

**ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОСТЕКЛА НА ОСНОВЕ
ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ МЕДНО-ЦИНКОВОЙ РУДЫ**

А. Ю. Токарева¹, Ж. С. Нугужинов², В. И. Федорченко²

Научный руководитель, профессор О. В. Казьмина

¹*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

²*Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан*

В настоящее время, существует потребность в массовом выпуске качественных теплоизоляционных материалов, которые отвечают не только требованиям теплопроводности, прочности, но и являются долговечными, огнестойкими и соответствуют нормам безопасности для окружающей среды и здоровья человека. К одним из таких высокоэффективных материалов, отвечающих данным требованиям, относится пеностекло. В России и Казахстане применение этого материала ограничено, что отчасти обусловлено необходимостью расширения сырьевой базы и разработкой энергосберегающих технологий по его производству.

Традиционно сырьем для получения пеностекла служат вторичный стеклороб. В России и Казахстане, в отличие от европейских стран, практически отсутствует его массовый сбор. Одним из возможных путей решения проблемы может являться организация стекловаренного участка с непрерывным режимом работы для производства стекла определенного химического состава (варка стекла при 1500 °С), что является весьма энергозатратным мероприятием. В НИ ТПУ установлено, что получение пеностекла возможно на основе широко распространенных высококремнеземистых сырьевых материалов природного и техногенного происхождения. Как правило, такие материалы не отвечают требованиям ГОСТ на стекольное сырье и непригодны для классического стекловарения, но из них можно получать полуфабрикат – стеклогранулят, который является сырьем для получения пеностекла.

Цель данной работы – разработка энергосберегающей технологии получения стеклогранулята как исходного материала для производства пеностекла на основе хвостов обогащения медно-цинковой руды Жезказганского месторождения Казахстана. По внешнему виду отходы представляют собой мелкозернистую пробу светло-бежевого цвета. По химическому составу отходы отличаются от кондиционных кварцевых песков, используемых в стекловарении, пониженным содержанием основного стеклообразующего оксида SiO₂ и повышенным содержанием Al₂O₃, Fe₂O₃, а также оксидов щелочных и щелочноземельных металлов. Согласно результатам рентгенофлуоресцентного анализа отходы не соответствуют марке песка ПС-250 (ГОСТ 22551-77), который используют для производства пеностекла, консервной тары и бутылок из полубелого стекла, изоляторов, труб, аккумуляторных банок (табл. 1). Повышенное содержание оксидов, которые входят в состав стекла в качестве основных компонентов, таких как CaO, MgO, K₂O, Na₂O, необходимо учитывать при расчете состава шихты. Важным фактором является высокая стабильность химического состава отходов, отклонение по содержанию оксидов не превышает 0,2 %, что обусловлено усреднением состава в процессе переработки. Результаты спектрального анализа пробы отходов показали присутствие следующих элементов, содержание которых не превышает 0,1 масс. %: As – 0,0006 %; Co – 0,0102 %; Ni – 0,0066 %; Mn – 0,098 %. Радиологические измерения, проведенные с помощью радиометра – дозиметра, показали, что радиационная активность не превышает допустимые нормы естественного фона и составляет 0,07 μ Sv/h. Эффективная активность радионуклидов составляет 241 Бк/кг, что также не превышает уровень безопасности для строительных материалов (370 Бк/кг). Минералогический состав отхода представлен двумя минералами кварцем и альбитом. По результатам количественного рентгеноструктурного анализа, проведенного при использовании программы Match, содержание кварца и альбита составляет 60 и 40 % соответственно.

Таблица 1

Химический состав отходов и кварцевого песка марки ПС-250

Сырье	Содержание оксидов, масс. %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃
Кварцевый песок (ПС-250)	> 95,00	< 4,00	< 0,25	–	–	–	–	–	–	–
Проба 1	68,18	17,16	3,85	3,04	1,81	3,47	1,67	0,15	0,49	0,18
Проба 2	68,58	16,91	3,77	2,99	1,77	3,51	1,63	0,14	0,50	0,19
Средний состав	68,38	17,04	3,81	3,02	1,79	3,49	1,65	0,14	0,50	0,18

Производство пеностекла по предлагаемой технологии осуществляется по двухстадийному способу, включающему низкотемпературный синтез промежуточного продукта – стеклогранулята, при температурах, не превышающих 950 °С, и стадию измельчения синтезированного стеклогранулята с последующим добавлением газообразователя и приготовлением пенообразующей смеси. При этом обязательным условием является высокая дисперсность основного тугоплавкого компонента шихты – кремнезема, вносимого в состав шихты для стеклогранулята отходом. По гранулометрическому составу отход относится к тонкодисперсным материалам. Согласно результатам лазерной дифракции, исследуемый отход на 90 % представлен частицами с размером менее 55 мкм, при этом 50 % зерен имеют размер менее 10 мкм. Насыпная плотность исследуемого отхода составляет 807 кг/м³, истинная плотность 1980 кг/м³.

Технологическая схема получения гранулята состоит из следующих технологических операций: приготовление стекольной шихты, ее термическая обработка и измельчение. Ввиду использования тонкодисперсного сырья из операций дополнительной обработки материалов остается только просеивание через

сито. Двухстадийная технология, позволяет поэтапно оптимизировать структуру и свойства материала. На первом этапе решается задача синтеза гранулята с заданными характеристиками, управлять которыми можно за счет рецептурных и технологических факторов. На втором этапе осуществляется управление основными показателями макроструктуры материала.

При выборе химического состава стекла для получения низкотемпературного гранулята учитывались следующие факторы. Первое условие в составе должно быть достаточное количество стеклообразователей (60 – 75 масс. %) и оксидов щелочных металлов (13 – 22 масс. %). Второе условие количество расплава, образующегося при температуре до 900 °С, должно составлять более 70 %, что установлено по ранее полученным данным. Низкотемпературный синтез фритты осуществляется при температурах не менее 0,8 от температуры ликвидуса, не превышая 900 °С. При таких температурах во фритте сохраняется кристаллическая фаза, количество которой не должно превышать 25 %. Третье условие – содержание активного окисляющего компонента SO₃, необходимого для протекания реакций вспенивания, не менее 0,15 %. Важным условием выбора является низкая кристаллизационная способность стекла, так как неуправляемая кристаллизация негативно сказывается на качестве готового пеностекла.

Предварительные теоретические расчеты показали, что состав шихты, состоящей из 80 % отходов и 20% кальцинированной соды, обеспечивает необходимое количество расплава (более 70 %), при температурах до 900 °С. Данный состав отвечает требованиям по вязкости расплава, значение которой находится в пределах 10²-10⁷ Па·с, при температуре вспенивания 800 – 900 °С. По данным ДТА установлено, что термообработка исследуемой шихты, при температурах до 900 °С обеспечивает полное завершение процессов силикатообразования, что является необходимым условием для стеклообразования. Для подтверждения проведен количественный рентгенофазовый анализ стеклогранулята, полученного при температурах 800, 850, 900 °С. Согласно полученным результатам на всех рентгенограммах наблюдается гало характерное для аморфной фазы, что указывает на присутствие стеклофазы, и максимумы отражения, отвечающие за кристаллическую фазу. Установлено, что синтезированный продукт состоит из аморфной фазы и кристаллической фазы представленной остаточным кварцем (d=3,342 нм; 2Θ = 26,7°) и альбитом (d=3,18 нм; 2Θ = 28,0°). Увеличение температуры обработки шихты с 800 до 900 °С приводит к увеличению количества стеклофазы с 75 до 85 %.

На основе синтезированного гранулята приготовлена пенообразующая смесь, для этого проведена операция перемешивания тонкоизмельченного гранулята с 0,5 % сажи, с последующим уплотнением на тарельчатом грануляторе, при использовании в качестве связки 25 % раствора жидкого стекла. Полученные гранулы вспенивали при различных температурных режимах, изменяя максимальную температуру и время выдержки. Установлено, что при низких температурах вспенивания (800 °С) гранулированный материал соответствует тяжелому керамзиту, в отличие от которого, материал имеет очень низкое водопоглощение (менее 1 %). При высоких температурах вспенивания (900 °С) материал соответствует легкому керамзиту (менее 400 кг/м³), но при этом образцы имеют неравномерную пористую структуру, что снижает их прочность. Сравнительная характеристика образцов, полученных при 850 °С, указывает на то, что наиболее прочным является материал, полученный при выдержке 10 минут. В данном случае материал имеет большую, чем у традиционного пеностекла прочность и его можно рекомендовать для использования в качестве конструктивно-теплоизоляционного (табл. 2). По значению коэффициента прочности, представляющего собой отношение прочности к плотности, пористый стеклокристаллический материал превосходит пеностекло и керамзит. Зависимость прочности от плотности для материалов является линейной и показывает, что при плотности от 250 до 400 кг/м³ материал более прочный, чем керамзит, но имеет меньшее водопоглощение. При относительно низкой плотности до 250 кг/м³ материал превосходит по прочности пеностекло.

Таблица 2

Основные физико-механические свойства материала, полученного из стеклогранулята

режим вспенивания		предел прочности на сжатие, МПа	плотность, кг/м ³		коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	водопоглощение, %
температура, °С	выдержка, мин		средняя	насыпная		
800	10	6,6	650	398	0,123	0,2
800	15	4,5	500	294	0,091	0,2
850	5	3,5	380	224	0,087	0,7
850	10	3,0	350	206	0,085	0,8
850	15	2,8	330	194	0,083	0,9
900	5	2,2	299	176	0,080	0,9
900	10	1,7	250	147	0,070	0,9

Предлагаемая технология позволяет расширить географию размещения возможных предприятий по производству пеностекла, так как осуществляется с применением типового для строительных материалов оборудования, без организации технологически сложного и энергозатратного процесса стекловарения. По основным свойствам материал удовлетворяет требованиям, предъявляемым к эффективным пористым заполнителям. Технология получения пеностекла по способу низкотемпературного синтеза стеклогранулята, без полного плавления шихты на основе отхода, является ресурсосберегающим и энергоэффективным решением.