

Б. Боркеев, К. Салиева, К.Т. Абаева

Кыргызско-Турецкий университет – Манас

Казахский национальный аграрный университет

**ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И СВОЙСТВ
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ ЗОЛ ТЭС**

Аннотация. Изучены влияние оксидов магния и хрома на склонность кристаллизации и фазовые превращения при термообработке железосодержащих стекол. Оптимизированы составы стекол для получения стеклокристаллических материалов стонкокристаллической структурой. На основе зол ТЭС синтезированы стеклокристаллические материалы, основной кристаллической фазой которых, являются пироксеновые твердые растворы.

Ключевые слова: золошлак, утилизация, золошлаковые смеси, теплоизоляция, ситаллообразования, тугоплавкие шпинелиды, стеклокристаллические материалы, катализатор, пироксеновая фаза.

Введение

Огромные объемы накопленных промышленных отходов, в том числе золошлаков ТЭС, создают серьезные экономические и экологические проблемы.

Использование отходов промышленности в производстве силикатных материалов позволит решить задачу утилизации вторичных ресурсов, замены достаточно дефицитных материалов, а также снижения себестоимости конечного продукта. Несмотря на то, что в последние годы накоплен большой опыт применения золошлаковых смесей, объем их потребления в строительной индустрии все еще остается незначительным – на уровне 5 – 8% их ежегодного выхода [1]. По результатам выполненных научно-исследовательских работ и опыта работы отдельных предприятий можно выделить следующие основные направления использования отходов ТЭС [2-4]:

- производство строительных материалов, искусственных пористых заполнителей бетонов, кирпича, облицовочной плитки, теплоизоляции, изготовление фасонных изделий и получение конструкционных материалов;

- использование в дорожном строительстве;

- извлечение из них ценных компонентов;

- производство минеральных удобрений;

- закладка выработанного пространства шахт в горном производстве;

- получение сырья для других отраслей промышленности и др.

Однако использование вторичного сырья сопряжено с рядом трудностей. Это обусловлено содержанием в составе промышленных отходов ряда минералов и элементов-примесей, не свойственных традиционному минеральному сырью. Кроме того, отходы характеризуются широким диапазоном изменения минерального и химического состава, физико-химических и технологических свойств. Снижение отрицательного влияния этих факторов и получение высококачественных изделий может быть обеспечено управлением качеством вторичного сырья.

В связи с этим, возникает необходимость более широкого использования отходов для производства различных видов строительных материалов и изделий.

Ранее нами были исследованы особенности минерального и химического состава, физико-химических и технологических свойств зол ТЭС и процессы силикато- и стеклообразования на их основе [5-6].

Целью настоящей работы являются исследования условий кристаллизации (ситаллообразования) и свойств железосодержащих стекол на основе модельных составов и зол ТЭС.

Материалы и методы

Большинство стеклокристаллических материалов, синтезированных на золах, шлаках ТЭС и отходах горнодобывающей промышленности находится в системе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_x\text{O}_y\text{-CaO-MgO-R}_2\text{O}$. Основной кристаллической фазой в них является пироксен различного состава.

Если в системах $\text{SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}_y\text{-CaO}$ и $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_x\text{O}_y\text{-CaO}$ полная кристаллизация достигается за счет оксидов железа, то в системе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_x\text{O}_y\text{-CaO-MgO-R}_2\text{O}$ необходимо вводить катализатор кристаллизации - оксид хрома. Большинство ученых [7-10] придерживаются мнения о том, что оксид хрома способствует образованию тугоплавких шпинелидов, на которых осуществляется последующий рост пироксеновой фазы. Кроме того, в железосодержащих отходах кроме большого количества оксидов железа содержится также MgO . Поэтому нами были проведены исследования по подбору оптимальных количеств катализатора Cr_2O_3 при различном количестве оксидов магния и железа.

Основываясь на проведенном анализе химических составов зол и шлаков ТЭС и оптимальных составов стеклокристаллических материалов, полученных различными авторами, были синтезированы модельные составы железосодержащих стекол в системе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_x\text{O}_y\text{-CaO-MgO-R}_2\text{O}$ пироксенового состава с различным содержанием оксида железа, магния и хрома. Составы стекол и результаты дифференциально-термического анализа хромсодержащих стекол приведены в таблице 1.

Варку стекол проводили при температуре 1450°C с выдержкой 1 час в корундовых тиглях. Стекла термообработали по двухступенчатому режиму: 1 ступень - 600°C , выдержка 0,5 час, 2 ступень - 950°C , 1 час.

Результаты исследований

Кристаллизационную способность стекол изучали методами дифференциально-термического анализа, массовой кристаллизации и рентгенофазового анализа. Результаты представлены в таблице 1, 2 и рис. 1.

Термообработка стекол показала, что составы с содержанием оксида железа 5-10% без добавки оксида хрома кристаллизовались с поверхности, при 15% оксида железа наблюдалась грубая кристаллизация образцов. Поверхностная корка имела зелено-серый цвет и была сильно деформирована.

Добавка оксида хрома в железосодержащие составы улучшала кристаллизационную способность стекол. Тонкокристаллической структурой обладали составы с содержанием оксида железа 5% и добавкой оксида хрома 1,5-2,0%. В составах стекол с содержанием оксида железа 10 и 15% при добавлении различной концентрации оксида хрома не приводило к тонкокристаллической структуре образцов. Образцы при кристаллизации сильно деформировались, и в них образовывались поры.

Кроме того, в железосодержащих отходах содержится оксид магния. В настоящей работе для составов стекол с 10 и 15% оксида железа было уменьшено содержание оксида магния до 6%. Для обеспечения тонкокристаллической структуры оптимальное количество Cr_2O_3 составляло для состава с 10% оксида железа – 1%, для состава с 15% оксида железа – 0,5%. Дальнейшее повышение содержания оксида хрома приводило к более грубой структуре образцов и увеличению деформации.

Обсуждение результатов

Результаты ДТА показывают, что в составах с 5% оксида железа увеличение количества Cr_2O_3 приводит к уменьшению температуры экзоэффекта. При 1,5% Cr_2O_3 на термограмме наблюдается широкий основной пик, имеющий два максимума, что говорит о сложной структурной перестройке стекла. Стекло с 2% оксида хрома имеет наибольшую высоту экзоэффекта и визуально обладает наилучшей объемной тонкокристаллической структурой.

На всех термограммах между эндоэффектом и основным экзотермическим эффектом имеется небольшой экзотермический эффект, обусловленный структурными перестройками в стекле с выделением тепла.

Таблица 1 – Составы стекол и результаты дифференциально-термического анализа стекол

Обозначение	Содержание оксидов, масс. %				сверх 100%		T _{эндо} , °C	T _{экзо} , °C	ΔT, °C
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	Cr ₂ O ₃			
1	50	18	22	10	5	-	Поверхностная пленка		
2	50	18	22	10	5	0,3	Поверхностная пленка		
3	50	18	22	10	5	0,5	Поверхностная пленка		
4	50	18	22	10	5	1,0	760	960	200
5	50	18	22	10	5	1,5	750	975	225
6	50	18	22	10	5	2,0	750	920	170
7	50	18	22	10	10	-	Крупнокристаллическая структура сферолиты		
8	50	18	22	10	10	0,3	Крупнокристаллическая структура		
9	50	18	22	10	10	0,5	Крупнокристаллическая структура, поры		
10	50	18	22	10	10	1,0	725	945	220
11	50	18	22	10	10	1,5	Крупнокристаллическая структура		
12	50	18	22	10	15	-	Крупнокристаллическая структура		
13	50	18	22	10	15	0,3	Крупнокристаллическая структура, поры		
14	50	18	22	10	15	0,5	705	910	205
15	50	18	22	10	15	1,0	705	887	182
16	52	18	24	6	10	-	Крупнокристаллическая структура, поры		
17	52	18	24	6	10	0,5	Крупнокристаллическая структура, поры		
18	52	18	24	6	10	1,0	735	880	145
19	52	18	24	6	10	1,5	740	885	145
20	52	18	24	6	10	2,0	Мелкокристаллическая структура		
21	52	18	24	6	15	-	Крупнокристаллическая структура		
22	52	18	24	6	15	0,3	Мелкокристаллическая структура		
23	52	18	24	6	15	0,5	720	900	180
24	52	18	24	6	15	1,0	700	910	210

25	52	18	24	6	15	1,5	Мелкокристаллическая структура
----	----	----	----	---	----	-----	--------------------------------

В составах стекол с 15% оксида железа увеличение содержания оксида хрома увеличивает кристаллизационную способность стекол. При этом температуры эндоэффекта и начала кристаллизации остаются неизменными.

Увеличение содержания оксида железа при неизменном содержании оксида хрома (1%) в составах стекол (4, 10, 15) увеличивает кристаллизационную способность стекол. При этом снижаются температуры эндоэффекта, начала кристаллизации и основного экзоэффекта.

Таблица 2 – Результаты массовой кристаллизации стекол

Обозначение	Исходное стекло	Режимы обработки, °C	Обозначение	Исходное стекло	Режимы обработки, °C
		600, 1 ч. 950, 1 ч.			600, 1 ч. 950, 1 ч.
1			14		
2			15		
3			16		
4			17		
5			18		
6			19		
7			20		
8			21		
9			22		
10			23		
11			24		
12			25		
13					

Условные обозначения:



Крупнокристаллическая структура



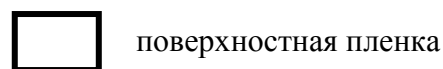
поры



мелкокристаллическая структура



сферолиты



С уменьшением оксида магния до 6% в составах стекол (18, 19, 23, 24) с 10 и 15% оксида железа добавка Cr_2O_3 увеличивает температуру основного экзоэффекта, тем самым, ухудшая их кристаллизационные свойства. По визуальной оценке все составы этой серии обладают достаточно тонкой структурой, но при содержании Cr_2O_3 выше 0,5% (15% оксида железа) размер кристаллов увеличивается.

Уменьшение содержания MgO до 6%, по данным ДТА, не приводит к увеличению высоты основного кристаллизационного пика, по визуальной оценке образцы этих стекол закристаллизованы более тонко.

По данным РФА (рис. 1) основной кристаллической фазой в исследуемых стеклах является пироксеновый твердый раствор на основе диопсид-геденбергита, но по сравнению с табличными данными (картотеки ASTM) наблюдается уменьшение межплоскостных расстояний пиков. Так как, данные составы содержат большое количество оксида алюминия (18%), то по аналогии с авгит-геденбергитовыми составами можно предположить, что исходит замена Fe^{3+} на Al^{3+} в шестикоординированном состоянии. Часть алюминия в четырехкоординированном состоянии замещает в структуре диопсида Si^{4+} . Несмотря на большое содержание в составе стекла оксида алюминия при кристаллизации выделение алюминиевых фаз не происходит, для этого нужны, очевидно, другие условия кристаллизации стекол.

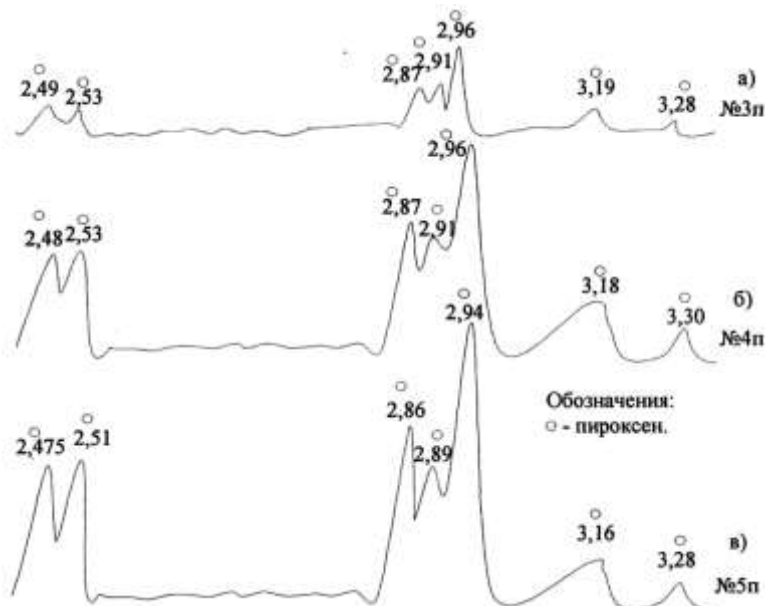


Рисунок 1 – Фрагменты рентгенограмм закристаллизованных при 950°С пироксеновых стекол системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_x\text{O}_y\text{-CaO-MgO}$ с 5% $\text{FeO}_{\text{общ}}$ и с добавкой Cr_2O_3 в количестве: а) 0,5%; б) 1%; в) 1,5%

Таким образом, на кристаллизацию железосодержащих стекол оказывают влияние оксиды магния и хрома. Поэтому для получения тонкокристаллической структуры необходимо подбирать их количество. Так, при 5% оксида железа оптимальным будет содержание MgO – 10% и 1,5-2% Cr_2O_3 , при 10% оксида железа – 6% MgO и 1% Cr_2O_3 , а при 15% оксида железа для получения тонкокристаллической структуры необходимо в

состав шихты вводить 6% MgO и 0,3-0,5 % Cr_2O_3 . Наиболее оптимальными по своей кристаллизационной способности являются модельные составы железосодержащих стекол составов 5, 18 и 23 (таблица 1).

Основываясь на проведенном анализе химических составов зол ТЭС и оптимальных модельных составах железосодержащих стекол, были синтезированы стеклокристаллические материалы на основе шлака Черепетской ГРЭС, зол Бишкекской ТЭЦ и Эстонской ГРЭС с использованием в качестве катализатора кристаллизации оксида хрома.

Химический и минерально-фазовый составы, строение и свойства золошлаковых отходов зависят от состава минеральной части топлива, его теплотворной способности, режима сжигания, способа их улавливания и удаления, места отбора из отвалов.

Подшихтовку проводили кварцевым песком, мелом, доломитом, глиноземом и содой. При температурах варки 14220-1450⁰С стёкла проваривались, осветлялись, имели удовлетворительные выработочные свойства.

Выводы

При термообработке шлаковых стекол при различных температурах от 800 до 1000⁰С выявлены оптимальные режимы термообработки. При этом полученные образцы имеют мелкокристаллическую структуру и не деформируется. Основной кристаллической фазой в синтезированных составах является пироксеновый твердый раствор на основе диопсид-геденбергита. Разработанные составы и технологии получения стеклокристаллических материалов на основе отходов ТЭС прошли опытно-промышленную апробацию в ряде стекольных заводов. Физико-механические свойства разработанного стеклокристаллического материала находятся на уровне свойств известных промышленных шлакоситаллов.

Таким образом, на основании проведенных исследований удалось выявить особенности кристаллизации железосодержащих стекол, и оптимизированы составы стекол для получения стеклокристаллических материалов тонкокристаллической структурой на основе зол ТЭС, которые могут применяться для внутренней и внешней облицовки стен зданий, сооружений и покрытия полов.

Литература

1. Лемешев, В. Г. Утилизация отходов угледобычи в технологии производства керамических материалов /В. Г. Лемешев, И. К. Губин, Ю. А. Савельев и др. // Стекло и керамика. – 2004. – № 9. – С. 30-32.
2. Борисенко Л.Ф., Делицын Л.М., Власов А.С. Перспективы использования золы угольных тепловых электростанций / ЗАО «Геоинформмарк», - М.: 2001, 68 с.
3. Шелудяков Л.Н., Косьянов Э.А. Камплексная переработка шлаков цветной металлургии. Алма-Ата: «Наука» Казахской ССР, 1990. -168 с.
4. Саркисов П.Д. Направленная кристаллизация стекла – получение многофункциональных стеклокристаллических материалов. РХТУ им. Д.И. Менделеева. - М. 1997. - 218 с.
5. Боркочев Б.М., Орлова Л.А. Кулева А.Б. Касымова Т.С., Особенности процессов силикато- и стеклообразования в железосодержащих шихтах на основе зол ТЭС // Труды Международной научно-практической конференции «Проблемы науки, образования и устойчивого социально-экономического развития общества в начале XXI века», посвященной 60-летию ЮКГУ им. М. Ауэзова. - Шымкент. т. 4. – 2003. – С. 73-76.
6. Боркочев Б.М., Кулева А.Е., Салиева К.Т. ЭПР-спектры железосодержащих стекол / // Научный журнал Казахского национального аграрного университета «Исследования, результаты». – Алматы. – 2006. – С. 247-251.

7. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. - М.: Стройиздат, 1979. – 360 с.
8. Павлушкин Н.М., Саркисов П.Д., Орлова Л.А. Шлакоситаллы. - М.: 1977.- 71 с.
9. Саркисов П.Д, Исследование процессов кристаллизации шлаковых стекол, синтез шлакоситаллов и разработка способов их производства. Дисс. док. техн. наук. - М., 1978. -362 с.

10. Жунина Л.А. Исследование процессов минералообразования в шлакосодержащей шихте при различных окислительно-восстановительных условиях ее нагрева. В кн.: Влияние газовой среды на химические различия в производстве силикатных материалов. Вильнюс, 1979. - с. 82-83.

Б. Боркочев, К. Салиева, Қ.Т. Абаева

ЖЭС-НЫҢ КҮЛІ НЕГІЗІНДЕ ҚҰРАМЫНДА ТЕМІР БАР ШЫНЫЛАРДЫҢ ҚАСИЕТТЕРІ ЖӘНЕ КРИСТАЛҒА АЙНАЛУ ҚАБЫЛЕТТІЛІГІН ЗЕРТТЕУ

Құрамында темір бар шыныларды термоөңдеуге фазалық айналу және кристаллизацияға бейім болу магний мен хром оксидтарының әсер етуі зерттелген. Шынылардың шыныкристалдық материалдардың жұқа кристалдық құрылымының шыны құрамы белсендірілген. ЖЭС-ның күлі негізінде шыныкристалдық материалдарын синтездеу, пироксеналық қатты ертінділер олардың кристалдық фазасы болып табылады.

Кілт сөздер: күлшлак, жарамсыздандыру, күлшлак қоспасы, жылу сақтау, ситал құрамалары, қиын балқитын шпинелидтер, шыныкристалды материалдар, катализатор, пироксенді фаза.

B. Borkoyev, K. Soliyeva, K.T. Abaeva

THE STUDY OF CRISTALIZED ABILITY OF IRON-CONTAINING GLASS PROPERTY ON THE ASH BASIS OF ELECTRA POWER STATION

The effects of magnesium and chromium oxides on crystallization tendency and phase transformations during heat treatment of iron-containing glasses have been studied. For obtaining of fine-crystalline structure glass ceramics glass compositions were optimized. The glass ceramics, the main crystal phase of which are pyroxene solid solutions, were synthesized on the base of thermal power station's ashes.

Key words: number of ash and slag, utilization, ash and slag mixtures, thermal insulation, vitroceramic formatuion, churlish spinel, glass-crystalline materials, catalyst, pyroxene phase.

УДК 536.248

М.Ж. Исаханов, Саябай Ильяс

Казахский национальный аграрный университет

ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ В СИСТЕМАХ ВЕНТИЛЯЦИИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ПОМЕЩЕНИЙ

Аннотация. Рациональное использование топливно-энергетических ресурсов представляет сегодня собой одну из глобальных мировых проблем. Одним из перспективных путей решения этой проблемы является применение новых