

способность несколько снижается, так как наполнитель в целом слабее разжижается суперпластификатором, чем цементная матрица бетонной смеси. Однако увеличение содержания наполнителя способствует усилению влияния положительно заряженных активных центров на расплав конуса, что вполне естественно.

Таким образом, определены электрокинетические потенциалы поверхности различных видов мелкого наполнителя. Установлено, что разжижающая способность анионного суперпластификатора С-3 зависит от знака поверхностного заряда наполнителя плотной структуры, увеличиваясь при переходе знака заряда от «-» к «+». Смеси на пористых наполнителях разжижаются хуже, чем на плотных, ввиду высокой поглотительной способности их зерен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рахимбаев Ш. М., Хахалева Е. Н. Влияние вида наполнителя на эффективность действия суперпластификатора С-3 // Архитектурно-строительное материаловедение на рубеже веков: Матер. междунар. интернет-конф. – Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2002. – С. 147–150.
2. Толыпина Н. М., Рахимбаев Ш. М., Карпачева Е. Н. Об эффективности действия суперпластификаторов в мелкозернистых бетонах в зависимости от вида применяемого мелкого наполнителя // Вестник БГТУ. – 2010. – № 3. – С. 60–63.

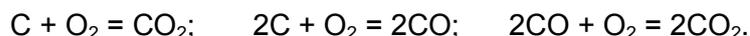
ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕНООБРАЗУЮЩЕЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ ЗОЛЫ НА ПРОЦЕССЫ ВСПЕНИВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПЕНОСТЕКЛА

***Н. А. Кузнецова (ukna@tpu.ru), О. В. Казьмина,
Томский политехнический университет***

Ключевые слова: пеностекло, зола, химическая потребность в кислороде, окислительно-восстановительный потенциал, коэффициент вспенивания, структура

Key words: foam glass, ash, chemical demand for oxygen, redox potential, foaming factor, structure

В технологии получения пеностекла окислительно-восстановительные процессы оказывают значительное влияние на качество готового пеноматериала. Наличие в пенообразующей смеси окислителей (например, присутствующих в стекле $(NO_3)^-$, $(SO_4)^{2-}$, O_2) и восстановителей (в первую очередь углеродсодержащего газообразователя) обеспечивает активное протекание важнейших для процесса вспенивания силикатного расплава реакций:



Наряду с окислительно-восстановительными характеристиками смеси на процесс вспенивания влияют также температурный режим и газовая среда при прогреве смеси [1, 2]. При получении пеностекла на основе золошлаковых отходов ТЭС окислительно-восстановительные характеристики приобретают особое значение [3]. Это обусловлено присутствием в исходной золе восстановителей в виде непрореагировавших частиц угля, что необходимо учитывать при выборе оптимального количества вводимого в шихту газообразователя. Качественное пеностекло, т. е. высокооднородный пористый материал с размером пор не более 3 мм и плотностью не более 200 кг/м^3 , можно получить путем регулирования окислительно-восстановительных характеристик смеси.

Статья посвящена вопросам оценки окислительно-восстановительных характеристик компонентов пенообразующей смеси, синтезированной на основе золы ТЭС, с целью получения качественного пеностекла.

Для определения количественного соотношения окислителей и восстановителей в смеси использованы два показателя: окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) и окислительно-восстановительный коэффициент (ОВК). Выбор оптимальных значений данных показателей при получении качественного пеностекла осуществляли путем сравнения коэффициента вспенивания, степени неоднородности структуры и плотности пеноматериала.

ОВП смеси рассчитывали по значениям углеродных чисел, представленных в работе [4]. Расчет ОВК проводили по предложенной нами формуле (1), учитывающей химическую потребность в кислороде (ХПК) исходных компонентов шихты. Значение ХПК определяли стандартным методом бихроматометрии путем окисления восстановителей смеси раствором соли Мора [5].

$$\text{ОВК} = \sum \text{ХПК}_i \cdot M_i + \text{ХПК}_r \cdot M_r, \quad (1)$$

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

Степень неоднородности структуры C_n рассчитывали по предложенной в работе [6] формуле (2):

$$C_n = [(C_{\max} \cdot m_k - C_{\min} \cdot m_m) / C_{\text{cp}} \cdot m_{\text{cp}}] \cdot 100, \quad (2)$$

где C_{\max} – средний размер крупных пор, мм; C_{\min} – средний размер мелких пор, мм; C_{cp} – средний размер преобладающих пор, мм; m_k , m_m и m_{cp} – количество соответственно крупных, мелких и преобладающих пор.

Согласно полученным ранее результатам, однородную структуру имеют пеноматериалы с C_n не более 10%.

Коэффициент вспенивания $K_{\text{всп}}$ определяли по стандартной методике, описанной в работе [2], рассчитывая по формуле (3):

$$K_{\text{всп}} = \frac{V_{\text{в}}^3 - V_{\text{н}}^3}{V_{\text{н}}^3}, \quad (3)$$

где $V_{\text{в}}$ и $V_{\text{н}}$ – объем соответственно вспененного и начального образца, см^3 .

Объектами исследования были пенообразующие смеси, полученные на основе золошлаковых отходов. Исследованы два вида золы, различающихся содержанием оксида кальция: высококальциевая ($\text{CaO} > 20\%$) и низкокальциевая ($\text{CaO} \leq 5\%$). Исходную шихту готовили на основе золы с подшихтовкой кремнеземсодержащего компонента и кальцинированной соды. Компонентный состав исходной шихты обоснован ранее [3] и приведен в таблице.

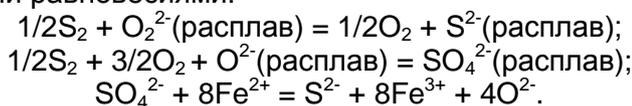
Состав исследуемых шихт и стекол на основе зол ТЭС

Зола	Состав шихты, мас. %			Химический состав стекла, мас. %					
	зола	маршал-лит	сода	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	Fe_2O_3
Высококальциевая ($\text{CaO} > 20\%$)	10	60	30	70,8	2,6	4,8	0,9	20,1	0,8
Низкокальциевая ($\text{CaO} \leq 5\%$)	15	55	30	70,8	3,8	1,3	0,5	21,4	2,2
	59	13	28	56,3	13,4	2,4	2,8	21,1	4,0

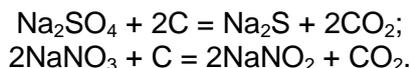
Вспенивание порошка стекла осуществляли в одинаковом температурном режиме (максимальная температура 820°C с выдержкой 10 мин) в металлических цилиндрических формах размером 30×60 мм. Окислительно-восстановительные характеристики пенообразующей смеси изменяли путем введения различного количества газообразователей и их комбинаций в разных соотношениях.

Основным газообразователем служила сажа, при содержании которой в смеси 0,5 мас. % получены образцы качественного пеностекла плотностью менее 200 кг/м^3 . Дополнительно опробованы Na_2SO_4 и NaNO_3 , содержание которых изменяли от 0,5 до 5 мас. %, а также комбинированные газообразователи в виде смесей сульфата и нитрата натрия с сажой. Кроме того, опробован нейтральный (в плане окислительно-восстановительных реакций) карбонат кальция.

Присутствующая в пенообразующей смеси сера характеризуется различной растворимостью в силикатном расплаве в зависимости от степени окисления, что описывается окислительно-восстановительными равновесиями:



Сульфат и нитрат натрия представляют собой сильнейшие окислители, которые участвуют в реакциях окисления углерода при температурах, близких к интервалу вспенивания. В отличие от сульфата нитрат натрия начинает разлагаться при более низких температурах (> 308 °С).



Анализ полученных данных позволил выявить существенную зависимость процесса вспенивания от химического состава исследуемых шихт: коэффициент вспенивания изменяется от 0,5 до 7,5 (рис. 1). При этом степень неоднородности пористой структуры также изменяется в широком диапазоне (от 1 до 8%). Данные показатели взаимосвязаны: с увеличением $K_{\text{всп}}$ степень неоднородности также возрастает; при относительно низком значении $K_{\text{всп}}$ структура неоднородна, а плотность материала превышает 300 кг/м³. Для полученных образцов оптимальной признана структура со средней однородностью распределения пор, что соответствует $C_{\text{H}} = 3,5\text{--}6,5\%$ при плотности не более 250 кг/м³. С учетом выбранного интервала на зависимостях $C_{\text{H}} = f(K_{\text{всп}})$ выделены значения эффективного коэффициента вспенивания. Для смесей на основе высококальциевой золы оптимальным является интервал $K_{\text{всп}}$ от 1,5 до 4, в то время как для смесей на основе низкокальциевой золы этот интервал соответствует более высоким значениям $K_{\text{всп}}$ – от 4 до 6.

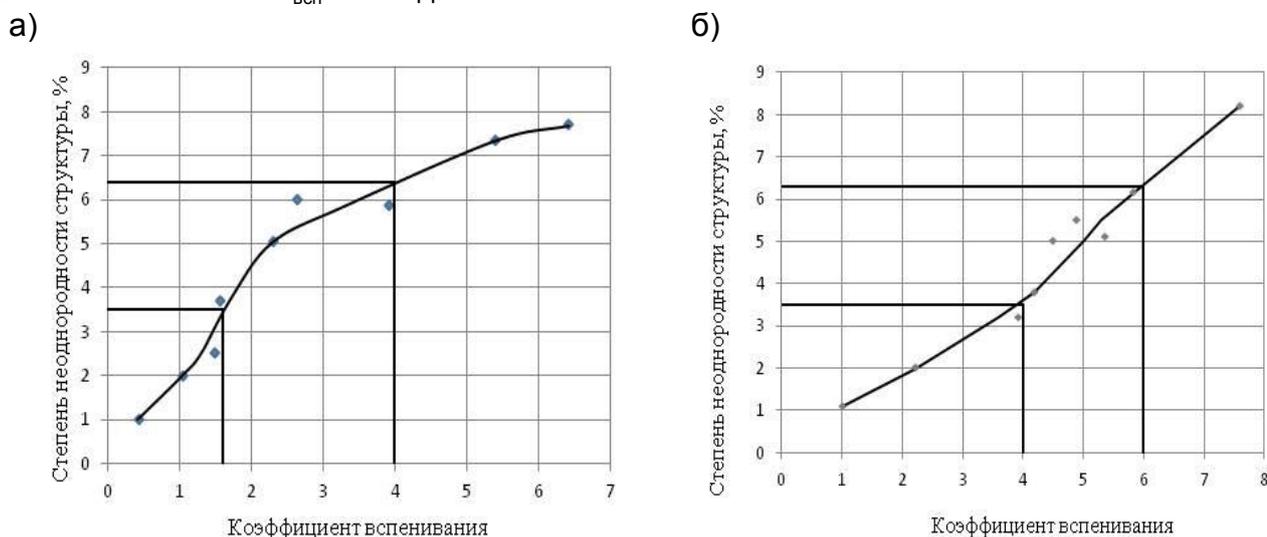


Рис. 1. Зависимость степени неоднородности структуры пеностекла, полученного на основе высококальциевой (а) и низкокальциевой (б) золы, от коэффициента вспенивания

В группу слабо- ($K_{\text{всп}} < 1,5$) и сильновспенивающихся ($K_{\text{всп}} > 6$) составов, дающих неоднородную структуру пеностекла, попали пенообразующие смеси с высоким содержанием газообразователя (до 5 мас. %) в виде нитрата натрия и карбоната кальция. Комбинированные газообразователи и чистая сажа в количестве 0,5 мас. % позволили получить структуру с равномерно распределенными по объему мелкими порами.

Существенные различия в значениях коэффициента вспенивания смесей, различающихся только видом используемой золы, объясняются влиянием СаО на вязкость расплава. Ранее было установлено, что для вспенивания оптимальны расплавы, модуль вязкости которых находится в пределах от 1,8 до 2,2 [6]. Модуль вязкости стекла, полученного на основе высококальциевой золы, составляет 1,6, а на основе низкокальциевой золы – 2,1. В первом случае в силу недостаточной вязкости газовые пузырьки в большом количестве беспрепятственно выходят из расплава, вследствие чего коэффициент вспенивания снижается. Таким образом, на процесс вспенивания активное влияние оказывают не только количество и вид газообразователя, но и вязкость образующегося силикатного расплава.

О важном значении окислительно-восстановительных характеристик пенообразующей смеси свидетельствуют и данные, представленные на рис. 2. В зависимости от ОВП смеси коэффициент вспенивания изменяется в пределах от 0,5 до 6. Чем больше содержание восстановителей и, соответственно, чем ниже ОВП смеси, тем выше коэффициент вспенивания.

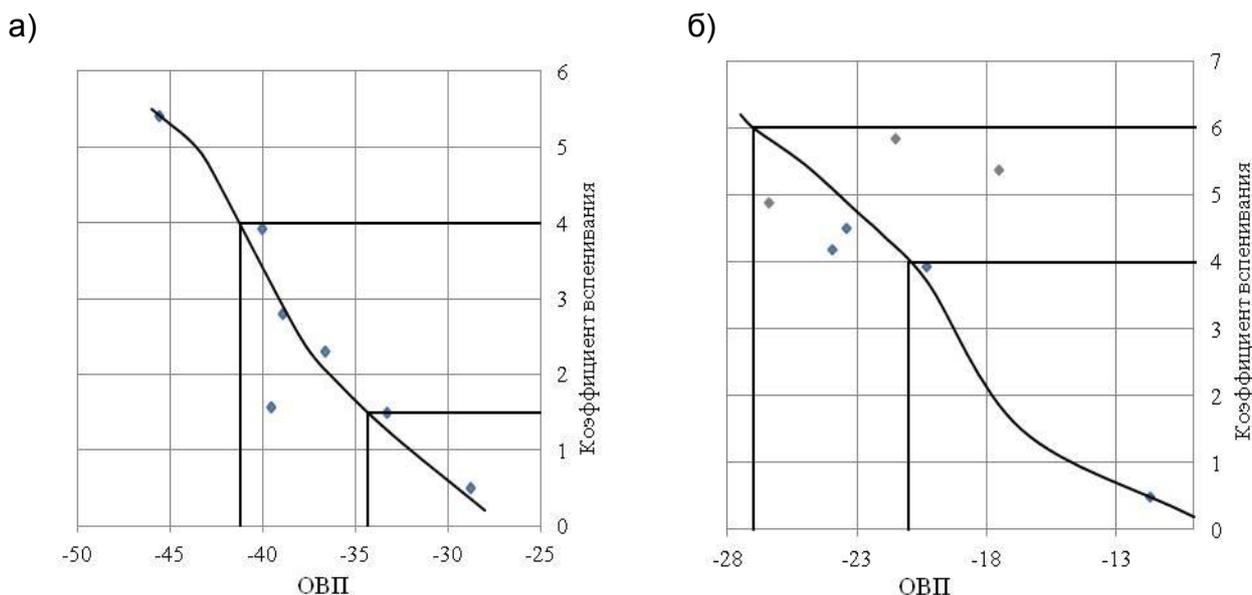


Рис. 2. Зависимость коэффициента вспенивания от ОВП пенообразующей смеси на основе высококальциевой (а) и низкокальциевой (б) золы

Оптимальным ОВП обладают те смеси, значения ОВП которых попадают в интервалы, обеспечивающие получение однородной мелкопористой структуры при плотности материала не более 250 кг/м^3 . Эффективными интервалами ОВП можно считать следующие: от $-40 (\pm 1)$ до $-35 (\pm 1)$ для смесей на основе высококальциевой золы и от $-25 (\pm 2)$ до $-20 (\pm 2)$ для смесей на основе низкокальциевой золы. Значения ОВП последних смесей близки к значениям ОВП промышленных составов коричневого тарного стекла, в то время как смеси на основе высококальциевой золы обладают слабым отрицательным потенциалом. Более высокая вязкость расплава, полученного из смеси на основе низкокальциевой золы, с одной стороны, способствует повышению $K_{\text{всп}}$, а с другой – создает ограничение по значению ОВП смеси, изменяющемуся в узком интервале. Повысить $K_{\text{всп}}$ можно путем введения в шихту комбинированных газообразователей в виде смесей сульфата (или нитрата) натрия с сажей. Карбонат кальция не дал хороших результатов ни на одной из шихт, что указывает на нецелесообразность применения данного газообразователя для исследуемых составов.

Установлено, что ОВП смесей на основе высоко- и низкокальциевой зол различаются даже при одинаковом содержании в смесях окислителей и восстановителей, в том числе газообразователя. Данного показателя недостаточно для получения полного представления о поведении расплава при вспенивании, поэтому предложено дополнительно использовать ОВК, учитывающий индивидуальное влияние ХПК каждого компонента шихты на процессы вспенивания.

Значение ОВК исследуемых составов изменяется в пределах от 500 до 800 в зависимости от вида и количества газообразователя, причем как и для ОВП, значения коэффициента для смесей на основе высоко- и низкокальциевой зол различаются. Формирование равномернопористой структуры с замкнутыми порами размером не более 3 мм наблюдается в определенном интервале значений ОВК: для смесей на основе высококальциевой золы – от 574 до 620, а для смесей на основе низкокальциевой золы – от 744 до 783 (рис. 3).

Для прогнозирования поведения смесей при вспенивании целесообразно учитывать оба показателя (ОВП и ОВК). В зависимости от вида применяемой золы установлены области эффективного вспенивания (по значениям ОВП и ОВК), попадая в которые, смесь при нагреве будет обеспечивать получение качественной структуры.

Приведем значения указанных показателей на одной зависимости и условно разделим ее на четыре области (рис. 4): область низких значений ОВП и ОВК (1); область высоких значений ОВК и низких ОВП (2); область высоких значений ОВК и ОВП (3); область высоких значений ОВП и низких ОВК (4). К оптимальным можно отнести смеси, значения ОВП и ОВК которых располагаются в областях 1 и 3.

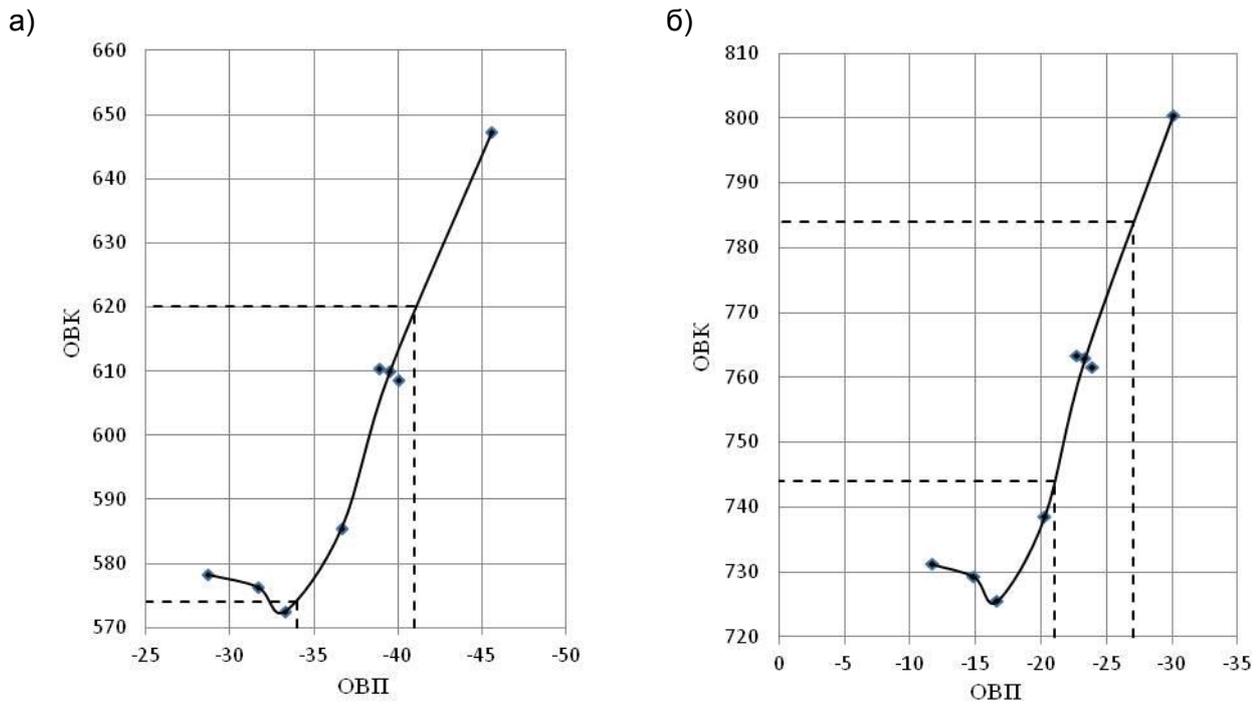


Рис. 3. Зависимость ОВК пенообразующей смеси на основе высококальцевой (а) и низкокальцевой (б) золы от ОВП

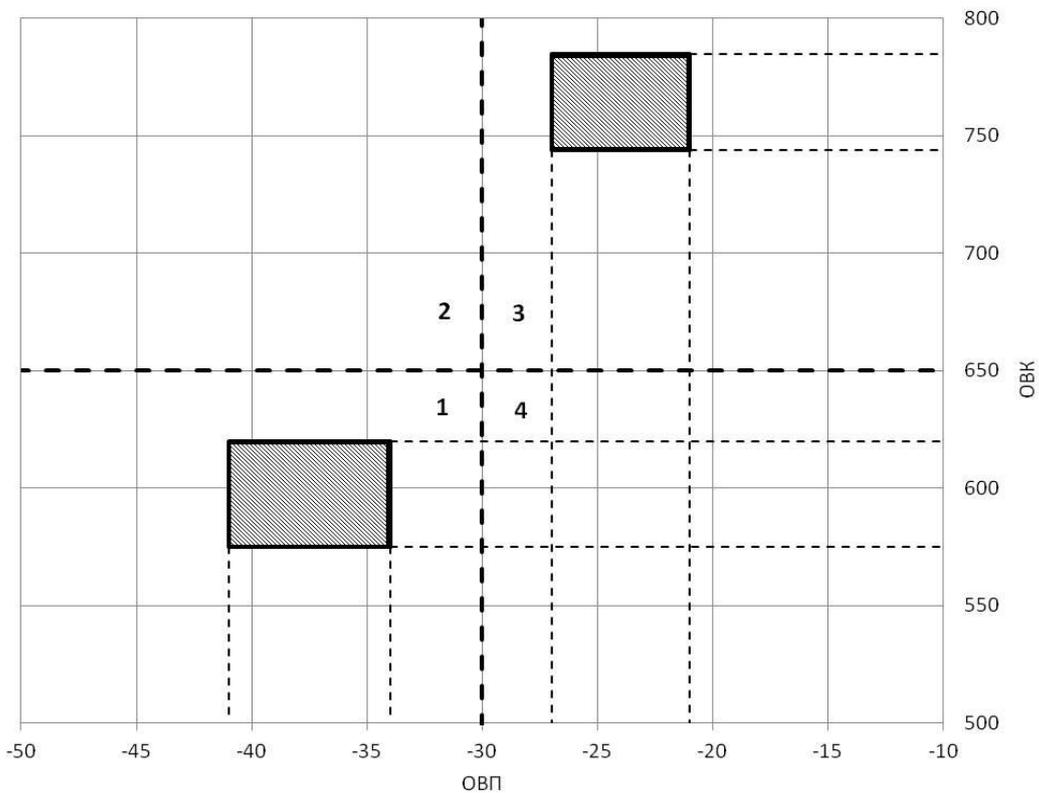


Рис. 4. Влияние ОВК и ОВП пенообразующей смеси на эффективность вспенивания:
 1 – средневспенивающиеся смеси; 2, 4 – низковспенивающиеся смеси;
 3 – высоковспенивающиеся смеси

Таким образом, важная предпосылка для получения пеностекла с оптимальными свойствами, на наш взгляд, заключается в соблюдении принципа соответствия значений ОВП и

ОВК пенообразующих смесей. Оптимальными для вспенивания являются смеси, попадающие в область высоких значений ОВК (более 650) и ОВП (более – 30) либо в область низких значений ОВК (менее 650) и ОВП (менее – 30).

ЛИТЕРАТУРА

1. Демидович Б. К. Производство и применение пеностекла. – Минск: Наука и техника, 1972. – 304 с.
2. Шилл Ф. Пеностекло. – М.: Стройиздат, 1965. – 307 с.
3. Казьмина О. В., Кузнецова Н. А., Верещагин В. И. Получение пеностекольных материалов на основе золошлаковых отходов тепловых электростанций // Изв. Томского политех. ун-та. – 2011. – Т. 319, № 3. – С. 52–56.
4. Виды брака в производстве стекла / Х. Бах, Г. К. Баукке, Г. Брюкнер [и др.]. – М.: Стройиздат, 1986. – 648 с.
5. Павлушкин М. И. Химическая технология стекла и ситаллов. – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.
6. 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.

ПРЕИМУЩЕСТВА СМЕШАННЫХ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ

О. А. Мирюк (*mirola_1107@mail.ru*), Рудненский индустриальный институт, г. Рудный, Казахстан

Ключевые слова: смешанное магнезиальное вяжущее, отходы обогащения скарново-магнетитовых руд, хлорид магния, гидратация, твердение

Key words: mixed magnesium binding, waster of scorn-magnetite ores, magnesium chloride, hydratation, hardening

Магнезиальные вяжущие, затворенные соевым раствором, отличаются интенсивным твердением, высокой прочностью и износостойкостью. Каустический магнезит вкупе с раствором хлорида магния активизирует кремнеземсодержащие, алюмосиликатные и другие природные и техногенные вещества. Эта способность каустического магнезита реализована в разработках смешанных магнезиальных вяжущих [1, 2]. Обширная минерально-сырьевая база, низкая энергоемкость производства, высокие технические характеристики свидетельствуют о перспективности магнезиальных композиций. Смешанные магнезиальные вяжущие – сравнительно новые и малоизученные материалы. Важно выявить факторы, определяющие особенности твердения таких вяжущих.

Нашими исследованиями показана эффективность использования отходов обогащения скарново-магнетитовых руд в составе магнезиальных композиций [3]. Минеральную основу отходов образуют силикаты, различающиеся генезисом, структурой и химической активностью (пироксены, амфиболы, полевые шпаты, хлориты, гранаты, эпидот, скаполит).

Цель работы – исследование состава камня вяжущего с учетом особенностей приготовления и условий твердения. Объект исследования – смешанное вяжущее из каустического магнезита (30%) и отходов обогащения скарново-магнетитовых руд (70%). При проведении экспериментов использовали каустический магнезит ПМК-87, растворы $MgCl_2$ различной плотности, минералы из геологических коллекций. Физико-механические характеристики вяжущих определяли на образцах размером 20x20x20 мм, изготовленных из теста нормальной густоты. Фазовый состав затвердевших материалов оценивали с помощью дифрактометрического анализа и электронной микроскопии.

Сравнительный анализ характеристик вяжущих (табл. 1) дает основание утверждать, что техногенный компонент способствует снижению водопотребности, замедлению схватывания и раннего твердения композиции, обеспечивая сопоставимые показатели прочности камня в возрасте 28 сут и в более поздние сроки. Магнезиальная составляющая активизирует гидратационную способность техногенного компонента, вовлекая его в процессы структурообразования. Смешанные вяжущие по техническим характеристикам не уступают каустическому магнезиту и при этом отличаются повышенной водостойкостью.