

during the gel formation process when producing ceramics and glass ceramic by sol-gel method]. *Aviastionnye materialy i tekhnologii*, 2011, no. 3, pp. 26–30 (in Russian).

10. Kolitsch U., Seifert H. J., Ludwig T., et al. Phase equilibria and crystal chemistry in the $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ system. *J. of Materials Research*, 1999, vol. 14, no. 2, pp. 447–455.

ВЛИЯНИЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫЕ ПАРАМЕТРЫ СИНТЕЗА ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО СИЛИКАТНОГО МАТЕРИАЛА

***В. А. Смолий, Е. А. Яценко, Б. М. Гольцман, А. С. Косарев,
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
им. М. И. Платова, Ростовской обл., г. Новочеркасск***

Ключевые слова: золошлаковые отходы, теплоизоляционный материал, режим синтеза

Key words: ash-slag waste, thermal insulating material, synthesis mode

В настоящее время особо актуальными и перспективными технологиями являются безотходные, которые обеспечивают не только экономию материально-технических ресурсов, но также решают задачу охраны природы. При этом применение вторичных материалов (отходов) является одним из вариантов реализации таких технологий. Одним из наиболее крупнотоннажных видов отходов в России являются отходы от сжигания угля на тепловых электростанциях (золошлаковые отходы ТЭС). Научно-исследовательские работы установили возможность применения золошлаков практически для всех видов строительных материалов: в виде вяжущих, заполнителей, бетонов плотной и ячеистой структур, обжиговых и безобжиговых стеновых материалов, бетонов и железобетонных конструкций. Таким образом, отходы ТЭС являются перспективным и дешевым сырьевым материалом для производства строительных материалов [1–8].

Вместе с тем, существует значительный разрыв между теоретическими исследованиями и их практической реализацией. В среднем, объем использования данных отходов в России составляет 10–15% от объема их образования (2,3 млн. т при образовании 22 млн. т), в то время как развитые страны мира используют отходы ТЭС в объеме 50–90%, при этом в строительстве – от 35 до 70%.

Ранее [4–8] было установлено, что золошлаковые отходы ТЭС обеспечивают возможность их использования при синтезе строительных материалов, и, в частности, теплоизоляционных материалов по пеностекольной технологии. Это объясняется их рентгеноаморфной структурой и химическим составом, сходным с составом стекла (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Химический состав золошлаковых отходов

Материал	Содержание оксидов, мас. %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	п.п.п.
Зола	44,35	21,44	14,10	2,60	1,13	1,25	0,68	3,88	1,00	9,42
Шлак	57,50	22,97	10,84	1,88	1,16	0,03	0,84	3,42	0,90	–

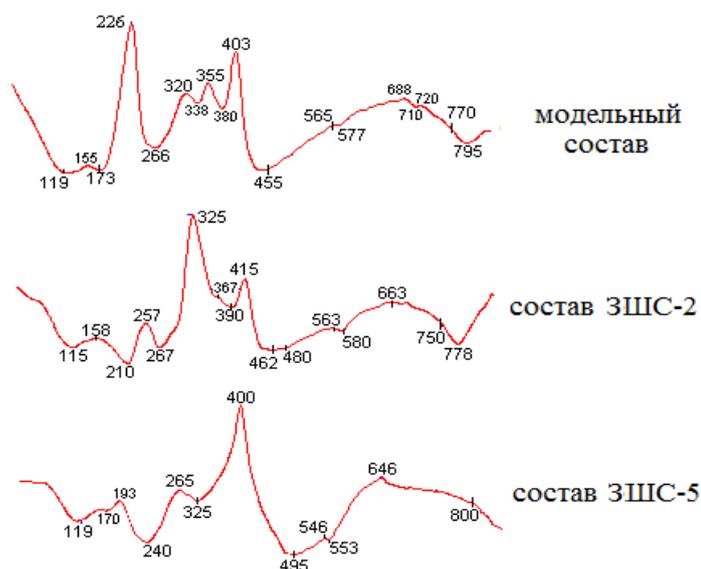
Для исследования влияния золошлаковых отходов на режим синтеза получаемых теплоизоляционных пеностекольных материалов был разработан ряд составов с содержанием золошлакового отхода от 10 до 80 мас. %, стеклобоя от 80 до 10 мас. %, порообразователем выступала глицериновая смесь в количестве 10 мас. %. Для исследований применялся золошлаковый отход Новочеркасской ГРЭС. Синтез образцов осуществлялся порошковым способом при температурах вспенивания 800–900 °С с выдержкой 30 мин.

Учитывая наличие значительного количества тугоплавкого оксида алюминия в золошлаковом отходе (табл. 1), в составы с содержанием золошлака более 30 мас. % была дополнительно введена кристаллическая бура, выполняющая роль плавня, т. е. материала, который способствует плавлению шихты, уменьшает вязкость расплава и препятствует растеклованию, что приводит к увеличению прочности и стойкости к механическому воздействию. Анализ синтезированных составов показал, что введение золошлакового отхода до 20 мас. % не влияет на равномерность пористой структуры в сравнении с модельным составом на основе чистого стеклобоя. Получение пористой структуры при содержании золошлакового отхода от 20 до 60 мас. % затрудняется пропорционально количеству золошлака, и необходимо введение добавок плавней для снижения тугоплавкости стекломассы. При содержании золошлакового отхода выше 60 мас. % получение пористой структуры при заданных температурах невозможно независимо от содержания плавней.

Исходя из приведенного анализа и учитывая необходимость привлечения в производство наибольшего количества золошлакового отхода, были установлены два оптимальных состава:

- ♦ состав ЗШС-2 (20 мас. % золошлакового отхода, плотность 200 кг/м^3), предназначенный для производства легковесного теплоизоляционного материала (теплоизоляционного пеношлакостекла);
- ♦ состав ЗШС-5 (50 мас. % золошлакового отхода, плотность 450 кг/м^3), предназначенный для производства конструктивно-теплоизоляционного материала, способного выдерживать несущую нагрузку (конструктивно-теплоизоляционного пеношлакостекла).

Для исследования физико-химических процессов, происходящих при термической обработке синтезируемых материалов, был проведен дифференциально-термический анализ (ДТА), результаты которого представлены на рисунке. В качестве модельного был выбран образец состава (в мас. %): стеклобой – 90, глицериновая смесь – 10.



Сравнительный анализ кривых ДТА

Научно-теоретическое объяснение процесса порообразования осложнено рядом взаимно связанных и налагающихся друг на друга факторов. Их многочисленность и различный характер действия даже в пределах одного состава порообразующей смеси затрудняют выбор одного из них, являющегося ведущим. Важным следствием высокой насыщенности кривых ДТА, обусловленных сложностью состава шихты, является эффект частичного поглощения, когда высокий пик частично поглощает соседние и уменьшает их интенсивность на графике.

Из сравнительного анализа кривых ДТА видно, что введение золошлака в состав материала смещает протекание процессов в более высокотемпературную область. Так, к при-

меру, температура начала размягчения стекломассы смещается от 720 °С для модельного состава к 750 °С для состава ЗШС-2 и 800 °С для состава ЗШС-5. Кроме того, наличие большого количества золошлака в составе ЗШС-5 обуславливает пониженную интенсивность и большую длительность протекания процессов, что дополнительно способствует эффекту частичного поглощения и сглаживанию кривых ДТА.

На основании результатов проведенного анализа были установлены температурно-временные режимы синтеза разрабатываемых материалов:

состав ЗШС-2: температура синтеза 840 °С, время синтеза 10 мин;

состав ЗШС-5: температура синтеза 890 °С, время синтеза 30 мин,

Для определения фазового состава полученных материалов был проведен рентгенофазовый анализ. Результаты РФА подтверждают, что введение 20 мас. % золошлака не оказывает влияния на структуру материала. Он все так же представлен рентгеноаморфной стеклофазой с интенсивным гало в интервале углов съемки 2Θ от 18 до 35°. Гало в данном интервале межплоскостных расстояний характерно для аморфного кремнезема, кристаллические образования отсутствуют.

В то же время состав ЗШС-5 характеризуется образованием зародышей кристаллов, представляющих собой смесь соединений оксида кремния (табл. 2), преобладающим компонентом является α -тридимит. Таким образом, данный состав корректнее будет называть не пеностекольным, а пеностеклокристаллическим материалом. Кроме того, наличие кристаллической фазы должно способствовать повышению прочности материала, что подтверждается экспериментальными данными.

Т а б л и ц а 2

Определение кристаллических фаз состава ЗШС-5

Кристаллическая фаза	Сингония	d1	d2	d3
α -Тридимит	Ромбическая	4,3576	4,1065	3,8494
β -Тридимит	Гексагональная	4,3000	3,8100	4,0800
β -Кварц	Гексагональная	6,1296	4,6879	8,7925
β -Кварц	Тетрагональная	13,1000	9,5009	4,1632
α -Кварц	Ромбическая	11,3492	14,3900	4,1900
α -Кварц	Моноклинная	15,3548	9,0720	3,4790

Формирование кристаллической фазы в данном составе обусловлено спецификой фазовых переходов «кварц \leftrightarrow тридимит». Переход α -кварца в α -тридимит совершается очень медленно, с применением минерализаторов (плавней) и при температуре порядка 870 °С. Медленность таких превращений – результат происходящей более глубокой перестройки кристаллической решетки. Учитывая эти данные, можно понять, что наличие в составе ЗШС-5 плавней, а также режим синтеза, заключающийся в выдержке образцов в течение 30 мин при температуре 890 °С, создает благоприятные условия для кристаллизации фазы α -тридимита в материале.

Таким образом, можно заключить, что состав ЗШС-2, в целом, не отличается по фазовому составу и структуре от традиционного пеностекла. Процессы при термической обработке шихт протекают при практически одинаковых температурах, а сам материал представлен исключительно стеклообразной рентгеноаморфной фазой. Состав ЗШС-5 отличается большей «инерционностью» за счет повышенного содержания золошлаковых отходов, что обуславливает значительное замедление все процессов структурообразования и, соответственно, образование кристаллической фазы, представленной соединениями кремнезема.

Работа выполнена в ЮРГПУ (НПИ) при финансовой поддержке ФГБУ «Российский фонд фундаментальных исследований» в рамках договора № 31 16-33-60136 от 02.12.2015 г. по научному проекту № 16-33-60136 «Физико-химические закономерности получения силикатного многослойного композиционного теплоизоляционно-декоративного материала» (руководитель – Смолий В. А.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Герк С. А., Смолий В. А. Исследование состава и структуры отходов топливно-энергетического комплекса с применением электронно-микроскопического и элементного анализа // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2013. – № 4 (173). – С. 76–79.
2. Проблемы комплексной переработки золошлаковых отходов и синтеза на их основе силикатных материалов строительного назначения / Е. А. Яценко, Н. Н. Ефимов, А. С. Косарев [и др.] // Техника и технология силикатов. – 2010. – Т. 17, № 2. – С. 17–21.
3. Кузнецова Н. А., Казьмина О. В. Получение высокоэффективного теплоизоляционного строительного материала на основе золошлаковых отходов тепловых электростанций // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – № 1–2. – С. 78–82.
4. Минько Н. И., Пучка О. В., Евтушенко Е. И. Пеностекло – современный эффективный неорганический теплоизоляционный материал // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 6–4. – С. 849–854.
5. Разработка составов и исследование свойств блочного и гранулированного пеностекла, изготовленного с использованием шлаковых отходов ТЭС / Е. А. Яценко, В. А. Смолий, Б. М. Гольцман [и др.] // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2012. – № 5. – С. 115–119.
6. Исследование факторов, влияющих на свойства и структуру пеношлакостекла / Е. А. Яценко, А. П. Зубехин, Б. М. Гольцман [и др.] // Стекло и керамика. – 2014. – № 4. – С. 3–6.
7. Investigation of the factors influencing the properties and structure of foamed slag glass / E. A. Yatsenko, A. P. Zubekhin, B. M. Gol'tsman [et al.] // Glass and Ceramics. – 2014. – Т. 71, № 3–4. – С. 111–114.
8. Ресурсосберегающая технология теплоизоляционно-декоративного стеклокомпозиционного материала на основе золошлаковых отходов / Е. А. Яценко, А. П. Зубехин, В. А. Смолий [и др.] // Стекло и керамика. – 2015. – № 6. – С. 34–38.
9. Синтез пеностекол на основе комбинированных отходов промышленности / Е. А. Яценко, В. А. Смолий, А. С. Косарев [и др.] // Научное обозрение. – 2013. – № 8. – С. 70–75.

REFERENCES

1. Gerk S. A., Smoliy V. A. Issledovanie sostava i struktury othodov toplivno-yenergeticheskogo kompleksa s primeneniem yelektronno-mikroskopicheskogo i yelementnogo analiza [The study of the composition and structure of waste fuel and energy complex with the use of electron microscopy and elemental analysis]. *Izvestiya vuzov. Severo-Kavkazskiy region. Ser. Tekhnicheskije nauki*, 2013, № 4 (173), pp. 76–79 (in Russian).
2. Yatsenko E. A., Efimov N. N., Kosarev A. S., et al. Problemy kompleksnoy pererabotki zoloshlakovykh othodov i sinteza na ih osnove silikatnykh materialov stroitel'nogo naznacheniya [Development of compounds and the study of the properties of block and granulated foam glass produced using slag waste TPP]. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2010, no. 2, pp. 17–21 (in Russian).
3. Kuznetsova N. A., Kazmina O. V. Poluchenie vysokoyeffektivnogo teploizolyatsionnogo stroitel'nogo materiala na osnove zoloshlakovykh otkhodov teplovykh yelektrostantsiy [Obtaining highly effective heat-insulating building material based on ash and slag waste of thermal power plants]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*, 2012, no. 1–2, pp. 78–82 (in Russian).
4. Min'ko N. I., Puchka O. V., Evtushenko E. I., et al. Penosteklo – sovremennyy yeffektivnyy neorganicheskiy teploizolyatsionnyy material [Foam glass is a modern and effective inorganic insulating material]. *Fundamental'nye issledovaniya*, 2013, № 6–4, pp. 849–854 (in Russian).
5. Yatsenko E. A., Smoliy V. A., Gol'tsman B. M., et al. Razrabotka sostavov i issledovanie svoystv blochnogo i granulirovannogo penostekla, izgotovlennogo s ispol'zovaniem shlakovykh othodov TEHS [Development of compounds and the study of the properties of block and granulated foam glass produced using slag waste TPP]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Severo-Kavkazskiy region. Seriya: Tekhnicheskije nauki*, 2012, no. 5, pp. 115–119 (in Russian).
6. Yatsenko E. A., Zubekhin A. P., Gol'tsman B. M., et al. Issledovanie faktorov, vliyayushchikh na svoystva i strukturu penoshlakostekla [The study of factors influencing the properties and structure of cellular slag glass]. *Steklo i keramika*, 2014, no. 4, pp. 3–6 (in Russian).
7. Yatsenko E. A., Zubekhin A. P., Gol'tsman B. M., et al. Investigation of the factors influencing the properties and structure of foamed slag glass. *Glass and Ceramics*, 2014, vol. 71, no. № 3–4, pp. 111–114.
8. Yatsenko E. A., Zubekhin A. P., Smoliy V. A., et al. Resursosberegayushhaya tekhnologiya teploizolyatsionno-декоративного steklokompozitsionnogo materiala na osnove zoloshlakovykh otkhodov [Re-

source-saving technology of heat-insulating decorative glass composite material on the basis of ash-slag waste]. *Steklo i keramika*, 2015, no. 6, pp. 34–38 (in Russian).

9. Yatsenko E. A., Smoliy V. A., Kosarev A. S., Gol'tsman B. M., et al. Sintez penostekol na osnove kombinirovannykh otkhodov promyshlennosti [Cellular slag glass synthesis on the basis of compound industrial waste]. *Nauchnoe obozrenie*, 2013, no. 8, pp. 70–75 (in Russian).

КНИГИ, КОТОРЫХ ДАВНО ЖДАЛИ

Самченко С. В. Формирование и генезис структуры цементного камня [Электронный ресурс]: монография, Самченко С. В. – Электрон, текстовые данные. – М.: Московский государственный строительный университет. Ай Пи Эр Медиа. ЭБС АСВ, 2016. – 284 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/49874>.

Рассматриваются процессы, образования и морфологии кристаллогидратов в цементном камне, влияние различных факторов на формирование морфологических форм кристаллов этtringита. Показано влияние морфологии этtringита на физико-механические и деформационные свойства цементного камня и роль этtringита в формировании и генезисе микроструктуры цементов в различных условиях службы.

Монография предназначена для инженерно-технических и научных работников предприятий цементной промышленности и строительных организаций. Может служить учебным пособием для студентов, аспирантов, обучающихся по специальностям химическая технология вяжущих материалов и технология строительных материалов.

НОВЕЙШАЯ ИНФОРМАЦИЯ О НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

РХТУ им. Д. И. Менделеева – Чан Конг Кхань «Нестехиометрия и люминесцентные свойства кристаллического селенида цинка» (канд. хим. наук).

Научная новизна результатов работы состоит в установлении механизма дефектообразования в номинально чистых и легированных кристаллах s-ZnSe, практическая значимость работы заключается в разработке методики определения концентрации сверхстехиометрического селена в нестехиометрических кристаллических препаратах селенида цинка со структурой сфалерита.

Томский политехнический университет – Черных Т. Н. «Физико-химические закономерности получения энергоэффективных магниезиальных вяжущих веществ с улучшенными характеристиками и материалов на их основе» (д-р техн. наук).

Установлены физико-химические закономерности получения качественных магниезиальных вяжущих веществ из магниезиальных горных пород при интенсификации процесса обжига и получения материалов на их основе.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений процессов термообработки магниезиальных пород, в установлении закономерностей влияния химического и механического способов интенсификации на процесс термического разложения магниезиального сырья и формирования фазового состава порошков магниезиальных вяжущих. Практическое значение результатов работы состоит в разработке энергосберегающей технологии качественных магниезиальных вяжущих, позволяющих снизить температуру обжига для различного вида магниезиального сырья.

БГТУ им. В. Г. Шухова – Соколенко И. В. «Стеклокомпозит, армированный гидросиликатными нанотрубками, для комплексной радиационной защиты» (канд. техн. наук).

Разработаны теоретические основы получения радиационно-защитного композиционного материала с использованием в качестве матрицы свинецборосиликатного стекла, а в качестве армирующего наполнителя – нанотрубчатого хризотила в количестве до 20 мас. %. Для повышения радиационно-защитных характеристик возможно дополнительное модифи-