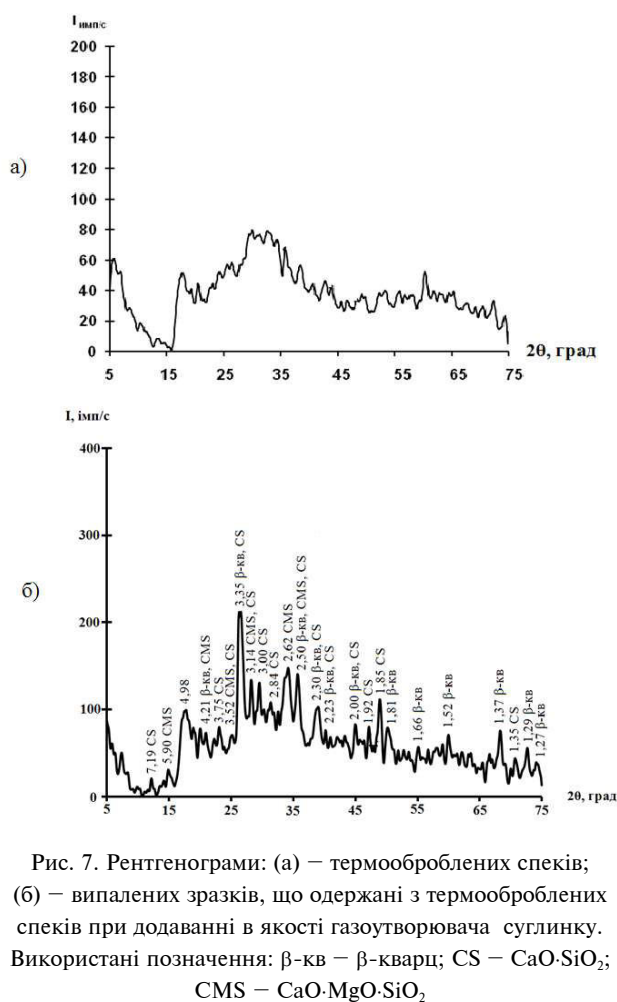


Рис. 7. Рентгенограми: (а) – термооброблених спеків; (б) – випалених зразків, що одержані з термооброблених спеків при додаванні в якості газоутворювача суглинка. Використані позначення: β-кв – β-кварц; CS – $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; CMS – $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$

Таблиця 3

Склади дослідних мас (мас.%) та властивості випалених зразків

№ складу	Спек 1	Спек 2	Суглинок	Мартенівський шлак	Температура випалу, °С					
					750			700		
					K_v	Тип структури	K_n	K_v	Тип структури	K_n
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1.2с	90,0	–	10,0	–	5,14	К	1,12	3,90	Д	0,21
1.3с	85,0	–	15,0	–	5,68	К	1,44	4,31	С	0,36
2.2с	–	90,0	10,0	–	4,78	К	1,01	3,39	Д	0,18
2.3с	–	85,0	15,0	–	5,09	К	1,31	3,92	С	0,39
1.3М	92,5	–	–	7,5	5,80	К	1,45	4,68	С	0,17
1.4М	90,0	–	–	10,0	6,05	К	1,84	4,52	С	0,51
2.3М	–	92,5	–	7,5	5,13	К	1,38	4,50	С	0,19
2.4М	–	90,0	–	10,0	5,35	К	1,75	4,41	С	0,45



Рис. 8. Зовнішній вигляд зразків на основі спеків (склад – відповідно до табл. 3) у розрізі (випал при температурі 750°C)

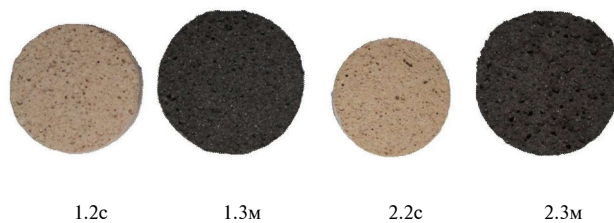


Рис. 9. Зовнішній вигляд зразків на основі спеків (склад – відповідно до табл. 3) у розрізі (випал при температурі 700°C)

мальні температури випалу при використанні в якості газотворювача суглинку та мартенівського шлаку – згідно з даними [4,6,7]) наведено в табл. 3. Зовнішній вигляд зразків в перерізі наведено на рис. 8,9.

Зразки на основі спечених мас № 1 та 2 (табл. 2), випалені при 750°C, мали високі коефіцієнти спучування (K_v від 4,78–6,05) але при цьому характеризувалися крупнопористою (середній діаметр переважаючих пор >3 мм) неоднорідною структурою (K_n більше 1) (рис. 8). Тому в подальшому для таких зразків температуру випалу було знижено до 700°C. Властивості зразків після випалу та їх зовнішній вигляд наведено в табл. 3 та на рис. 9.

Як видно з табл. 3, після випалу при температурі 700°C ПСКМ мають достатньо високі значення коефіцієнта спучування ~4,68 та характеризуються однорідною (коефіцієнт неоднорідності структури 0,17 та 0,18) дрібно- та середньо пористою структурою. За даними рентгенофазового аналізу у складі зразків, що вміщують в якості газотворювача суглинок, після випалу присутні в незначній кількості β -кварц, монтічоліт і воластоніт (рис. 7,б), вміст якого

буде сприяти підвищенню міцності таких матеріалів.

Висновки

У результаті здійснених досліджень встановлена можливість одержання ПСКМ на основі синтезованих при 950°C спеків. Їх використання доцільно у випадку, коли виробництво ПСКМ відчуває нестачу вихідної сировини (бою листового скла), або якщо її якість є низькою для одержання матеріалів з високими фізико-механічними показниками. При чому синтез таких склогранулятів у промислових умовах доцільно здійснювати шляхом спікання гранул у обертовій печі. Адже температура їх отримання значно нижча температури варіння листового скла та (або) спеціально зварених стекол для одержання піноскла (1250–1450°C). Використання дослідних спеків як основного компонента при одержанні ПСКМ дозволить не лише знизити температуру випалу, а й замінити у масах до 40 мас.% бою листового скла на паливний шлак. Це, в свою чергу, буде сприяти вирішенню екологічних питань, пов'язаних з утилізацією техногенної сировини та зменшенням площі шлакових відвалів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Дятлова Е.М. Тугоплавкие теплоизоляционные материалы, полученные способами пенно- и газообразования // Стекло и керамика. – 2002. – № 2. – С.20-23.
2. Кетов А.А. Тенденции развития технологии пено-стекла // Строительные материалы. – 2007. – № 9. – С.28-31.
3. Белый Я.И., Кольцова Я.И., Никитин С.В. Получение пористых стеклокристаллических материалов с использованием топливных отходов // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 6. – С.177-179.
4. Білий Я.І., Кольцова Я.І., Нікітін С.В. Про можливість отримання пористих склокристалічних матеріалів з використанням бою віконного скла та легкоплавких глин // Вісник нац. техн. ун-ту ХПІ. – 2012. – № 48(954). – С.138-146.
5. Белый Я.И., Кольцова Я.И., Никитин С.В. Теплоизоляционные материалы на основе боя оконного стекла с добавкой легкоплавких глин и углекислого марганца // Вопросы химии и хим. технологии. – 2012. – № 6. – С.114-117.
6. Nikitin S., Kol'tsova Y., Bely Y. Production of porous glass-crystalline materials using different types of natural and recycled resources // J. Chem. Technol. Metall. – 2013. – Vol.48. – No. 4. – P.396-405.
7. Кольцова Я.И., Нікітін С.В., Петух С.І. Вплив температурно-часових режимів випалу на структуру пористих склокристалічних матеріалів // Вопр. химии и хим. технологии. – 2018. – № 2. – С.79-85.

Надійшла до редакції 28.08.2019

PREPARATION OF POROUS GLASS-CERAMIC MATERIALS BY USING FUEL SLAG

Y.I. Koltsova *, S.V. Nikitin

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

* e-mail: kolyariv@ukr.net

This paper reports the results of the study devoted to the preparation of porous glass-ceramic materials by using fuel slag at the temperatures no more than 950°C. Glass slag compositions containing 20 to 70 wt.% of glass cullet and 30 to 80 wt.% of fuel slag were investigated. In order to reduce the sintering temperature, various salts were added to their composition, among which $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and Na_2CO_3 had the strongest influence on sintering. The introduction of 9 to 15 mass parts of Na_2O (introduced as Na_2CO_3) into the composition and the use of manganese carbonate as a gas-forming agent allowed obtaining porous glass-ceramic materials having bloating coefficient $K_V=0.77-1.35$ and $K_V=0.77-$

2.33 at the firing temperatures of 900°C and 850°C, respectively. If loam was used as a gas-forming agent, the bloating coefficient was equal to 0.55–0.83 and 0.93–1.64 at the firing temperatures of 900°C and 850°C, respectively. The obtained materials had an uneven macroporous structure due to intense gas evolution. The preliminary heat treatment of the glass slag compositions at the temperature of 950°C with subsequent grinding the cake and introducing gas-forming agents resulted in the formation of porous glass-ceramic materials with a sufficiently high bloating coefficient (~4.68 at the firing temperature of 700°C) and homogeneous micro- or mesoporous structures (the coefficient of inhomogeneity of the structure being 0.17 and 0.18, respectively).

Keywords: porous glass-ceramic materials; temperature-time burning regime; fuel slag; loam; glass cullet; bloating coefficient; coefficient of inhomogeneity of the structure.

REFERENCES

1. Dyatlova E.M., Gailevich S.A., Minenkova G.Ya., Radchenko S.L. High-melting heat-insulating materials obtained by foaming and gassing methods. *Glass and Ceramics*, 2002, vol. 59, pp. 58-61.
2. Ketov A.A. Tendentsii razvitiya tekhnologii penostekla [Trends in the development of foamed glass technology]. *Stroitelnye Materialy*, 2007, vol. 9, pp. 28-31. (in Russian).
3. Bely Y.I., Koltsova Y.I., Nikitin S.V. Poluchenie poristykh steklokristallicheskih materialov s ispol'zovaniem toplivnykh otkhodov [Preparation of porous glass ceramic with the use of fuel wastes]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2011, no. 6, pp. 177-179. (in Russian).
4. Bilij Y.I., Koltsova Y.I., Nikitin S.V. Pro mozhlyvist' oderzhannya poristykh sklokrystalichnykh materialiv z vikorystannyam boyu vikonnogo skla ta legkoplavkykh glyn [Production of porous glass ceramic with the use of breakage of window glass and fusible clays]. *Visnyk Natsional'noho Tekhnichnogo Universitetu «KhPI»*, 2012, vol. 48(954), pp. 138-146. (in Ukrainian).
5. Belyi Ya.I., Koltsova Ya.I., Nikitin S.V. Teploizolyatsionnye materialy na osnove boya okonnogo stekla s dobavkoi legkoplavkikh glyn i uglekislogo margantsa [Heat-insulating materials based on the breakage of glass with the addition of fusible clays and manganese carbonate]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2012, no. 6, pp. 114-117. (in Russian).
6. Nikitin S., Kol'tsova Y., Bely Y. Production of porous glass-crystalline materials using different types of natural and recycled resources. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 2013, vol. 48, no. 4, pp. 396-405.
7. Koltsova Y.I., Nikitin S.V., Petukh S.I. Vplyv temperaturno-chasovykh rezhymiv vypalu na strukturu poristykh sklokrystalichnykh materialiv [The influence of temperature-time conditions of burning on the structure of porous glass-crystalline materials]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2018, no. 2, pp. 79-85. (in Ukrainian).