

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

На правах рукописи



КАНАЕВ АНДРЕЙ ЮРЬВИЧ

**ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ТАРНОГО
СТЕКЛОБОЯ И ОТСЕВОВ ЖЕЛЕЗОКСИДНОЙ РУДЫ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**

05.23.05 – строительные материалы и изделия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Научный руководитель: д.т.н., профессор

Христофорова И.А.



Владимир - 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПЕРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ПЕНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ	9
1.1. Анализ современного состояния производства неорганических вспененных теплоизоляционных материалов.....	9
1.2. Влияние технологических и композиционных параметров при получении пеностекольных материалов	18
1.3. Использование промышленных отходов при производстве пеноматериалов.....	28
1.4. Теоритические положения по формированию закрытопористых структур пеноматериалов.....	34
1.5. Обоснование направлений исследований.....	37
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОЦЕНКИ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУЧАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ	40
2.1. Исходные вещества и материалы.....	40
2.2. Методика приготовления композиции и переработка ее в изделие.....	43
2.3. Методы оценки характеристик исходных материалов и готового изделия.....	45
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ НА СВОЙСТВА ПЕНОМАТЕРИАЛА	53
3.1. Влияние температуры, времени вспенивания и концентрации вспенивающего агента на свойства пеноматериала.....	53
3.2. Влияние композиционных и технологических параметров на свойства пеноматериала при введении алюмотермического шлака.....	61
3.3. Исследование влияния аэросила на свойства готовых изделий и технологический режим получения.....	70

3.4. Модификация композиции отсевами железоксидной руды металлургического производства и исследование их влияния на свойства теплоизоляционного материала.....	77
3.5. Выводы.....	83
ГЛАВА 4. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОСТАВА, РЕКОМЕНДУЕМОГО К ВНЕДРЕНИЮ В ПРОИЗВОДСТВО.....	86
4.1. Исходные данные для проведения активного эксперимента системы «композиционные и технологические параметры-свойства получаемого материала»	86
4.2. Расчет уравнений регрессии взаимосвязи свойств материала и факторов варьирования.....	91
4.3. Оценка результатов эксперимента.....	104
4.4. Выводы.....	131
ГЛАВА 5. ОПЫТ ВНЕДРЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ РАЗРАБОТАННОГО ПЕНОМАТЕРИАЛА.....	133
5.1. Современное состояние отечественного и международного рынка пеностекла и его применение.....	133
5.2. Опыт внедрения результатов исследований в производство неорганических теплоизоляционных материалов.....	139
5.3. Техничко-экономические показатели разработанных материалов.....	142
5.4. Выводы.....	146
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	147
ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	149
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	150
ПРИЛОЖЕНИЯ	165

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Анализ свойств имеющихся теплоизоляционных материалов показывает, что самым лучшим является совмещение в одном материале структуры с закрытыми порами, характерной пенопластам, а также температурной и химической устойчивости, свойственной силикатным материалам, получаемым из расплава.

К такому материалу, который является эффективным строительно-теплоизоляционным материалом, как для заполнения внутренних, так и наружных стен малоэтажных и, особенно, высотных сооружений, можно причислить пеностекло, которое представляет собой твердую стеклянную пену с мелкоячеистой внутренней структурой. Но существенным недостатком пеностекла является относительно высокая стоимость, а также большое количество отходов, образующихся в технологии производства. Данные обстоятельства не позволяют ему конкурировать с аналогичными теплоизоляционными материалами, используемыми в строительстве.

В связи с этим актуальными являются исследования по разработке составов и технологии получения пеностекла с высокими теплофизическими свойствами на основе «бытового» стеклобоя без использования специально сваренных стекол. В свою очередь применение различных отходов промышленности позволяет получать материал с высокими теплоизоляционными и физико-механическими свойствами и снизить экологическую нагрузку на окружающую среду.

Степень разработанности темы исследования

Существующие в настоящее время технологии получения пеностекла не имеют каких-либо заметных различий. По-видимому, с их помощью можно создавать эффективный неорганический теплоизоляционный материал, уникальный по соотношению прочности и плотности, полностью негорючий, влаго-, паронепроницаемый и химически инертный, как стекло. Однако для уменьшения его стоимости нужно снизить энергоемкость производства. Одним из способов существенного сокращения потребления энергоресурсов можно считать

уход от традиционной стадии технологического процесса – изготовления специально сваренного стекла.

Цели и задачи исследования

Цель исследования – разработка составов и технологических параметров изготовления пеноматериала на основе тарного стеклобоя с использованием различных добавок и отходов промышленного производства, которые позволят получить материал с кажущейся плотностью не более 250 кг/м^3 , коэффициентом теплопроводности менее $0,11 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, водопоглощением не более 7% , прочностью при сжатии более $0,6 \text{ МПа}$ при температуре вспенивания ниже 900°C .

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

- исследование возможности замены специально сваренного стекла на бой тарного стекла для устранения операций двойного передела;
- изучение механизмов влияния добавок и температурно-временных параметров на теплофизические свойства (плотность, водопоглощение, коэффициент теплопроводности) пеноматериала на основе тарного стеклобоя;
- исследование совместного влияния модифицирующей добавки, концентрации порообразователя и температуры вспенивания на свойства пеноматериала (плотность, водопоглощение, коэффициент теплопроводности, предел прочности при сжатии) путем проведения активного эксперимента;
- определение экономической эффективности внедрения рекомендованного состава и температурного режима получения теплоизоляционного материала.

Научная новизна работы:

1. Установлена возможность создания пеноматериала с высокими воспроизводимыми тепло- и физико-механическими характеристиками без двойного передела, связанного со специальной варкой стекла, с применением в качестве основного сырья боя тарного стекла и добавок техногенной природы (аэросила, алюмотермического шлака, отсевов железоксидной руды металлургического производства).

2. Установлено, что введение в шихту алюмотермического шлака приводит к закрытию пор и к существенному увеличению прочности пеноматериала за счет

упрочнения мембранных перегородок из-за отсутствия в них пор диаметром более $1 \cdot 10^{-6}$ м.

3. Выявлено, что введение в шихту аэросила приводит к формированию закрытых пор сферической формы, как в объеме, так и в мембранных перегородках, что существенно улучшает теплоизоляционные характеристики (для плотности 175 кг/м^3 $\lambda=0,076 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$) при снижении прочности на сжатие до $0,5 \text{ МПа}$.

4. Показано, что применение в качестве добавки отсевов железоксидной руды металлургического производства позволяет снизить температуру вспенивания шихты до 850°C (свойства материала находятся в пределах: плотность $272\text{-}173 \text{ кг/м}^3$, прочность при сжатии $4,0\text{-}1,0 \text{ МПа}$, коэффициент теплопроводности $0,102\text{-}0,074 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$). По фазовой диаграмме системы « $\text{SiO}_2\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$ » температура начала перехода системы в вязкотекучее состояние составляет 1192°C (литературные данные).

5. Установлено, что введение в шихту на основе тарного стеклобоя алюмотермического шлака, аэросила и отсевов руды металлургического производства приводит к появлению микропор в тяжах и межпоровых перегородках. Установлено, что введение добавок позволяет влиять на макро- (в объеме) и на микроструктуру (в тяжах и межпоровых перегородках).

6. Установлено, что увеличение графита от $0,4$ до $1,0$ масс.ч в системе содержащей отсевы железоксидной руды приводит к снижению водопоглощения, что можно объяснить восстановлением части оксида железа в металлическое железо и возникновению горячих точек формирования закрытопористой микроструктуры, тогда как в других исследованных системах наблюдается эффект увеличения водопоглощения с увеличением содержания графита.

7. Определено влияние температурного режима получения на свойства получаемого пеноматериала при введении различных добавок.

8. Методами математического планирования эксперимента определена взаимосвязь свойств получаемых изделий с температурным режимом получения и составом исходной шихты.

Теоретическая и практическая значимость работы

Значимость работы состоит в теоретическом обосновании и последующей практической разработке состава и технологии получения строительного теплоизоляционного материала на основе боя тарного стекла и промышленных отходов.

В ходе работы определены основные технологические режимы, обеспечивающие создание изделий с высокими тепло- и физико-механическими показателями. Установлено, что при замене специально сваренного стекла на бой тарного стекла и с введением в шихту 2,5 - 7,5 масс.ч. отсевов железоксидной руды металлургического производства температура вспенивания смеси уменьшается от 900 °С до 850 °С. Это ведет к снижению себестоимости и позволяет получать пеноматериал плотностью 114-200 кг/м³, коэффициентом теплопроводности 0,058-0,093 Вт/(м·К), прочностью при сжатии 2,2–0,6 МПа.

Использование в составе исходной шихты промышленных отходов помимо прочего решает проблему по их утилизации, что благотворно влияет на экологическую нагрузку окружающей среды, так как сокращается число отвалов.

Методология и методы исследования

Методология исследования основана на анализе научно-технических результатов известных работ по теме диссертации, а также на проведении эксперимента. При проведении экспериментальной части исследования для получения образцов материала и нахождения их физико-механических характеристик применялись стандартные методы и методики (ГОСТы). Обработка экспериментальных данных осуществлялась математико-статистическими методами.

Положения, выносимые на защиту:

1) технологические режимы и составы для получения высокоэффективного теплоизоляционного материала на основе тарного стеклобоя и промышленных отходов;

2) результаты математического моделирования совместного влияния компонентов в системе «отсевы железоксидной руды металлургического

производства - порообразователь – температура» на свойства получаемого теплоизоляционного материала;

3) рекомендации для качественного проектирования и внедрения результатов разработки в промышленное производство.

Степень достоверности и апробация результатов

Степень достоверности подтверждается достаточным количеством опытных образцов, оценкой ошибки эксперимента, математической обработкой результатов эксперимента.

Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-технических конференциях регионального, всероссийского и международного уровней: XII Всеукраїнська студентська наукова конференція: Актуальні проблеми природничих та гуманітарних наук у дослідженнях студентської молоді «Родзинка-2010» (Черкаси, 2010); Международная научно-техническая конференция «Строительная наука 2010» (Владимир, 2010); XI Международная научно-практическая конференция «Наука и современность - 2011» (Новосибирск, 2011); Научно-практическая конференция в рамках Дней науки студентов и аспирантов Владимирского государственного университета имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых (Владимир, 2012, 2013).

ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ПЕМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ

1.1. Анализ современного состояния производства неорганических вспененных теплоизоляционных материалов

Теплоизоляционными строительными материалами являются материалы, которые обладают способностью уменьшать потери тепла в окружающую среду при возведении промышленных и жилых зданий, а также трубопроводов и тепловых агрегатов. Эти материалы имеют в основном пористое строение и, как следствие, малую плотность, не превышающую 600 кг/м^3 , и теплопроводность менее $0,18 \text{ Вт/(м}\cdot\text{°C)}$ [36].

По ГОСТ 16381-92 [43] теплоизоляционные изделия и материалы должны соответствовать нижеприведенным критериям:

- иметь коэффициент теплопроводности при 25°C менее $0,175 \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$;
- обладать объемной массой (плотностью) менее 500 кг/м^3 ;
- иметь постоянные физико-механическими и теплоизоляционные свойства;
- не выделять токсичных веществ и пыли в количествах, превышающих ПДК.

Коэффициент теплопроводности является основным показателем, по которому оценивается качество теплоизоляционного материала. Но его нахождение очень трудоёмкий процесс, требующий использования специализированного оборудования. Из-за этого на практике в качестве такого показателя (марки) теплоизоляционного материала, применяют величину его плотности (объемной массы) в сухом состоянии, выраженную в кг/м^3 , которая достаточно точно характеризует теплопроводность теплоизоляционных материалов. Теплоизоляционных материалов подразделяют на девятнадцать марок (от 15 до 700). В процессе эксплуатации теплоизоляционные материалы необходимо защищать от проникновения в них влаги, так как их теплопроводность при поглощении воды возрастает до нескольких раз [14, 17, 120].

Ведущую роль в общем балансе теплоизоляции играют минеральные или неорганические материалы.

Основными неорганическими теплоизоляционными материалами являются керамзит, вспученные перлит и вермикулит, ячеистые бетоны, пеностекло, а также изделия на их основе.

Керамзит, керамзитовый песок. Керамзит является легким пористым материалом с ячеистым строением, выпускаемым в виде гравия или щебня, который изготавливается путем обжига легкоплавких глинистых пород, которые при быстром нагреве их до температуры 1050–1300°C способны увеличиваться (всучиваться) в течение 25–45 мин в несколько раз.

Качество керамзитового гравия или керамзита в основном определяется размером его гранул, их плотностью и прочностью. Керамзитовый гравий или керамзит делится, в зависимости от размера гранул, на следующие фракции: 40 – 20, 20 – 10 и 10 – 5 мм, гранулы менее 5 мм составляют уже керамзитовый песок. По плотности (в кг/м³) керамзит подразделяют на марки от 150 до 800. Величина его водопоглощения составляет 8–20 %, морозостойкость при этом достигает более 25 циклов. Керамзитовый гравий используют в качестве ячеистого наполнителя в легких бетонах, а также теплоизоляционного материала различного вида засыпок.

Зерна керамзита обладают почти шарообразной формой и имеют ячеистую структуру. Цвет керамзита обычно темно-бурый, а в изломе почти черный. Его производят обжигом легкоплавких глин, способных вспучиваться, во вращающихся печах. Полученный таким образом керамзитовый материал имеет размер гранул от 5 до 40 мм, является морозоустойчивым, огнестойким, не впитывающим воду и не содержит вредных для бетонов примесей. Поэтому очень часто керамзитовый гравий применяют в виде заполнителя при изготовлении легковесных конструкций.

Керамзитовый щебень также является заполнителем для легких бетонов с гранулами различной формы, но в основном угловатой, с размерами зерен от 5 до 40 мм, которые получают при дроблении больших кусков вспученного керамзита.

Керамзитовый песок, в качестве наполнителя легких бетонов и растворов, с диаметром зерен от 0,14 до 5 мм получают обжигом мелкой глинистой фракции во вращающихся и шахтных печах, а также измельчением более крупных гранул керамзита.

На большинстве предприятий керамзитовый песок изготавливают измельчением керамзитового гравия на валковых мельницах. Себестоимость такого измельченного керамзитового песка большая не только из-за дополнительных расходов на сам процесс дробления, но в основном еще и потому, что объем готового песка существенно меньше изначального объема гравия, поступающего в мельницу на дробление. Это объясняется тем, что его насыпная плотность в процессе измельчения увеличивается почти в два раза.

В качестве сырья при производстве керамзита используются в основном глинистые осадочные горные породы. Но также применяются и камнеподобные породы, например, аргиллиты, глинистые сланцы, которые относятся к метаморфическим [62, 85].

В производстве керамзита самыми пригодными считаются гидрослюдистые и монтмориллонитовые глины, которые содержат менее 30% кварца. Суммарное количество SiO_2 должно быть в пределах 70%, Al_2O_3 – более 12% (наиболее оптимально на уровне 120%), $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ – менее 10%, содержание же органических включений – 1-2%.

Ячеистые бетоны – камнеподобный ячеистый материал с равномерно распределенными порами диаметром от 1 до 2 мм, который образуется при затвердевании предварительно вспученной с помощью газообразователя массы, содержащей вяжущие вещества, кремнеземистые компоненты и воду.

В зависимости от типа вяжущего ячеистые бетоны бывают на цементной или силикатной основе. По способу создания пористой внутренней структуры их делят на пено- и газобетоны. В первых поровую структуру получают пенообразованием за счет введения пенообразователей, например, смолосапонинового и клееканифольного составов. Во вторых пористость создается введением

специальных газообразователей, чаще всего используя для этого алюминиевую пудру [21, 41, 42, 65].

К основным недостаткам ячеистых бетонов следует отнести, высокое водопоглощение которое приводит к низкой влаго- и морозостойкости.

Вспученный перлит – это теплоизоляционный материал, полученный при измельчении и термической обработки кислой вулканической породы – перлита. В зависимости от степени предварительного измельчения, вспученный перлит представляет собой не обладающий запахом песок или щебень от белоснежного до серо-белого цвета.

В исходной породе перлита вода находится свободном (поверхность материала) и связанном виде. Содержание именно связанной, или по другому конституционной, воды позволяет перлиту вспучиваться в процессе термообработки. При этом вода снижает температуру размягчения исходного материала и обладает расширяющим действием по отношению к породе, находящейся в расплавленном состоянии.

Вспучивание перлита производится по методу термического удара при 850-1150° С. Перлит в ходе обжига при максимальных температурах находится в пиропластическом состоянии. Выделение таких газов как H₂O, H₂, N₂, CO₂, CO носит взрывной характер, благодаря чему порода вспенивается с образованием вспученный перлит с большой вязкостью. Основную роль в процессе вспучивания играют пары воды, остальные газы имеют второстепенное значение. Связанная вода при испарении создает множество мельчайших пузырьков в размягченной массе. Вспученный перлит увеличивается в объеме от 4 до 20 раз, по сравнению с исходной породой, и имеет вид шарообразных гранул пористостью до 70-90%.

Вспучивание перлита может осуществляется при одно- или двустадийном обжиге, что зависит от количества воды, находящейся в природном сырье. Однократный обжиг осуществляется при температурах от 900 до 1100 °С, если влажность сырья не превышает 3,5%. Для более влажного сырья целесообразно проводить предварительный обжиг при температурах 300-450 °С, при котором удаляется избыток влаги.

На сегодняшний день существует несколько видов перлита, которые различаются размером, насыпной плотностью и прочностью фракций: строительный перлит (диаметр зерен 0,16-2,50 мм), агроперлит (1-5 мм) и фильтроперлит (0,10-0,20 мм). При уменьшении размера зерен фракции, как правило, насыпная плотность и прочность такого материала увеличивается.

Насыпная плотность перлитового песка обычно составляет 75-200 кг/м³, а щебня до 500 кг/м³.

Вспученный перлит имеет высокую пористость порядка 70...85 % и на 99...100 % состоит из стекла. Коэффициент теплопроводности перлита составляет 0,084 – 0,025 Вт/(м·К) [53, 57, 115].

Вспученный вермикулит и его изделия. Технология его получения основана на ускоренном обжиге до вспучивания вермикулита – горной породы из группы гидрослюд. При температуре около 1000 °С вермикулит активно испаряет связанную воду и происходит быстрое вспучивание породы. Первоначальный объем материала увеличивается в 20 и более раз из-за того, что водяной пар расклинивает пластинки слюды строго в нормальном направлении относительно их плоскостям спайности.

Технология получения вермикулита вспученного включает следующие операции: измельчение породы вермикулита и рассев ее на фракции, сушка от избытка влаги, термообработка (обжиг) фракций в шахтных или вращающихся печах, охлаждение вспученного материала. Обожженный вермикулит представляет собой пористую структуру в виде чешуек золотисто-желтого цвета размером от 5 до 15 мм, плотность которой составляет от 8 до 400 кг/м³ в зависимости от размера зерен. Вспученный вермикулит при 1100 °С начинает разрушаться, а при 1300 °С уже плавится.

Вспученный вермикулит обладает водопоглощением более 300% по массе. Его используют для теплоизоляционной засыпки при температурах эксплуатации не более 900 °С. Кроме того он применяется при изготовлении теплоизоляционных изделий, при заполнении легких бетонов, а также в приготовлении

теплоизоляционных, звукопоглощающих, штукатурных огнезащитных растворов [6, 133, 134, 144].

Основными свойствами вермикулита, за которые он получил столь широкое применение в строительстве являются:

1. Высокое звукопоглощение;
2. Сохранение малого веса при больших объемах;
3. Огнеупорность;
4. Низкая теплопроводность (0,04 – 0,062 Вт/(м·К));
5. Не подвержен гниению;
6. Вермикулит является экологически чистым материалом.
7. Высокая влагоемкость – 100 г вермикулита способны впитать 400-530 мл воды.

Пеностекло – ячеистый теплоизоляционный материал. Сырьем для получения изделий из пеностекла (плит, блоков) является смесь мелкого помола стеклянного боя с газообразователем. Шихту засыпают в формы и вспенивают в печи при температуре около 900°C. В ходе этого процесса осуществляется расплавление частиц стекла и выделение газа при разложении газообразователя. Образующиеся газы вспенивают стекломассу, которая при снижении температуры затвердевает в прочный материал с ячеистой структурой [48, 60, 142].

Пеностекло обладает набором уникальных свойств, которые отделяют его от большинства других теплоизоляционных материалов. Так, например, пеностекло обладает пористостью до 95 %, плотностью от 100 до 550 кг/м³, размером пор от 0,1 до 3 мм, теплопроводностью от 0,04 до 0,11 Вт/(м·°С), прочностью на сжатие до 6 МПа. Кроме этого, пеностекло – это несгораемый, водо- и морозостойкий материал с хорошим коэффициентом звукопоглощения, который отлично поддается обработке инструментом и обладает хорошими адгезионными свойствами к любому связующему [15, 86].

Пеностекло изготавливают в виде прямоугольных плит различных размеров, которые затем успешно применяются в строительстве для утепления перекрытий,

стен, полов, фундаментов, кровель и др. Также возможно получить изделия из пеностекла цилиндрической, шарообразной, конической и любой другой формы, а также в виде сегментов, идущие на изоляцию тепловых сетей и агрегатов с рабочей температурой контакта не более 300 °С. Обладая хорошим коэффициентом звукопоглощения, пеностекло можно использовать как отделочный материал для кинотеатров, концертных сооружений или любых других аудиториях, где это необходимо [49,50].

Существует несколько способов придания пеностеклу ячеистой структуры [48]:

1) *Холодный способ*. Он основан на изготовлении пеностекольной массы, содержащей размолотое стекло и пенообразователь, которое осуществляется при обычной комнатной температуре. Затем при нагревании происходит фиксация структуры частиц стекла.

2) *Порошковый способ*. Готовится смесь порошков из молотого стекла и газообразователя, которая затем вспенивается при высокой температуре.

3) *Вакуумный способ*. Для вспенивания размягченного стекла используется вакуум.

4) *Способ пены*. В изначальную стекольную шихту вводят вещества, которые при варке способны образовывать большое количество пены, которая и придает ячеистую структуру, фиксирующуюся при охлаждении.

Порошковый способ на сегодняшний день получил наибольшее распространение. Он позволяет контролировать и регулировать физико-механические характеристики пеностекла в широком интервале, что легко достигается даже при незначительном варьировании температурного режима получения, химического состава стекла и вида газообразователя. По этому способу промышленностью налажен выпуск несколько видов пеностекла, которые используются, в зависимости от области своего применения, для: тепло- и звукоизоляции в строительстве, фильтрации, отделки и монтажа зданий, изоляции агрегатов, где необходима повышенная температуростойчивость [129].

Суть порошкового способа состоит в том, что металлические формы, заполненные смесью (шихтой) из тонкомолотого стекла и газообразователя (0,5-3% по массе), нагревают до температуры, при которой происходит вспенивание, а затем медленно охлаждают. При температурах выше 600°C начинается размягчение и слияние частиц стекла. Последующее увеличение температуры понижает вязкость стекла и увеличивает объем выделяющихся газов при разложении газообразователя, что в свою очередь ведет к значительному увеличению объема вспениваемой массы. При достижении требуемой степени вспенивания температуру понижают, тем самым предотвращая дальнейшее газообразование и фиксируя полученную структуру пеностекла из-за быстрого увеличения вязкости массы.

Существует несколько факторов, влияющих на способность размягченного стекла вспениваться и на характер образующейся при это внутренней пористой структуры:

1) Физико-химические факторы. К ним относятся вязкость и поверхностное натяжение расплава, химический состав стекла, давление газовой фазы, вид и количество газообразователя.

2) Технологические факторы. К ним можно отнести температуру и время вспенивания, скорость подъема температуры, степень измельчения шихты [74, 75].

Самыми важными из указанных характеристик, которые определяют способность получения пены из стеклянного расплава, являются вязкость и поверхностное натяжение. Малое поверхностное натяжение способствует образованию тонких пленок, а вязкость не дает им рваться. Высокое поверхностное натяжение в свою очередь делает крайне затруднительным создание пены. Поэтому очень важно, чтобы расплав обладал широким температурным интервалом рабочей вязкости, то есть стекло должно быть «длинным».

Для этого химический состав применяемого стекла должен удовлетворять следующим основным технологическим свойствам [128]:

– стекло должно размягчаться при достаточно низкой температуре, а вязкость не должна быстро снижаться с увеличением температуры;

– применение стекла должно быть целесообразно с экономической точки зрения, что определяется его малой стоимостью, а также распространенностью сырьевых ресурсов;

– при нагревании стекло в шихте не должно во время всего процесса вспенивания.

Тип газообразователя, его количество и температура разложения непосредственно влияют на давление газов (может достигать 1,1 Мпа) во время вспенивания [127].

При концентрации газообразователя выше 5 % в массе происходит повышенное газовыделение, которое приводит к появлению больших пор, что не всегда необходимо, и уменьшению средней плотности. Подобный результат возникает при повышении температуры выше оптимальной из-за того, что рвутся стенки пор, вязкость которых при этом заметно понижается, и они соединяются, образуя новые поры с большим диаметром. При высокой температуре вспенивание идет быстрее и плотность материала становится меньше. Степень дисперсности стекла в шихте прямо пропорционально влияет на качество расплава, скорость объединения частиц стекла и поровую структуру готового пеностекла. Тонина помола стекла регулируется при помощи ситового анализа, при котором необходимо, чтобы вся шихта полностью проходила через сито с 6400 отверстий на 1 см², а остаток на более мелком сите (10000 отв./см²) составлял бы не более 10 %.

Выбор газообразователя, температуры вспенивания, развитости и вида поровой структуры пеностекла, вязкости стекла и поверхностного натяжения расплава, а также от требуемой окраски. Классическая технология производства пеностекла состоит из следующих основных операций: варка стекла требуемого состава; выработка стеклогранулята; составление шихты для вспенивания; вспенивание и отжиг заготовки; обрезка излишков, упаковка. При использовании стеклянного боя схема производства будет отличаться лишь отсутствием первых двух операций [119, 121, 144].

Стекло обычно вырабатывают в ваннных стекловаренных печах непрерывного действия. Стеклогранулят получают при быстром охлаждении стекломассы, вытекающей в виде струй из печи, которую поливают водой в таком количестве, чтобы исключить ее кристаллизацию. На следующем этапе стеклогранулят или стеклобой, а также кусковой газообразователь подвергаются разделному дроблению до размера зерен не более 3 мм. Далее осуществляется их совместный помол в шаровой мельнице до достижения удельной поверхности порошка в 500–700 м²/кг. Вспенивается и отжиг проводят в жаропрочных металлических формах в одну-две стадии или в туннельной печи по непрерывному режиму.

1.2. Влияние технологических и композиционных параметров при получении пеностекельных материалов

Основу любой шихты в производстве пеностекла составляет сырьевая смесь, состоящая из молотого стекла (стеклянного боя) и газообразователя.

Известна пеностекельная сырьевая смесь, состоящая из молотого стеклобоя и газообразователя, которая также содержит молотый кварцевый песок, при следующем количестве ингредиентов (в мас.%): стекло молотое 84-94, газообразователь 1-3, песок кварцевый 5-13.

Для получения пеностекла может быть использовано любое силикатное стекло (стеклобой), например, следующих видов:

- стекло тарное характеризуется следующим химическим составом, мас.%:
SiO₂ 73,0, Al₂O₃+Fe₂O₃ 3,0-3,5, CaO+MgO 10,0, K₂O+Na₂O 14,5;

- стекло листовое характеризуется следующим химическим составом, мас.%:
SiO₂ 71,7-72,4, Al₂O₃+Fe₂O₃ 2,0-2,4, CaO 6,4-6,8, MgO 3,9-4,3, K₂O+Na₂O 14,5-14,9;

- стекло архитектурно-строительное характеризуется следующим химическим составом, мас.%: SiO₂ 72,5-74,5, Al₂O₃ 0,8-1,0, CaO 6,0-6,3, MgO 3,3-3,4, Na₂O 15,4-16,0, SO₃ 0,4-0,5

В составе сырьевой смеси для изготовления пеностекла может быть использован любой газообразователь (мел, известняк, мрамор, антрацит, кокс и др.) [107, 109, 110].

Имеются разработки, которые относятся к вспенивающимся композициям на основе магматических алюмосиликатных пород, предназначенным для производства пеносиликатного теплоизоляционного материала - аналога пеностекла [67, 122]. Оно может использоваться для производства легких пеносиликатных материалов, применяемых как самостоятельные строительные материалы в несущих элементах зданий с теплоизолирующими и звукоизолирующими свойствами, как теплоизолирующий материал, а также в качестве легкого заполнителя бетона.

Пеносиликатный материал, выпускаемый как в виде блоков, так и в виде гранул, получается при вспенивании шихты тонкого помола, состоящей из специально сваренного стекла или природных алюмосиликатов с различными добавками и газообразователя.

Имеются следующие недостатки составов пеностекольных материалов (как для гранулята, так и для блоков) на основе тонкомолотого специального сваренного стекла или бытового стеклянного боя [51, 58, 59]:

- высокие затраты энергии на специальную варку стекла, которую проводят при температурах 1400-1450°C;
- если в качестве основного сырья используются техногенные и бытовые отходы стекла, то выпуск пеностекла будет напрямую зависеть от их количества, а это, в случае их нехватки, будет отрицательно влиять на производство;
- существенные затраты энергии на вспенивания шихты при температурах не менее 850 °С, так как в основном применяются углеродные газообразователи;
- невозможность производства одновременно блочного и гранулированного пеностекла из шихты одного состава.

Для изготовления пеносиликатных теплоизоляционных блоков известны шихты на основе алюмосиликатных горных пород, когда не требуется их первоначальное плавление в стекло, и в их состав входят: бой тарного стекла – 45-

55 мас.%, нефелиновый сиенит – 5-15 мас.%, гидроксид натрия - 7-9 мас.%, вулканическое стекло - остальное [94]. Как видно, в составе заявленной композиции нет специального вспенивающего вещества, а вспенивающим газом являются пары воды, которые образуются при высокой температуре при разрушении группировок Si-OH. Эти группы образуются при механоактивации природных алюмосиликатных пород в мельницах.

При производстве пеностекла в виде блоков выявляются следующие недостатки представленного состава [106]:

- высокие затраты энергии на механоактивацию твердых компонентов шихты после их тонкого измельчения. Механоактивация необходима для формирования силоксановых группировок Si-OH, за счет которых осуществляется высокотемпературное выделение паров воды и вспенивание шихты;

- невысокое содержание в составе шихты магматической алюмосиликатной породы - нефелинового сиенита, составляющее 5-15 мас.%;

- в качестве вулканического стекла предусматривается использование перлитов, которые в России представлены преимущественно одним Мухор-Талинским месторождением в Республике Бурятия, а Европейская часть России не имеет перлитовых месторождений;

- высокое содержание боя тарного стекла в составе шихты - 43-55 мас.%;

- использование в качестве плавня только гидроксида натрия (NaOH), который является экологически небезопасным веществом;

- по известному составу шихты предусматривается изготовление только блочного пеноматериала.

Развитие индустриальных процессов в настоящее время требует комплексного подхода для создания производств строительных материалов. При этом сырье должно быть широко распространенным, а технологии обеспечивать изготовление широкого ассортимента изделий [10]. К широко распространенным алюмосиликатным породам относятся магматические породы. По содержанию SiO₂ магматические породы подразделяются на ультраосновные (SiO₂ - 40%), основные (SiO₂ 40-55%), средние (SiO₂ 55-65%), кислые (SiO₂ 65-75%) и другие

типы магматических пород. Температура естественного плавления магматических пород с содержанием SiO_2 40-75 мас.% находится в области 1100-1250°C, что близко к температуре плавления вспучивающихся глин, применяемых для производства керамзита.

Магматические породы широко используются для получения щебня. После отсева дробленной породы для получения продуктивного строительного щебня отсева (мелкая фракция менее 5 мм) на многих карьерах практически не используются и остаются на территории карьера в виде насыпей, что создает техногенную неблагоприятную экологическую нагрузку на территории карьера. Так как химический состав отсевов аналогичен химическому составу основной породы, в производстве пеносиликатных пеноматериалов наравне с основной породой могут использоваться отсева от дробления [106].

В отличие от вспучивающихся глин магматические породы не содержат в своем составе соединений, способных образовывать высокотемпературную газовую фазу в области температуры плавления породы, поэтому газообразующие вещества необходимо специально вводить в состав сырьевой смеси. Обычные углеродистые газообразователи, такие как кокс, угли, графит, которые традиционно используются для изготовления пеносиликатных материалов типа пеностекла, не могут применяться для изготовления аналогичных пеносиликатных материалов из магматических пород.

Магматические породы характеризуются высокой температурой плавления (выше 1100°C), поэтому углеродистые газообразователи выгорают с поверхности.

Единственным углеродсодержащим газообразователем, не выгорающим до температуры плавления магматических пород, является карбид кремния (SiC) или материалы, его содержащие. Это ограничивало возможность использования магматического алюмосиликатного сырья для производства пористых конструкционных и теплоизоляционных материалов.

Наиболее близким аналогом предлагаемой сырьевой смеси и способом изготовления из нее пеносиликатных материалов является сырьевая смесь для изготовления пористого заполнителя, включающая отсева от дробления диоритов

и газообразователь, в качестве которого используется карбид кремния, при следующем соотношении компонентов, мас. %: отсеvy от дробления диоритов - 99,5-99,8; газообразователь - 0,2-0,5, и способ изготовления из нее пористого силикатного материала, включающий измельчение отсеvов от дробления диоритов до прохождения через сито 008 не более 5 мас. %, смешивание с газообразователем - карбидом кремния, увлажнение смеси порошков до влажности массы 16-17%, приготовление сырцовых гранул из влажной массы пластическим способом формования, сушку сырцовых гранул при 100°C в течение 30 мин и вспенивание гранул посредством обжига при температуре 1156-1190°C в течение 10 мин [106].

Пеносиликат как и пеностекло, как теплоизоляционный материал, известен достаточно давно. Пеносиликат является неорганическим силикатным аморфным материалом, содержащим в своем объеме значительные количества газовой фазы.

Существует метод получения гранулированного пеностекла с применением жидкого стекла – стеклопора [108]. Шихта для производства такого пеностекла включает в себя: жидкое стекло – 93-95 мас. %, наполнитель (зола ТЭС) – 5-7 мас. %, гидрофобизирующую добавку (кремнийорганическую жидкость ГКЖ-10) – 0,5-1 мас. %. Гомогенная шихта, заданного состава, подается в виде капель в раствор CaCl_2 с температурой 22-30 °С, где в течение 40 минут формируются гранулы. Затем гранулы сушат при температуре при 85-90°C на протяжении 10-20 мин и вспенивают при 350-500°C за 1-3 мин.

Главный минус такого метода заключается в том, что при всей сложности и длительности технологии, материал все равно имеет низкую прочность и водостойкость. Кроме того, раствор хлорида кальция вызывает коррозию применяемого оборудования. Проведение конечного процесса вспенивания при высоких температурах определяет высокую энергоемкость процесса, что значительно повышает себестоимость конечного материала. Ко всему прочему, полученный теплоизоляционный материал в виде гранул имеет ограниченное применение – в качестве засылок в строительных конструкциях или добавок в легкие бетонные смеси, но непригоден для использования в качестве самостоятельного, например, поверхностного теплоизолирующего слоя [104].

С целью улучшения химической и термической стойкости в композицию вводят каолиниты, трепела и другие глинистые алюмосиликаты. Роль жидкого стекла при нагреве состоит в образовании высокопористой структуры с хорошей адгезией, что дает возможность создавать теплоизоляционные материалы с разными наполнителями (органическими и неорганическими). Но применение таких материалов в строительстве может быть проблематично из-за низкой водостойкости пены на основе жидкого стекла. Так как вода является основным порообразователем в этих композициях, то она практически не способна образовывать однородной структуры с одинаковыми порами по размеру. Как результат плотность получаемых таким образом материалов варьируется от 75 до 350 кг/м³ [68].

Известен также состав для получения теплоизолирующего материала «Кремнепласт», включающий измельченное кремнеземистое сырье, обрабатываемое концентрированным раствором щелочи. В качестве кремнеземистого сырья используют природное сырье, содержащее аморфный диоксид кремния: диатомит, трепел или опоку, при соотношении, вес. %: кремнеземистое сырье 70-80, концентрированный раствор щелочи 20-30, в качестве щелочи используют NaOH или KOH, концентрация раствора 42-46%. Перед перемешиванием кремнеземистое сырье и концентрированный раствор щелочи нагревают до 25-30°C, после перемешивания полученную массу выдерживают в течение 1-2 часов при 20-25°C [104].

Полученную смесь нагревают до образования густой гомогенной массы с выдерживанием, охлаждают до перехода в хрупкое состояние. Нагревание смеси ведут до 80-90°C, выдерживание - в течение не менее 1 часа при этой температуре. Причем нагрев до 80-90°C осуществляют в течение 3 ч по 20°C в час.

Известен также состав для получения теплоизолирующего материала, приведенного в описываемом способе [104]. По этому способу сначала специально готовят жидкое стекло с силикатным модулем от 4 до 7, а затем проводят его грануляцию и вспенивание гранул при температуре 350-400°C. Приготовление жидкого стекла с таким высоким силикатным модулем довольно сложный процесс

и заключается в гидротермальной обработке, при специальных условиях (5-10 мин при 68-73°C и атмосферном давлении), суспензии аморфного кремнеземного сырья в щелочном растворе NaOH (соотношение жидкости к твердой фазе составляло 0,94-1,008).

Приготовление вышеуказанных сырьевых смесей также требует трудоемких и энергоемких процессов подготовки используемого сырья, что определяется требованиями к крупности вводимых исходных компонентов. Кроме того, операции вспенивания полученных композиций идут и при промежуточных процессах перемешивания, что не гарантирует состав и качество конечного продукта.

Многолетней практикой разными авторами доказано, что состав шихты существенно влияет на процесс создания высококачественного пеностекла, так как от него зависит структура материала, а, следовательно, и его механические, технические и теплоизоляционные свойства. Было проведено множество исследований, направленных на улучшение характеристик пеностекла путем модификации состава сырьевой смеси [22, 46, 61].

При содержании легкоплавкой глины в шихте больше 20 вес.% по физико-механическим свойствам получаемый материал будет близок к керамзиту, а не к пеностеклокерамике [105]. При содержании легкоплавкой глины в шихте менее 10 вес.%, получаемый материал - пеностекло, а авторы данного изобретения добивались получения именно пеностеклокерамики. При процессе вспенивания в восстановительной среде в гранулах, изготовленных из предлагаемой шихты, происходит следующее. В ходе термообработки происходит окислительно-восстановительная реакция между восстановителем (углеродом) и окислителем (оксидами, находящимися в стекле). В результате в стекле образуются газы, которые формируют пузырьки и придают массе пористую структуру, при этом эти пузырьки «выталкивают» излишнюю массу глины на поверхность гранул, которая под воздействием максимальной температуры (750-800°C) оплавляется, а затем при охлаждении твердеет, образуя прочную оболочку гранулы, термостойкую до 620°C.

Добавление в сырьевую смесь нитратов натрия и калия интенсифицирует и оптимизирует процесс вспенивания [103, 113], так как при плавлении и разложении этих солей уже при достаточно малой температуре ($800\pm 10^\circ\text{C}$) выделяется кислород, который позволяет достичь нужной степени поризации материала.

В некоторых работах [97-100] поставлена задача пеностекло с высокими теплотехническими свойствами при малой энергоемкости самого процесса получения путем подбора состава шихты и технологии. Помимо этого авторами предложены решения по созданию воспроизводимой гомогенной структуры пеностекла с закрытыми, мелкими и равномерно распределенными по объему материала порами.

Для достижения поставленных задач авторами этих работ предложены следующие решения.

В-первых, сырьевую смесь, состоящую из стеклообразующего компонента, газообразователя и разных добавок, обезвоживают при температуре $450-550^\circ\text{C}$ в результате физико-химической реакции водно-щелочного раствора силиката калия (натрия) и активных к нему добавок.

Во-вторых, водные щелочные растворы силикатов натрия/калия выступают в роли стеклообразующих веществ и берут в количестве 30-70 мас.% для дальнейшего перемешивания их со специальными химически активными добавками при температуре не более 70°C . После чего проводят их прокалку при $450-550^\circ\text{C}$ и затем охлаждают до комнатной температуры. Само смешивание добавок с водным раствором силикатов проводится в основном при температуре окружающей среды.

Сущность данного изобретения заключается в нахождении взаимосвязи между параметрами шихты и свойствами пеностекла, так как применение водных щелочных растворов силикатов калия/натрия накладывает определенные сложности. Эти растворы смешивают с добавками, в результате чего они представляют собой вязкотекучую жидкость, а затем ведут измельчение уже обезвоженной масса при прокалке до тонкодисперсного порошка. Из-за этих

операций масса полученного порошка составляет 62-63% от изначальной массы сырьевой смеси.

В третьих, смешивание шихты проводят не в твердом состоянии, а с применением жидкой среды – водных растворов силикатов калия/натрия, – в результате чего обеспечивается однородность распределения добавок в объеме смеси. Кроме того, обеспечиваются необходимые условия для протекания физико-химических процессов, протекающих при температурах 450-550 °С и связанных с обезвоживанием шихты и созданием предпосылок для вспенивания готовой порошковой смеси пеноматериала.

Смешивание исходных компонентов шихты в жидкофазном состоянии способствует в дальнейшем получению равномерной по объему пеностекла структуры закрытыми газонаполненными порами.

Таким образом, авторами работ [97-100] экспериментально были найдены концентрация водного раствора щелочного металла и температурные режимы на стадии смешивания, а также режимы термообработки полученной смеси, которые позволяют получать пеностекло с требуемой плотностью, однородностью и прочностью структуры, влаго- и термостойкостью.

Существует способ [102] получения пеностеклокристаллического материала, который позволяет заменить дефицитный стеклобой на природное сырье. При этом сам техпроцесс ведется при сравнительно низких температурах, делая производство более эффективным с экономической точки зрения.

Для производства гранулята осуществляется термообработка смеси природного сырья с содержанием диоксида кремния более 60 мас.% (диатомиты, цеолитовые туфы, трепелы, маршаллиты и т.п.) и технологических добавок, которые способны обеспечить силикатообразование без применения варки стекла.

Поставленная задача решается следующим образом:

1. Кремнеземистую породу, содержащую SiO_2 более 60 мас.%, дробят, измельчают, просеивают (фракция менее 0,3 мм);
2. Порошок кремнеземистой породы активируют путем прогрева при температуре 200-450°С для удаления т.н. «молекулярной воды»;

3. Для приготовления сырьевой смеси добавляют кальцинированную соду в количестве 12-16 мас.%;

4. Полученную смесь уплотняют в форме из жаропрочной стали и термообработывают в печах непрерывного действия при температуре 750-850°C с выдержкой при максимальной температуре 10-20 минут;

5. Полученный спек измельчают до фракции менее 0,15 мм и используют для приготовления шихты с газообразователем и другими добавками для производства пеностекла и пеностеклокристаллических материалов известными технологическими процессами.

В изобретении [101] реализовано применение в качестве газообразователя отходов сахарного производства (ОСП), которые сочетают в себе одновременно свойства углеродных и карбонатных газообразователей. При этом осуществляется утилизация этих отходов и стеклобоя, что снижает экологическую нагрузку на окружающую среду, при хранении их в технологических отвалах. Задача решается тем, что вводятся отходы сахарного производства, способные вспучивать шихту на основе молотого стеклянного боя в качественную пену.

Шихта имеет следующий состав:

Стеклобой (тарный) - 97 мас.%;

Газообразователь (ОСП) - 3 мас.%.

Структура получаемого пеностекла отличается тем, что наряду с крупными ячейками, характерными для карбонатных газообразователей, обнаруживаются мелкие, замкнутые поры, расположенные преимущественно в толще разделительных стенок. Такое распределение пор, очевидно, связано с тем, что газообразователь ОСП помимо карбонатов содержит органику, вследствие чего вещества, содержащиеся в газообразователе, разлагаются при различных температурах. Формирование мелкой пористости в оболочках крупных пор может происходить и благодаря тому, что ОСП образуется в результате химического осаждения, и размер частиц является очень мелким.

Диаметр отдельных частиц ОСП сопоставим с размером частиц сажи.

Шихту для пеностекла готовят совместным измельчением стеклобоя (тарного) и ОСП в шаровой мельнице, с футеровкой и мелющими телами из фарфора, до удельной поверхности 5000-7000 см²/г. Приготовленная шихта укладывается в формы, предварительно смазанные каолиновой суспензией, с последующей термообработкой при температуре 850°С. После извлечения полученного пеностекла из форм производят его отжиг по заданному температурному режиму. Затем остывшее пеностекло подвергается мехобработке для придания правильной геометрической формы.

Разработанный состав шихты, когда в качестве комплексного газообразователя используются отходы сахарного производства, позволяет получать качественный пеностекольный материал, обладающий отличными теплоизоляционными и акустическими свойствами [101].

1.3. Использование промышленных отходов при производстве пеноматериалов

Современное развитие строительства зданий требует разработки новых строительных материалов с повышенными физико-механическими характеристиками. Это достигается вводом добавок, повышающих пластичность сырьевой смеси, прочность и морозостойкость изделий. В качестве подобных добавок распространено применение веществ, позволяющих модифицировать свойства строительных материалов. В сложившейся ситуации, когда потребление природных ресурсов достигло огромного масштаба, первостепенную роль играет вопрос о вовлечении в производство и полноте использования техногенных ресурсов. Значимость этого фактора еще больше возрастает, когда речь идет об экономической эффективности, которую, несомненно, можно повысить, вовлекая в процесс производства отходы промышленности, сельского хозяйства и т.д. [18, 30, 63].

Разнообразие многотоннажных промышленных отходов, которые зачастую не уступают, по химическому и фазовому составу, добываемому природному

сырью, а иногда даже и превосходят его по технологическим кондициям, что делает перспективным их использование в качестве пополняемых ресурсов техногенного характера. Существенным ограничением использования промышленных отходов является то, что они обладают нестабильным химическим и фазовым составом с наличием примесей хрома, марганца, железа, титана и других переходных металлов, а также свободного оксида кальция. Важной и интересной задачей является создание таких безотходных процессов, которые смогут обеспечить наивысшую полноту извлечения всех ценных компонентов из отходов и полное вовлечение в процесс силикатных отходов, в основе своей содержащие SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 , CaO , R_2O . К таким отходам относятся: золошлаки от сжигания углей; мартеновские и металлургические шлаки; отходы добычи и переработки горнорудного сырья (отсевы измельчения известняков, шламы нефелиновые, отходы цинкового производства, нерудное сырье и др.) [28, 29, 111, 112]. Отрицательно влияют на качество изделий из промышленных отходов оксиды кальция и железа. На сегодняшний день для нейтрализации вредного воздействия чистого оксида кальция используют химический (кислотой и газами), механический (измельчением) и термический способы нейтрализации, но все они малоэффективны [143].

Существует несколько относительно трудоемких и дорогих способов предварительного извлечения из отходов железа: метод магнитной сепарации, прямое кислотное выщелачивание, плазменно-дуговое плавление. То есть стабилизация состава промышленных отходов, разработка более эффективных путей глубокого извлечения железа, связывание свободного оксида кальция, создание условий формирования заданных кристаллических структур являются основными проблемами при решении вопроса использования промышленных отходов в качестве сырья при создании высококачественных материалов и изделий [82, 88].

Важность использования отходов производств можно рассматривать в нескольких аспектах.

Во-первых, отходы позволяют существенно снизить потребность в природном сырье, вовлеченном в производство строительных материалов.

Во-вторых, утилизация отходов позволяет решить проблему загрязнения окружающей среды, освободить землю, которая занята под отвалы и шламохранилища, а также минимизировать поступление и накопление вредных веществ в окружающую среду.

В-третьих, благодаря комплексному подходу по использованию отходов производства снижаются удельные капитальные затраты и себестоимость на единицу продукции, сокращается период окупаемости, что в конечном итоге существенно повышает конкурентоспособность такой продукции [52, 70]. Кроме всего прочего, применение отходов производств иногда положительно сказывается на плотности, прочности, водопоглощении, пористости и других физико-механических свойствах изделий.

Существует способ переработки шлаков цинкового производства в строительные теплоизоляционные материалы с одновременным извлечением цинка путем возгонки его паров. Шлаки имеют переменный химический состав и включают в себя: SiO_2 – 42,0-47,0 мас.%; Al_2O_3 – 17,0-20,0 мас.%; Fe_2O_3 – 6,0-8,0 мас.%; CaO – 24,0-30,0 мас.%; MgO – 4,0-6,0 мас.%; ZnO – 2,0-3,0 мас.%; SO_3 – 0,3-0,7 мас.%; Na_2O – 1,0-1,8 мас.%; K_2O – 0,5-1,1 мас.%; TiO_2 – 0,2-0,72 мас.%. При получении стеклопористых материалов из данного вида шлака вначале доводят соотношение SiO_2 к CaO до 0,9 по массе и добавляют 3 мас.% углерода. После чего производят плавление в восстановительной среде до расплава и охлаждение силикатной части путем отлива в воду. Газовую часть, включающую в себя и пары цинка, пропускают через конденсатор. Примерный химический состав возгонов следующий: ZnO – 94,1 мас.%; SiO_2 – 1,2 мас.%; Al_2O_3 – 1,5 мас.%; SO_3 – 0,2 мас.%; CaO – 2,35 мас.%; PbO – 0,65 мас.%. В результате удается выделить дополнительный продукт, а именно цинк, и практически полностью устранить присутствие сероводорода в пеноматериале без применения специальных веществ [95].

Существует способ получения пеностекольного материала из нефелиновых шламов и попутным выделением из них драгоценных металлов. Нефелиновый шлам в общем виде состоит из следующих веществ: SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , TiO_2 , Fe_2O_3 , SO_3 , MgO , Pt , Au , Ag , Pd . К этому шламу примешивают диоксид кремния и полученную смесь плавят в восстановительных условиях. Расплав состоит из силикатной части, которую отливают в воду, и металлической части с драгоценными металлами, которую выливают в изложницу. Благодаря этому, по данному способу, удастся выделить концентрат драгметаллов и получить гранулированный пеноматериал плотностью от 100 до 300 кг/м^3 [93].

Получение высокопористого (насыпная плотность 45-100 кг/м^3) пеноматериала из мартеновских шлаков состоит из следующих технологических переделов:

- готовят специальным образом тонкодисперсный порошок из мартеновского шлака, содержащего следующие оксидные компоненты: SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , FeO , MgO , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3 , P_2O_5 ;

- доводят массовое соотношение SiO_2 к CaO до 1-2 путем введения дополнительного количества SiO_2 ;

- плавят полученную шихту в восстановительных условиях;

- отливают силикатную часть расплава в воду.

В полученном стекломатериале нет эмиссии сероводорода, что позволяет расширить области применения мартеновских шлаков в производстве фильтрующих и строительных материалов [92].

Существует технология получения гранул пеностекольного с насыпной плотностью от 100 до 300 кг/м^3 и малой эмиссией сероводорода. В качестве кремнеземистого сырья используется металлургический шлак, содержащего следующие оксидные компоненты: SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , Fe_2O_3 , SO_3 , MnO , TiO_2 , MgO . Из этого металлургического шлака и 3-8 мас.% углерода составляется шихта, которая затем плавится в восстановительных условиях. После плавления силикатная часть расплава отливается в режиме термоудара в водный 0,2-0,5 г/л раствор солей цинка. Сниженная эмиссия сероводорода расширяет возможности

применения такого пеностекольного материала во многих отраслях строительства и промышленности [91].

В работе [96] приводится решение задачи по снижению плотности и теплопроводности создаваемого пеноматериала, а также по расширению сырьевой базы за счет использования отходов горнодобывающей промышленности.

Основой шихты для получения пеностекольного материала в данном изобретении может выступать тарный или листовый стеклобой. Установлено, что оптимальное содержание стеклобоя в шихте составляет 58-65 мас.%. Если содержание стеклобоя менее 58 мас.%, то это приводит к увеличению температуры вспенивания, плотности, а за ней и теплопроводности материала. При содержании стеклобоя в шихте более 65 мас.% наблюдается настолько существенное падение вязкости расплава, что это приводит к слиянию газовых пузырей и даже прорыву газовой составляющей через толщу образца. В итоге ухудшаются технические характеристики материала, например, увеличивается плотность.

Отказ от перлита в сторону применения стеклобоя и кварца способствует уменьшению экологической нагрузки на природу, так как происходит утилизация негорючих и биостойких стеклоотходов, которые необратимо загрязняют окружающую среду. Также применение стеклобоя позволяет снизить потребление электроэнергии и щелочи.

Перевод тугоплавких кристаллических фаз, нефелина и кварца, в жидкую фазу достигается растворением их в расплаве. Время этого перевода напрямую зависит от размера исходных зерен материала. Так некоторое количество частиц твердой фазы может не раствориться даже при значении их удельной поверхности в $3000 \text{ см}^2/\text{г}$, что ведет к сохранению кристаллической фазы и в конечном продукте. Устранить подобную трудность позволяет механоактивация шихты, которая приводит к ускоренной гомогенизации смеси, полному ее плавлению, улучшению поровой структуры и снижению плотности материала [1, 55, 138, 139].

Применение в данном изобретении вместо нефелинового концентрата апатито-нефелиновых руд обусловлено более низким содержанием нефелина, полевого шпата и других алюмосиликатов.

В качестве газообразователя при получении облицовочного стекольного пеноматериала [96] применялась смесь мела с сажей или графитом. Экспериментально установлено, что оптимально содержание газообразователя составляет от 3,3 до 4,0 мас.%. Выход из этой области приводит к нежелательному увеличению плотности и теплопроводности материала. Также существенное влияние на свойства оказывает и соотношение мела к саже или графиту. Так при этом соотношении менее 4,8:1 для получения материала с равномерной пористостью необходимо вводить окислитель, а при соотношении более 8,5:1 идет выделение CO_2 вместо CO , что приводит к необходимости увеличения газообразователя практически в 2 раза.

Технология получения пеноматериала по этому способу заключается в следующих основных технологических переделах:

- 1) Предварительный размол стеклобоя и кварца в шаровых мельницах для достижения удельной поверхности порошка в 2500-3000 $\text{см}^2/\text{г}$;
- 2) Смешивание компонентов согласно рецептуре шихты: стеклобой – 58,5-64,5 мас.%, отходы обогащения апатито-нефелиновых руд – 15,0-22,6 мас.%, кварц – 15,5-17,2 мас.%, газообразователь – 3,3-4,0 мас.%;
- 3) Механоактивация шихты до удельной поверхности 4000-7000 $\text{см}^2/\text{г}$;
- 4) Засыпка смеси в металлические формы и ее термообработка по определенному температурно-временному режиму: нагрев 2-3 ч до 850 °С, нагрев со скоростью 0,6 °С/мин до 900°С, выдержка в течение 30-60 минут на этой температуре, быстрое охлаждение на 100-150°С за 5 мин затем медленное охлаждение до комнатной температуры.

1.4. Теоритические положения по формированию закрытопористых структур пеноматериалов

Структура вещества характеризуется степенью упорядочения слагающих его атомов и молекул. Как известно, вещество может обладать следующими типами структуры: аморфной, нестабильной субмикрористаллической и стабильной кристаллической. От типа структуры зависит большинство свойств вещества, а

также способность конденсироваться, поэтому считают, что данное понятие характеризует микроструктуру вещества. Соотношение между порами и твердой фазой в материале характеризует его макроструктуру, которая, по сути, является результатом технологических операций, проведенных с веществом [72, 80, 123].

Исходя из такого представления, можно с уверенностью утверждать, что свойства строительных теплоизоляционных материалов будут зависеть как от состояния структуры (микроструктуры), так и от макроструктуры вещества материала, которая является результатом технологических операций.

На практике установлено, что теплоизоляционные материалы обладают наилучшим соотношением свойств, когда их структура характеризуется порами, равномерно распределенными в объеме, и максимальным значением пористости. При получении теплоизоляционных материалов со связующими веществами необходимо, чтобы вяжущее было получено при минимальном водоцементном соотношении и его прослойка была непрерывной [47].

Интенсивность процесса порообразования при вспенивании расплава стекла зависит от поверхностного натяжения на границе газ-жидкость: чем меньше поверхностное натяжение, тем порообразование более интенсивное. В процессе пенообразования основную роль играют вязкость жидкости и поверхностное натяжение на границе раздела двух фаз газ-жидкость. Малое поверхностное натяжение должно способствовать утоньшению стенок пор, а вязкость при этом должна не дать им порваться. Основными условиями пенообразования в стекольном расплаве являются: пониженная вязкость стекла при повышенной температуре, увеличенное давления газа в порах и практически неизменяющееся поверхностное натяжение. Согласно этим условиям выбирают вид стекла и газообразателя, которые позволят создать по порошковому методу качественное пеностекло [130, 142].

Твёрдые пены, такие как пеностекло, представляют собой вещество, в котором в качестве дисперсионной среды выступает вязкотекучая жидкость (стекломасса), а в качестве дисперсной фазы – газы, образованные при разложении газообразателя. Процесс вспенивания осуществляется в строго определенном

интервале температур и времени. При температуре порядка 600°C частицы порошка начинают слипаться между собой, образуя микрополости с замкнутым в них пенообразователем. При дальнейшем нагревании эти микрополости становятся сферическими (образуются поры), так как стекло становится менее вязким и способно растягиваться под влиянием газов, образующихся при разложении газообразователя. Когда происходит резкое снижение температуры, вязкость стекла мгновенно возрастает, и оно твердеет, фиксируя при этом образовавшуюся структуру пены [4, 8, 76].

Вспенивание пеностекла должно происходить плавно и постепенно, что существенно способствует образованию равномерной ячеистой структуры с замкнутыми равными порами. Для достижения плавного течения процесса порообразования необходимо применять так называемые «длинные» стекла, которые имеют большой температурный интервал изменения вязкости. Помимо всего прочего, стекломасса не должна кристаллизоваться при вязкости от 1 до 10 МПа·с, а само стекло обязано содержать какие-нибудь окисляющих компонентов, как As_2O_3 , SO_3 , Sb_2O_3 и др. [3, 5, 6, 12].

Аналогично к газообразователям пеностекла также предъявляют определенные требования:

- выделение газовой фазы должно осуществляться только после полного спекания частиц стеклопорошка;
- давление газов должно плавно возрастать с увеличением температуры на протяжении всего интервала спекания.

Наиболее часто в промышленности применяются углеродистые (углерод, кокс, антрацит, графит и т.д.) и, в меньшей степени, карбонатные газообразователи (известняк, мел и др.). Углеродистые газообразователи позволяют получать пеностекло с замкнутыми порами и низким водопоглощением [60, 78, 89, 90].

Карбонатные газообразователи, а также большинство минеральных, обладают значительным химическим сродством к стеклу. Поэтому они, а также продукты их разложения (CaO или MgO) не могут оказывать стабилизирующего воздействия на пену, что приводит к образованию структуры с открытыми порами.

Экспериментально установлено, что достижения наилучших показателей вспенивания температура наиболее интенсивного выделения газа из газообразователя должна быть на 150-200°C выше температуры размягчения стекла.

Пеностекло обычно получают при температурах от 750 до 850 °С, причем с увеличением температуры плотность материала уменьшается. Также на изменение плотности оказывает влияние длительность процесса вспенивания, с увеличением которой объемный вес пеностекла уменьшается [35, 77].

В таблице 1.1 приведены разные типа газообразователей, их оптимальные концентрации и температурные интервалы использования.

Таблица 1.1 - Параметры применения газообразователей

Газообразователь	Содержание, %	Температура вспенивания, °С
Кокс	1-2,5	790-875
Антрацит	1-2,5	770-780
Карбид кремния	1-3	850-900
Известняк или мрамор	0,5-1	760-775
Пиролюзит	2-4	680-720

Повышение концентрации газообразователя в шихте более 3-5% приводит к образованию в пеностекле неравномерной структуры с крупными порами. Увеличение диаметра пор наблюдается тогда, когда при нагреве развивается высокое давление газовой фазы, связанное как раз с повышенным содержанием газообразователя в шихте.

Таким образом, для создания качественной ячеистой структуры с закрытыми порами из силикатного расплава необходимо точное соответствие свойств расплава и газообразователя. К свойствам расплава относятся его вязкость и поверхностное натяжение при температуре вспенивания, а к свойствам газообразователя –

механизм взаимодействия с размягченной стекломассой и интервал максимальных скоростей газообразования.

1.5. Обоснование направления исследования

Основной функцией теплоизоляции строительных конструкций является уменьшение потребления энергии для отопления зданий, а также сокращение тепловых потерь в теплоагрегатах и тепловых сетях. Для улучшения тепловой изоляции жилых, промышленных, офисных, строительных зданий и сооружений, систем водо- и теплоснабжения применяют различные виды теплоизоляционных материалов. Самой эффективной и долговечной на данный момент является теплоизоляция из пеностекла. Благодаря прочной и высокоразвитой пористой структуре материал отлично подходит для теплоизоляции подвалов, фасадов и крыш зданий. Кроме того, пеностекло не разрушается и держит свою форму при довольно высокой температуре и влажности, а также сохраняет свои свойства со временем. Минимальный срок эксплуатации, заявленный некоторыми производителями пеностекла, составляет от 50 лет и выше. Пеностеклу присуща высокая огнестойкость и экологическая безопасность, что особенно важно при теплоизоляции внутренних помещений. Кроме того пеностекло обладает превосходными адгезионными свойствами по отношению к цементной связке, отлично обрабатывается режущим инструментом и легко монтируется по месту назначения.

Таким образом, пеностекло является практически идеальным материалом для тепловой изоляции, позволяющим существенно уменьшить энергетические затраты на обслуживание зданий и сооружений различного назначения. Но самым существенным недостатком пеностекла является высокая стоимость, которая не позволяет ему конкурировать с другими органическими и неорганическими теплоизоляционными материалами, представленными в индустрии строительной теплоизоляции [36-39].

Поэтому на сегодняшний день актуальной является задача по разработке такого теплоизоляционного материала, который бы не уступал пеностеклу по своим эксплуатационным характеристикам, но имел бы на порядок меньшую себестоимость.

Как показали литературный обзор и патентный поиск, применение таких сырьевых материалов, как металлургический шлак, зола-уноса и других промышленных отходов, а также замена специально сваренного стекла на бытовой стеклобой, позволяют снизить себестоимость получаемого материала за счет сокращения энергозатрат и уменьшения трудоемкости приготовления исходных материалов. Но при этом неизвестно, каким образом данные добавки будут влиять на структуру и конечные свойства пеноматериала и как при этом измениться их температурный режим вспенивания.

На сегодняшний день стекольная промышленность Владимирской области осуществляет производство в основном тарной продукции из зеленого и коричневого стекла. В данной работе в качестве основного сырья был выбран зеленый тарный стеклобой, т.к. он имеет более низкую температуру и «длинный» интервал размягчения, в сравнении с коричневым стеклом, что позволяет получать более качественную пену с наименьшими усилиями.

На основании литературного обзора в качестве порообразователя был выбран графит марки П-418, т.к. его интервал максимальных скоростей газообразования совпадает с интервалом размягчения зеленого стекла, что позволяет получать закрытопористую ячеистую структуру в силикатном расплаве в диапазоне температур от 850 до 950°C.

Известно, что для создания качественного неорганического теплоизоляционного пеноматериала необходимо, чтобы удельная поверхность исходных сырьевых материалов и готовой шихты была более 4000 см²/г. Для достижения такого значения удельной поверхности в технологии изготовления была предусмотрена стадия помола при заданном технологическом режиме с добавлением анионного поверхностно-активного вещества (гретерола-п). Использование гретерола обосновано его низкой стоимостью и доступностью, т.к.

он производится на базе ВлГУ, а также многолетними исследованиями на кафедре химических технологий ВлГУ, связанными с его применением при получении различных строительных материалов.

Поэтому в данной работе были проведены исследования по выявлению влияния основных композиционных и температурно-временных параметров на свойства получаемого пеноматериала, при его модификации различного вида добавками и промышленными отходами.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОЦЕНКИ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУЧАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1. Исходные вещества и материалы

В ходе исследований для получения пеностеклового материала применялись следующие вещества, выпускаемые промышленностью:

1) Стеклобой.

Стеклобой соответствует ГОСТ Р 52233–2004 [48], который действует с 1 января 2005 года. Данный стандарт справедлив только для стеклобоя, который используется как сырье в производстве стеклотары, а также для стеклобоя собираемого и поставляемого как по стране, так и из-за границы. Если в стеклобое содержится В, Ва, Рb, Sr, Р, а также если это стеклянный бой глушеных, декорированных или закристаллизованных изделий, то данный стандарт не может быть применим.

В ходе исследований применялся стеклобой марки ЗС, химический состав которого соответствует ГОСТ Р 52022-2003 [47] и содержит (% по массе): SiO₂ – 72,3%, Al₂O₃ – 2,48%, Fe₂O₃ – 0,2%, MgO – 4,17%, CaO – 5,96%, Na₂O – 14,0%, Cr₂O₃ – 0,27%.

2) Графит П-418.

Графит марки П, который применялся в ходе исследований, соответствует требованиям стандарта [44] по техническому регламенту, который был утвержден в установленном порядке. По физико-химическим показателям он соответствует нормам, указанным в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Физико-химические показатели графита марки П

Показатель	Графит марки П
Зольность, % не более	7,0
Выход летучих веществ, %, не более	1,0
Массовая доля влаги, %, не более	1,0

Продолжение таблицы 2.1

Показатель	Графит марки П
Величина концентрации водородных ионов водной вытяжки (рН)	6,0-8,2
Остаток на сетке, % не более	
№02	0,1
№015	1,5
№0063	не нормируется
Массовая доля серы, % не более	0,2
Массовая доля углерода % не менее	91,0

3) Шлак алюмотермический.

Основным требованием, предъявляемым к шлаку является наличие большого количество оксида Al_2O_3 , а именно более 30% от массы всего количества шлака. Он образуется при производстве феррованадия алюмотермическим методом.

По содержанию основного компонента (оксида Al_2O_3) шлак, используемый в работе, удовлетворяет техническим условиям (ТУ 5718-004-12462473-2004) на шлак алюмотермический, согласно которому массовая доля оксидов в нем должна находиться в пределах, представленных в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Содержание оксидов в алюмотермическом шлаке марки А

Марка	Массовая доля, %								
	Al_2O_3	CaO	MgO	SiO_2	V_2O_5	FeO	MnO	TiO_2	ZnO
А	50-85	16-30	4-16	до 5	0,5-2,5	до 0,5	до 0,3	до 0,3	до 0,1

4) Аэросил - легкий порошок с выраженными адсорбционными свойствами. По химической структуре это термически вспененный оксид кремния.

По физико-химическим показателям аэросил должен соответствовать требованиям и нормам (ГОСТ 14922-77 Аэросил. Технические условия), указанным в таблице 2.3.

Таблица 2.3 - Физико-химические показатели аэросила

Наименование показателя	Норма
Внешний вид неуплотненного	Рыхлый голубовато-белый порошок
Внешний вид уплотненного	Белая масса в виде рыхлых кусочков
Массовая доля диоксида кремния в пересчете на прокаленное вещество, %, не менее	99,9
Массовая доля оксида железа, %, не более	0,003
Массовая доля оксида алюминия, %, не более	0,05
Массовая доля диоксида титана, %, не более	0,03
рН суспензии	3,8 – 4,5
Массовая доля влаги, %, не более	1,5
Потери в массе при прокаливании, %, не более	1
Насыпная плотность неуплотненного, г/дм ³	40 – 60
Насыпная плотность уплотненного, г/дм ³	120 - 140
Удельная поверхность по методу БЕТ, м ² /г	150 - 200
Массовая доля крупных частиц (грита), %, не более	0,04

Продукт пожаро - и взрывобезопасен. По известной на сегодняшний день информации не оказывает общетоксического действия.

5) *Отсевы железоксидной руды металлургического производства (ТУ 0790-012-99637759), ОМК СТАЛЬ филиал г. Выкса.*

Основным требованием, предъявляемым к отходам, является наличие большого количество оксида Fe₂O₃, а именно более 30% от массы всего количества отходов.

По содержанию основного компонента (оксида Fe₂O₃) отходы, используемые в работе, удовлетворяют техническим условиям, согласно которым массовая доля оксидов в нем представлена в таблице 2.4.

Таблица 2.4 - Массовая доля оксидов в отходах металлургического производства

Массовая доля оксида, %									
Fe ₂ O ₃	ZnO	CaO	SiO ₂	MnO	MgO	PbO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅
52,72	18,04	15,51	4,63	4,25	2,04	1,58	0,55	0,39	0,29

б) *Гретерол-П* (ТУ ОП-3903-2068016-1-89) – является продуктом реакции омыления жирных кислот гидроксидом натрия, который в своем составе содержит дополнительно ингредиент А и кальцинированную соду. Гретерол-П по своей природе является анионным ПАВ. По химическому составу продукт омыления представляет собой олеат натрия C₁₇H₃₃COONa.

По физико-химическим показателям Гретерол-П должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 2.5. Он относится к неопасным веществам, негорючим.

Таблица 2.5 - Физико-химические показатели Гретерол – П

Наименование показателя	Нормы
Внешний вид	Жидкость светлого, светло-коричневого цвета
рН среды, в пределах	7,5-9
Растворимость в воде, %	100

2.2. Методика приготовления композиции и переработка ее в изделие.

В данной работе приготовление композиции и переработка ее в изделие, пеностекольный материал, осуществляется в несколько этапов:

- Взвешивание всех необходимых компонентов согласно рецептуре шихты;
- Измельчение компонентов в шаровой мельнице;
- Увлажнение шихты после помола;
- Компактирование заготовки на одноосном гидравлическом прессе;

- Сушка прессовки;
- Вспенивание и отжиг образцов в муфельной печи;
- Обработка полученного материала режущим инструментом для придания правильной геометрической формы;
- Нахождение основных физико-механических характеристик материала согласно стандартным методикам.

Все необходимые компоненты взвешиваются на аналитических весах в соответствии с рецептурой и помещаются в барабан валковой мельницы, где в течение 2 часов происходит их помол и перемешивание.

При помолу шихты осуществляется перемешивание, диспергирование и механоактивация частиц стекла. Механоактивация положительно влияет на интенсификацию процессов взаимной диффузии, которые наблюдаются при размягчении и переходе шихты в расплавленное состояние.

Увлажнение шихты производилось путем введения в нее 10% воды, что необходимо для придания шихте таких важных технологических свойств, как формуемость при прессовании и отсутствие пыления.

После увлажнения шихты, необходимое количество смеси помещалось в стальную цилиндрическую форму диаметром 40 мм. Процесс формования заготовки осуществлялся на лабораторном прессе при давлении прессования 10 МПа.

Полученную заготовку диаметром 40 и высотой 25 мм извлекали из формы и подвергали сушке в сушильном шкафу в течение 3 часов при температуре 90°C.

Вспенивание образцов проводилось в лабораторной камерной электропечи сопротивления СНОЛ 10/11-В с программным управлением. Для лучшего и более равномерного вспенивания заготовки подвергались предварительной выдержке в первой печи в течение 20 минут при температуре 200°C, а затем подавались во вторую печь для основного вспенивания по заданному температурному режиму. Далее происходил отжиг материала в течение 12-14 часов для снятия напряжений в структуре.

Остывшие образцы извлекались из печи, подвергались опиловке для придания правильной геометрической формы и подвергались испытаниям для определения теплофизических характеристик по стандартным методикам, которые описаны ниже.

2.3. Методы оценки характеристик исходных материалов и готового изделия

Полученные образцы испытывались по следующим параметрам: кажущаяся плотность, водопоглощение, максимальный диаметр пор, коэффициент теплопроводности, предел прочности при сжатии.

Методика определения плотности теплоизоляционного материала

Определение плотности для теплоизоляционных материалов проводится по ГОСТ 17177–94 [46].

Для этого исследуемый образец взвешивают с точностью не хуже 0,5 %. Измеряют геометрические размеры изделия: замеры проводят при помощи штангенциркуля в 3-5 точках для каждой линейной составляющей (диаметр, длина, ширина, высота) и находят среднее арифметическое по каждому из размеров. После чего вычисляют объем образца по известным формулам для определенной геометрической фигуры.

Вычисление плотности образца (ρ) проводят по следующей формуле:

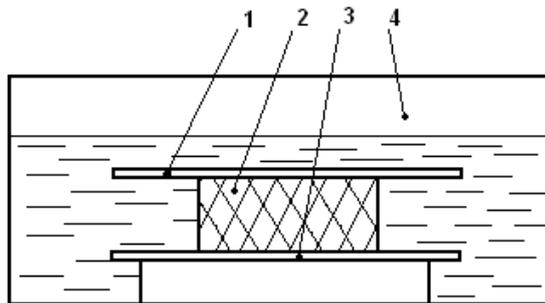
$$\rho = \frac{m}{V(1+0,01L)},$$

где m – масса исследуемого образца, кг; V – объем занимаемый образцом массы m , м³; L – влажность образца, %.

Методика определения водопоглощения теплоизоляционного материала

Определение водопоглощения проводится в соответствии с ГОСТ 17177-94 [46], который распространяется на строительные теплоизоляционные материалы. В основе определения лежит нахождение массы воды, которую смог поглотить полностью сухой материал за заданный промежуток времени.

Насыщение образца водой проводится в стеклянном или любом другом сосуде (позиция 4 на рисунке 2.1), в него помещают перфорированную подставку (позиция 3), сверху которой устанавливается исследуемый образец (позиция 2). Далее на образец помещают металлический груз (позиция 1) в виде сетки или перфорированной пластины, который будет препятствовать всплытию образца. После этого в сосуд наливают воду обычной комнатной температуры и доводят ее уровень выше груза (позиция 1) на 2-4см.



1 – груз; 2 – образец; 3 – перфорированная подставка; 4 – сосуд.

Рисунок 2.1 - Установка для определения водопоглощения

В таком положении образец насыщается в течение 24 ч, после чего его вынимают из сосуда 4 и через 30 секунд взвешивают на весах в сухой плоской ёмкости.

После этого вычисляют водопоглощение образца ($W^п$) по формуле:

$$W^п = \frac{m_1 - m_2 - m_3}{m_2} \cdot 100\% ,$$

где m_1 – общая масса образца, насыщенного водой, и ёмкости для взвешивания, г;

m_2 – масса высушенного образца до насыщения водой, г;

m_3 – масса сухой ёмкости для взвешивания, г.

Методика определения влажности

Определение влажности заключается в определении содержания воды в образце материала, путем деления массы образца до сушки на массу образца,

полученную после сушки материала в течение 6 ч при температуре 60°C в муфельной печи.

Таким образом, влажность образца (W) вычисляют по следующей формуле:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\%$$

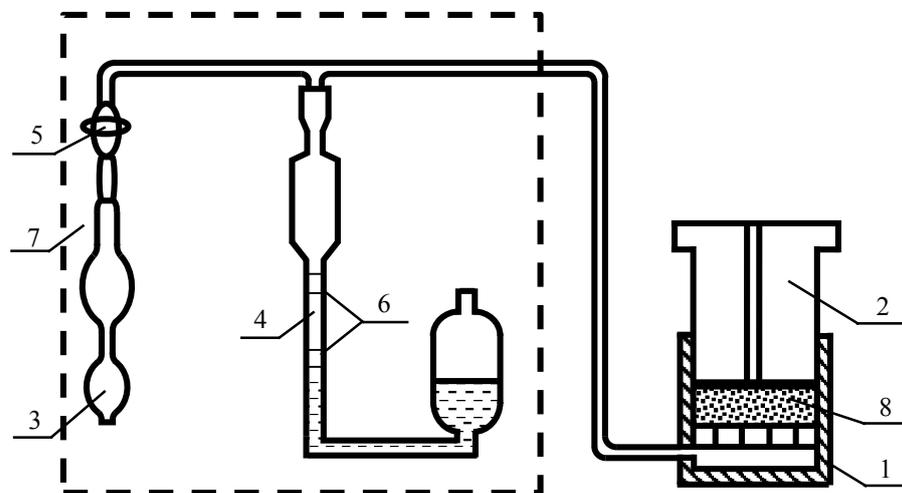
где m_1 – масса влажного образца, г;

m_2 – масса образца, высушенного в муфельной печи, г.

Результат вычисления округляют до 0,1 % [46].

Методика определения удельной поверхности порошкообразных силикатных материалов.

В настоящей работе удельная поверхность сырьевых материалов и шихты определялась на приборе ПСХ-2 - одним из наиболее простых и быстрых методов. Действие прибора основано на зависимости газовой проницаемости слоя порошкообразного материала от величины его удельной поверхности. Схема прибора приведена на рисунке 2.3.



1 – металлическая кювета, 2 – плунжер, 3 – резиновая груша с клапаном, 4 – стеклянная бюретка, 5 – кран, 6 – пары рисок, 7 – деревянный футляр, 8 – слой порошкообразного материала

Рисунок 2.3 – Схема прибора ПСХ-2.

Принцип работы прибора ПСХ-2 состоит в следующем. С помощью груши 3 при открытом кране 5 под слоем материала 8, находящимся в кювете 1 создается определенная величина разрежения, за счет чего жидкость поднимается в длинном

колоне бюретки 4 до ее расширенной части. После того, как кран 5 закрывается, атмосферный воздух имеет возможность попасть в систему прибора, находящуюся под разрежением, только через верхнюю открытую часть кюветы 1, проходя при этом через слой исследуемого материала 8, который в зависимости от его удельной поверхности оказывает определенное сопротивление прохождению воздуха. По мере проникновения воздуха через слой материала разрежение в бюретке будет уменьшаться и столб жидкости в длинном колоне будет падать. Измеряя скорость его падения, т.е. время прохождения мениска жидкости между парой верхних или нижних рисок 6, можно по формуле вычислить удельную поверхность, так как последняя находится в обратной зависимости от скорости падения столба жидкости.

Удельную поверхность вычисляют по формуле:

$$S = K \frac{M\sqrt{n}}{P}$$

где S - удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$; K - постоянная прибора (указана для верхней и нижней пар рисок) – коэффициент, который зависит от толщины слоя порошка, температуры и вязкости воздуха; n - время прохождения мениска жидкости между парой рисок, с; P - величина навески, г.

$$P = 3,33 \cdot \Sigma(x_i \cdot \gamma_i)$$

где x_i - содержание компонентов в смеси в долях по массе; γ_i - соответственно их плотности, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Методика определения предела прочности при сжатии

Метод основан на измерении сжимающих усилий, которые вызывают частичное или полное разрушение образца при испытании его в соответствующих условиях [46].

До начала испытаний готовится специальный образец из исследуемого материала в форме куба с ребром 100 ± 1 мм. При этом длина и ширина оснований, через которые на образец будет оказываться сжимающее усилие, не должны отличаться более чем на $\pm 0,1$ мм по соответствующим параллельным ребрам. За

длину и ширину оснований принимают среднеарифметический результат четырех измерений. Кроме того все параллельные ребра в испытуемом образце не должны отличаться более чем на $\pm 0,5$ мм.

Испытания проводят следующим образом. Образец помещают в машину для испытаний, следя за тем, чтобы направление сжимающего усилия совпадало с вертикальной осью образца, после чего проводят испытание до разрушения образца. Разрушающей полагают максимальную нагрузку, которую фиксируют в момент разрушения образца при проведении испытания.

Предел прочности при сжатии (R) находится по общеизвестной формуле:

$$R_{сж} = \frac{P}{l \cdot b},$$

где P – нагрузка, при которой произошло разрушение образца, Н (кгс);

l – длина образца, см;

b – ширина образца, см.

Итоговый результат вычислений округляют до 0,01 МПа.

Определение коэффициента теплопроводности (расчетный метод).

В ходе всех экспериментов коэффициент теплопроводности получаемого материала рассчитывался по следующей аддитивной формуле:

$$\lambda_i = \lambda_{стекла} \cdot V_i + \lambda_{воздуха} \cdot V_{i_{воздуха}},$$

где λ_i – коэффициент теплопроводности i -того образца, Вт/(м·К);

$\lambda_{стекла}$ – коэффициент теплопроводности стекла, $\lambda_{стекла} = 0,74$ Вт/(м·К);

V_i – объемная масса i - того образца, м³;

$\lambda_{воздуха}$ – коэффициент теплопроводности воздуха, $\lambda_{воздуха} = 0,0255$ Вт/(м·К)

[14];

$V_{i_{воздуха}}$ – объемная масса воздуха i - того образца, м³. $V_{i_{воздуха}} = 1 - V_i$;

$$V_i = M_i / \rho_{стекла},$$

где M_i – масса i -того образца, кг;

$\rho_{стекла}$ – плотность стекла, $\rho_{стекла} = 2500$ кг/м³

Растрово-электронная микроскопия

Основной элемент любого электронного микроскопа – это электронная пушка и электронная колонна. При помощи нее формируется остросфокусированный электронный зонд энергии от 200 эВ до 50 кэВ на поверхности исследуемого образца. Любой РЭМ оснащается системой для создания вакуума внутри рабочей камеры, а также предметным столиком, позволяющим вращать образец в разных направлениях

При взаимодействии электронов, выпущенных электронной пушкой, с объектом исследования возникает сигнал, который после улавливания специальным детектором преобразуется в изображение.

Так как электронная колонна испускает очень тонкий пучок электронов, то глубина резкости растрово-электронного микроскопа практически в 100 раз выше по сравнению с оптическим микроскопом. Данное свойство РЭМ позволяет делать сверхчеткие микрофотографии с 3D эффектом, что необходимо для понимания структуры образца со сложным рельефом.

Все исследования по выявлению строения внутренней структуры получаемых образцов производилось на растрово-электронном микроскопе FEI Quanta 200 3D, расположенным на кафедре физики и прикладной математике ВлГУ. Технические характеристики микроскопа FEI Quanta 200 3D следующие:

- максимальное увеличение - 240 000 раз;
- предельное разрешение - 3 нм;
- максимальная энергия электронов - 30 кэВ;
- высокий вакуум - 10^{-3} Па.

Методика обработки экспериментальных данных (планирование эксперимента).

Чтобы получать материалы с наилучшими физико-механическими характеристиками, когда улучшение одной из них ведет к ухудшению другой, применительно к пеностекольным материалам, необходима точная оптимизация составов и температурных режимов вспенивания.

Сбор и анализ априорной информации позволят определить факторы и уровни варьирования для проведения активного эксперимента, основанного на математическом моделировании.

Существует несколько подходов для определения поведения стохастических систем. При решении задач, направленных на оптимизацию и описание системы пользуются локально-интегральными полиномиальными моделями. Наиболее часто применяемой моделью данного типа является уравнение регрессии, описанное полиномом второго порядка, который записывается в виде [24-26]:

$$Y = b_0 + \sum b_i x_i + \sum b_{ii} x_i^2 \pm \sum b_{ij} x_i x_j$$

где b_0, b_i, b_{ii}, b_{ij} – коэффициенты уравнения регрессии;

$x_{i,j}$ – независимые переменные или факторы процесса;

Y – выход системы/функция отклика $Y = f(x)$ /параметр оптимизации.

Коэффициенты уравнения регрессии (b_0, b_i, b_{ii}, b_{ij}) находятся на основе экспериментальных данных методом наименьших квадратов.

Для этого к реализации может быть принят D-оптимальный план Бокса-Бенкина размерности $K = 3$, особенностью которого является то, что, изменяя три параметра на трех уровнях варьирования, он позволяет обработать данные, основываясь на математические и статистические принципы одновременно. Планы такого типа обеспечивают наименьшую область рассеивания оценок параметров и уменьшают значение дисперсии в заданной области плана. Кроме того, они обладают наименьшим определителем ковариационной матрицы и свойством рототабельности, которое обеспечивает подбор точек матрицы с одинаковой точностью предсказания значений функции отклика вне зависимости от направления исследования.

Согласно плану Бокса-Бенкина, для нахождения констант в уравнении регрессии, общее число экспериментов ($N_{\text{общ}}$), которое необходимо провести, незначительно превышает число этих констант и для плана размерности $K=3$ равно:

$$N_{\text{общ}} = N + N_0 ,$$

где N_0 – число опытов в центре плана. $N_{\text{общ}} = 12 + 5 = 17$.

Далее проводится сам эксперимент, состоящий из 17 опытов. Все полученные данные обобщаются и подвергаются математической обработке, которая направлена на нахождение коэффициентов уравнения регрессии. Не все из этих коэффициентов влияют на конечные свойства материала, некоторыми можно пренебречь. Для этого проводится их проверка на значимость по специальным формулам сравнения [2, 7, 16, 54].

Когда найдены все значимые коэффициенты, проводится анализ адекватности математической модели, которую оценивают на основании сравнения среднеквадратичного отклонения на нулевом уровне ($S_{\{Y_0\}}$) с расчетным среднеквадратичным отклонением ($S_{\Delta U}$), так как это допускается в полиномиальной модели типа плана Бокса-Бенкина. Модель считают адекватной, если $S_{\{Y_0\}} > S_{\Delta U}$ [66, 83, 84, 137].

После определения адекватности модели, на основании уравнений регрессии строятся поверхности отклика, характеризующие комплекс свойства получаемого материала в широком интервале изменения композиций и температурного режима.

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ НА СВОЙСТВА ПЕНОМАТЕРИАЛА

3.1. Влияние температуры, времени вспенивания и концентрации газообразователя на свойства пеноматериала

Образцы для определения свойств получали в соответствии с методикой, представленной во второй главе. Все компоненты шихты отвешивались в соответствии с рецептурой ([зеленый стеклобой, ЗС] = 100 масс.ч; [графит] = 0,4 масс.ч) и подвергались совместному помолу в течение 2 часов в шаровой мельнице. Для повышения степени гомогенизации и дисперсности конечной смеси в размольный барабан добавлялось 0,35 масс.ч. гретерола. Удельная поверхность полученной шихты составила 5000-5200 см²/г. После происходило увлажнение смеси и прессование цилиндрических заготовок диаметром 40 и высотой 25 мм на одноосном прессе при удельном давлении прессования 10 МПа. Прессование необходимо для придания достаточной прочности образцам, чтобы можно было осуществлять их транспортировку. Отформованные сырцы сушились в сушильном шкафу в течение 3 часов при температуре 90°C для удаления из них излишней воды.

Влияние температуры вспенивания на свойства материала заданного состава.

Вспенивание образцов, для изучения влияния температуры получения на свойства пеноматериала, осуществлялось в муфельной лабораторной печи СНОЛ-12/15 при температуре от 860 до 940°C в течение 10 минут. Остывшие образцы извлекались из печи, обрабатывались абразивным инструментом для придания им правильной геометрической формы и подвергались ряду испытаний для определения основных свойств материала, таких как плотность, водопоглощение, максимальный диаметр пор и коэффициент теплопроводности.

На основании полученных данных были выявлены зависимости свойств образцов от температуры вспенивания, которые представлены на рисунках 3.1-3.2.

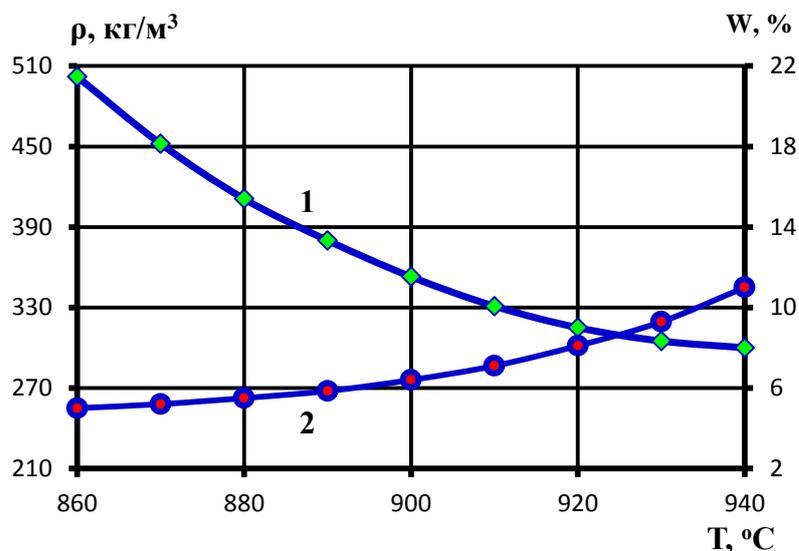


Рисунок 3.1 - Зависимость плотности (1) и водопоглощения (2) пеноматериала от температуры вспенивания ($\tau_{всп} = 10$ мин). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [гретерол] = 0,35 масс.ч.

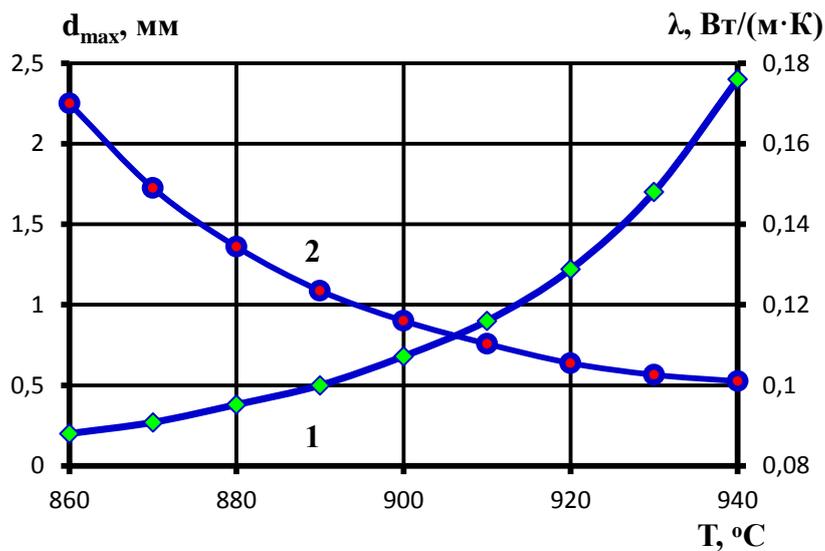


Рисунок 3.2 - Зависимость максимального диаметра пор (1) и коэффициента теплопроводности (2) пеноматериала от температуры вспенивания ($\tau_{всп} = 10$ мин). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [гретерол] = 0,35 масс.ч.

Из приведенных зависимостей видно, что увеличение температуры вспенивания (от 860 до 940°C) приводит к уменьшению плотности пеноматериала (с 504 до 290 кг/м³), и, следовательно, коэффициента теплопроводности (с 0,170 до 0,101 Вт/(м·К)). Также при этом наблюдается увеличение максимального диаметра пор в образце и водопоглощения, так как с возрастанием температуры происходит понижение вязкости стекла и более интенсивное разложение газообразователя. На рисунке 3.3 изображена внутренняя структура материала, полученного при 900°C.

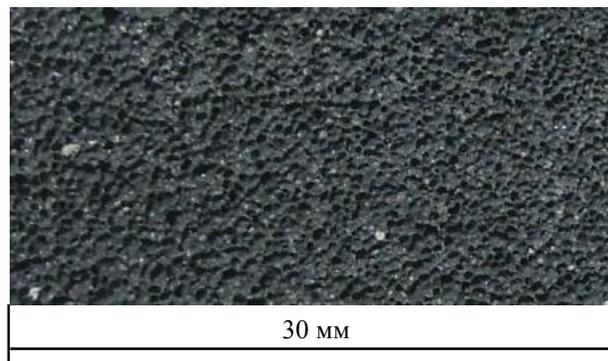


Рисунок 3.3 - Внутренняя структура образца пеноматериала $d_{\max}=0,7$ мм ($T_{\text{всп}} = 900^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{всп}} = 10$ мин). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [грегерол] = 0,35 масс.ч.

Как видно (рисунок 3.3), поры имеют замкнутую ячеистую структуру, но сильно различаются своими размерами и формой.

Исходя из приведенных данных, для дальнейших исследований была выбрана температура вспенивания 900°C, которая позволяет получить материал с мелкопористой ($d_{\max}=0,7$ мм) структурой плотностью 320 кг/м³ и коэффициентом теплопроводности 0,116 Вт/(м·К). Это обосновано тем, что при снижении температуры вспенивания до 860°C плотность достигает значения 500 кг/м³ и коэффициент теплопроводности 0,17 Вт/(м·К), а при увеличении температуры до 940°C происходит возрастание водопоглощения до 11% и максимального диаметра пор до 2,4 мм.

Для получения пеноматериала с более высокими теплоизоляционными характеристиками далее проводилось исследование по влиянию на свойства времени вспенивания.

Влияние времени вспенивания на свойства материала заданного состава.

Процесс получения образцов осуществлялся в муфельной лабораторной печи при 900°C. Время вспенивания менялось от 10 до 30 мин с шагом в 5 минут. Полученные в ходе этого процесса образцы подвергались необходимой обработке для дальнейшего определения свойств материала, а именно плотности, водопоглощения, максимального диаметра пор и коэффициента теплопроводности.

Повышение времени вспенивания свыше 30 мин не приводит к существенным отличиям по свойствам и не целесообразно с экономической точки зрения, а при времени менее 10 мин не происходит достаточное вспенивание заготовки.

После обработки данных, были построены зависимости (рисунки 3.4-3.5), которые описывают влияние времени вспенивания на свойства материала.

Из данных, представленных на рисунках 3.4 и 3.5 видно, что с увеличением времени вспенивания при одной и той же температуре (900°C) плотность и

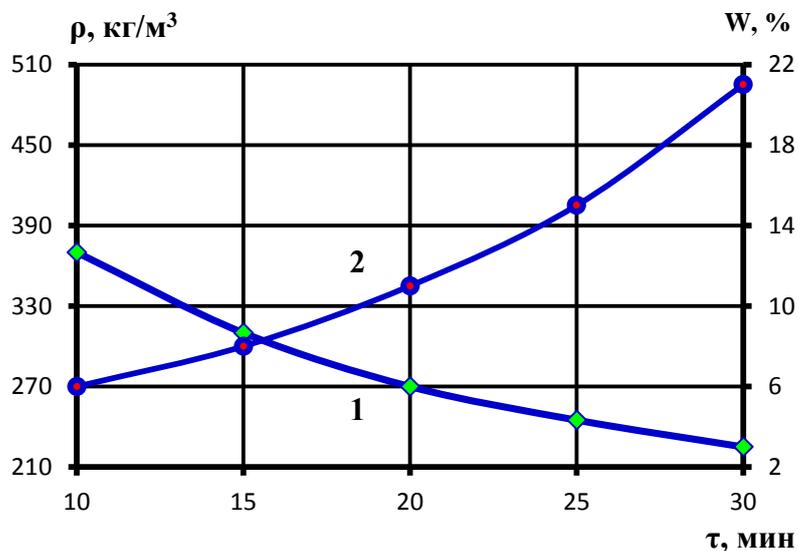


Рисунок 3.4 - Зависимость плотности (1) и водопоглощения (2) пеноматериала от времени вспенивания ($T_{всп} = 900^{\circ}\text{C}$). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [гретерол] = 0,35 масс.ч.

коэффициент теплопроводности получаемых образцов уменьшается, а

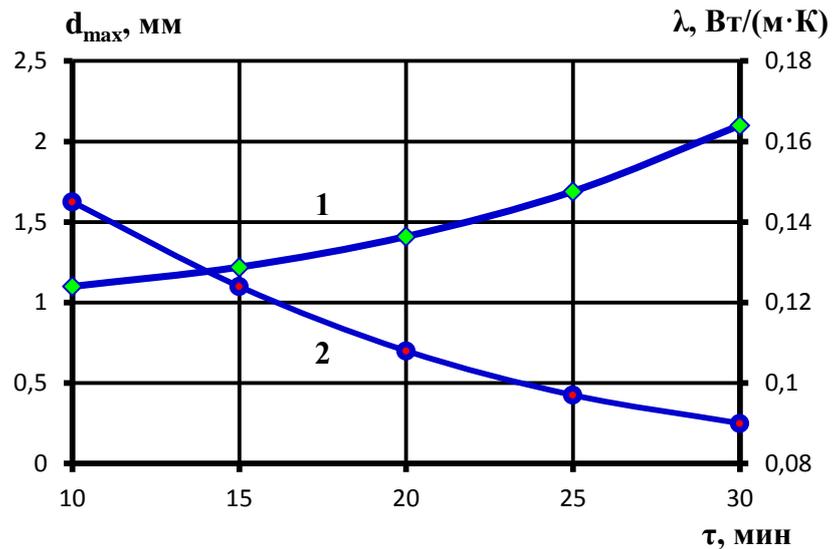


Рисунок 3.5 - Зависимость максимального диаметра пор (1) и коэффициента теплопроводности (2) пеноматериала от времени вспенивания ($T_{\text{всп}} = 900^{\circ}\text{C}$). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [грегерол] = 0,35 масс.ч.

максимальный диаметр пор и водопоглощение растет. На рисунке 3.6 представлена внутренняя структура материала, полученного при 20 мин вспенивания. По ней видно, что поры имеют замкнутую ячеистую структуру, но сильно различаются своими размерами и формой.

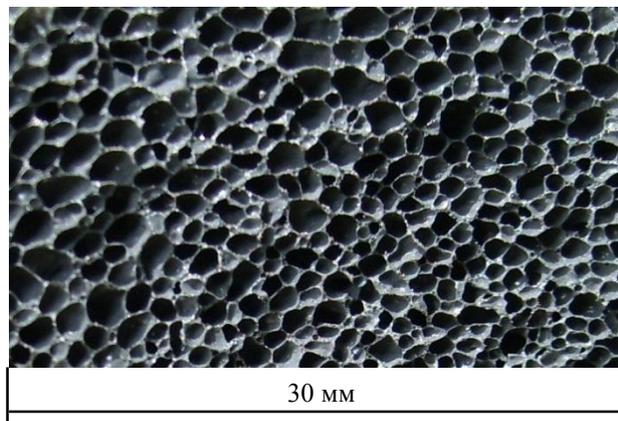


Рисунок 3.6 - Внутренняя структура образца пеноматериала $d_{\max}=1,4$ мм ($T_{\text{всп}} = 900^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{всп}} = 20$ мин). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [грегерол] = 0,35 масс.ч.

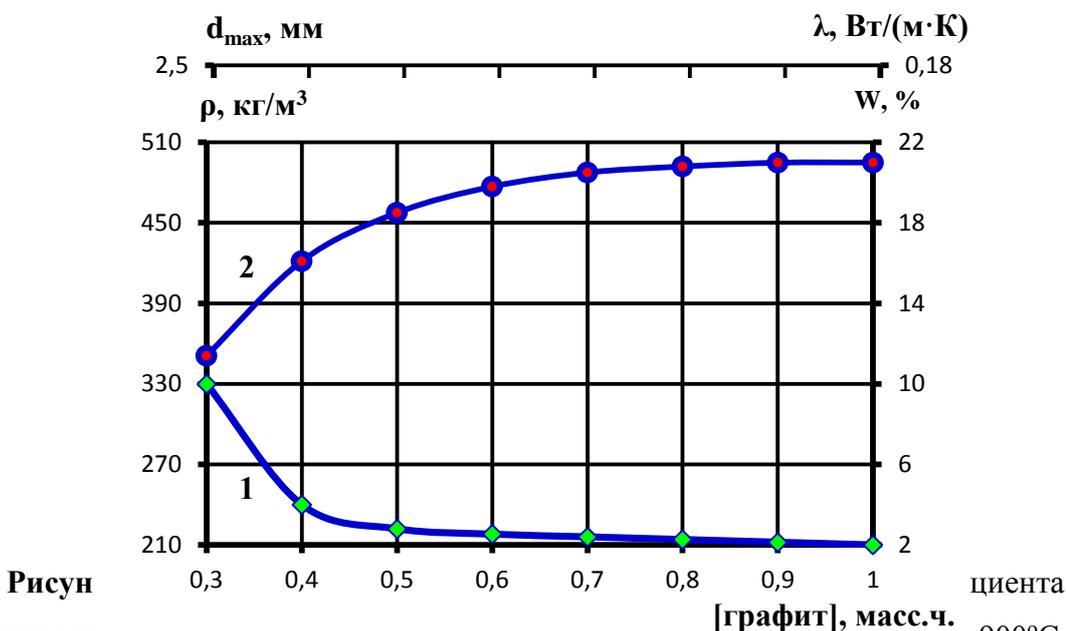
Как видно из представленных данных, при вспенивании заготовки в течение 30 мин., получается материал с наилучшими теплофизическими показателями (плотность - 220 кг/м^3 , коэффициент теплопроводности - $0,09 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$).

Поэтому исследование влияния концентрации порообразователя проводилось при времени вспенивания равным 30 минутам.

Влияние концентрации графита на свойства пеноматериала.

Образцы для определения свойств получали в соответствии с методикой, представленной во второй главе. Основу для приготовления шихты составил стеклобой зеленого тарного стекла в количестве 100 масс.ч., куда в качестве порообразователя вводилось от 0,3 до 1,0 масс.ч. (с шагом в 0,1 масс.ч) графита.

Вспенивание образцов, для изучения влияния температуры получения на свойства пеноматериала, осуществлялось в муфельной лабораторной печи СНОЛ-12/15 при температуре 900°C в течение 30 минут. Остывшие образцы извлекались из печи, обрабатывались абразивным инструментом для придания им правильной геометрической формы и подвергались ряду испытаний для определения основных свойств материала, таких как плотность и водопоглощение (рисунок 3.7), максимальный диаметр пор и коэффициент теплопроводности (рисунок 3.8).



Рисун

теплопроводности (2) пеноматериала от концентраций графита ($T_{всп} = 900^\circ\text{C}$, $\tau_{всп} = 30$ мин). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [грегерол] = 0,35 масс.ч.
Рисунок 3.7 - Зависимость плотности (1) и водопоглощения (2) пеноматериала от концентраций графита ($T_{всп} = 900^\circ\text{C}$, $\tau_{всп} = 30$ мин). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [грегерол] = 0,35 масс.ч.

[ЗС] = 100 масс.ч.; [грегерол] = 0,35 масс.ч.

Из рисунков 3.7 и 3.8 видно, что при увеличении концентрации порообразователя от 0,3 до 1,0 масс.ч. плотность и коэффициент теплопроводности

снижаются, а водопоглощение и диаметр пор возрастают. В этом интервале наблюдается резкое изменение свойств материала при увеличении концентрации графита с 0,3 до 0,4 масс.ч., связанное с нехваткой порообразователя при формировании поровой структуры.

На рисунке 3.9 представлена внутренняя структура пеноматериала, полученного при введении порообразователя в количестве 0,7 масс.ч.

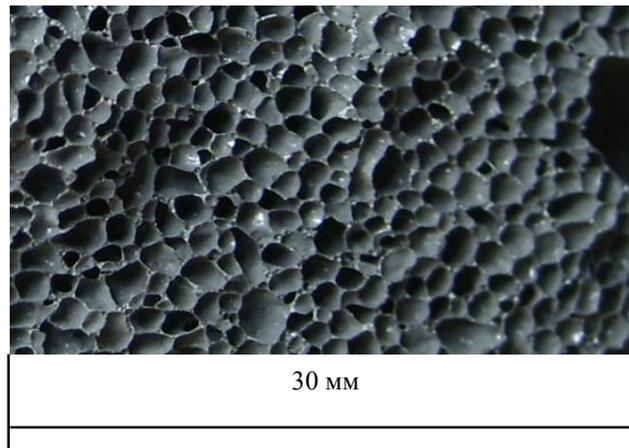


Рисунок 3.9 - Внутренняя структура образца пеноматериала $d_{\max}=1,2$ мм ($T_{\text{всп}} = 900^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{всп}} = 30$ мин). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [графит] = 0,7 масс.ч.; [грегерол] = 0,35 масс.ч.

Исследуя внутреннюю структуру полученного образца пеноматериала при введении 0,7 масс.ч. графита, видно, что максимальный диаметр пор уменьшается (по сравнению с 0,4 масс.ч. графита) и появляется более выраженная открытость пор, которая ведет к увеличению водопоглощения материала.

На рисунке 3.10 представлен снимок межпоровой перегородки пеносиликата, сделанный на растрово-электронном микроскопе с увеличением в 2000 раз.

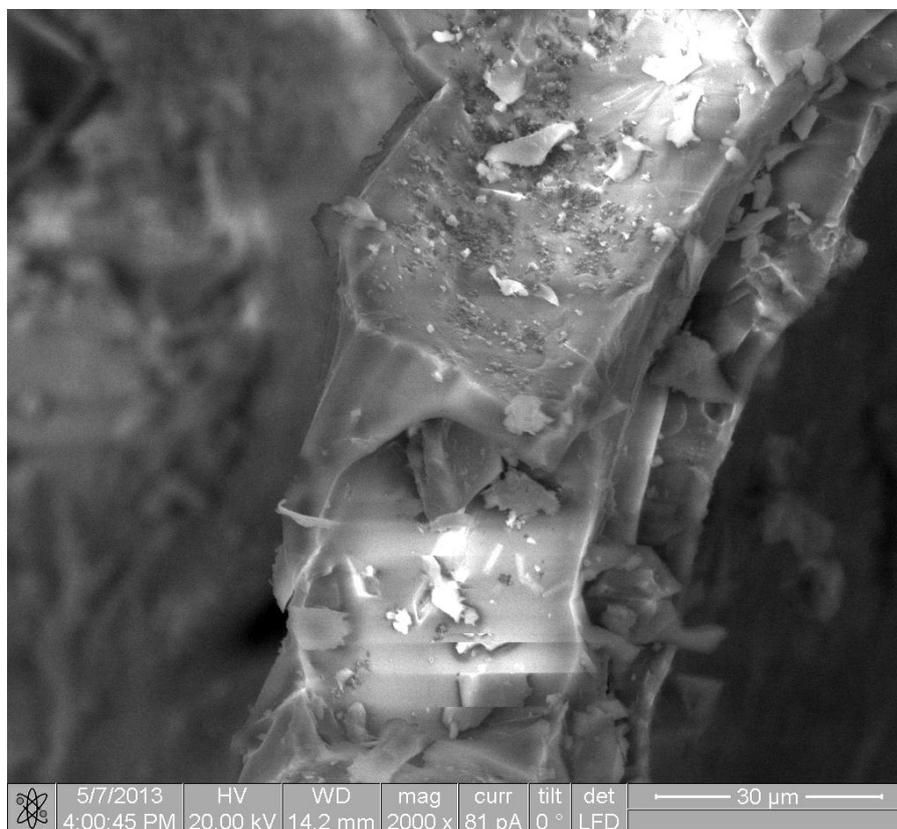


Рисунок 3.10 - Снимок внутренней структуры межпоровой перегородки пеноматериала на РЭМ с увеличением 2000 раз ($T_{всп} = 900^{\circ}\text{C}$, $\tau_{всп} = 30$ мин).
Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [графит] = 0,7 масс.ч.; [грегерол] = 0,35 масс.ч.

На рисунке. 3.10 видно, что внутри перегородки, толщина которой составляет порядка 30 мк, находятся микропоры неправильной формы диаметром соизмеримые с величиной самой перегородки.

На основании вышеуказанных данных, для дальнейших исследований принимаем значение концентрации графита на уровне 0,4 масс.ч.

Таким образом, оценивая общее влияние всех рассматриваемых параметров на свойства пеноматериала, можно сделать вывод, что основное влияние на них оказывает именно изменение температурного режима получения и в меньшей степени концентрация газообразователя.

Кроме рассмотренных свойств, так же были измерены пределы прочности при сжатии для получаемых материалов в краевых точках, интервал изменения которых составил 1,2 - 2,1 МПа.

3.2. Влияние композиционных и технологических параметров на свойства пеноматериала при введении алюмотермического шлака

Образцы для определения свойств получали в соответствии с методикой, представленной во второй главе. Согласно этой методике все исходные компоненты отвешивались в соответствии с рецептурой и подвергались совместному помолу в течение 2 часов в шаровой мельнице. Удельная поверхность полученной шихты составила 5000-5200 см²/г. Далее происходило увлажнение смеси и прессование цилиндрических заготовок диаметром 40 и высотой 25 мм на гидравлическом прессе при удельном давлении прессования 10 МПа. Отформованные изделия подвергались сушке в сушильном шкафу в течение 3 часов при температуре 90°C. После происходило вспенивание образцов в печи при заданном температурном режиме.

Влияние концентрации алюмотермического шлака на свойства получаемого материала.

В шихту на основе стеклобоя зеленого тарного стекла (100 масс.ч.), порообразователя (графита 0,4 масс.ч.) и гретерола (0,35 масс.ч.) вводился алюмотермический шлак в количестве от 5 до 10 масс.ч.

Основываясь на предыдущих исследованиях, вспенивание образцов проводилось в муфельной лабораторной печи СНОЛ-12/15 при температуре 900°C в течение 10 минут. Остывшие образцы извлекались из печи, обрабатывались абразивным инструментом для придания им правильной геометрической формы и подвергались ряду испытаний для определения основных свойств материала, таких как плотность, водопоглощение, максимальный диаметр пор и коэффициент теплопроводности.

Результаты испытаний представлены в виде следующих зависимостей (рисунки 3.11 и 3.12).

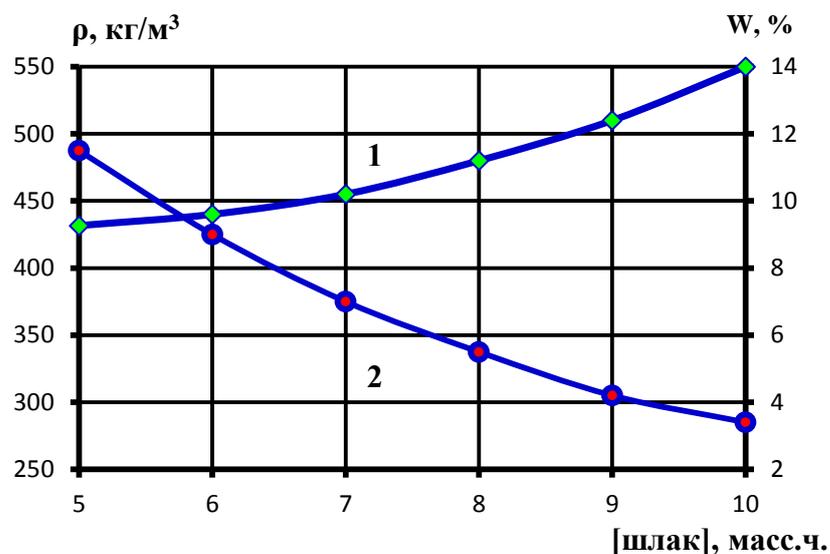


Рисунок 3.11 - Зависимость плотности (1) и водопоглощения (2) пеноматериала от концентрации алюмотермического шлака ($T_{всп} = 900^{\circ}\text{C}$, $\tau_{всп} = 10$ мин). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [грегерол] = 0,35

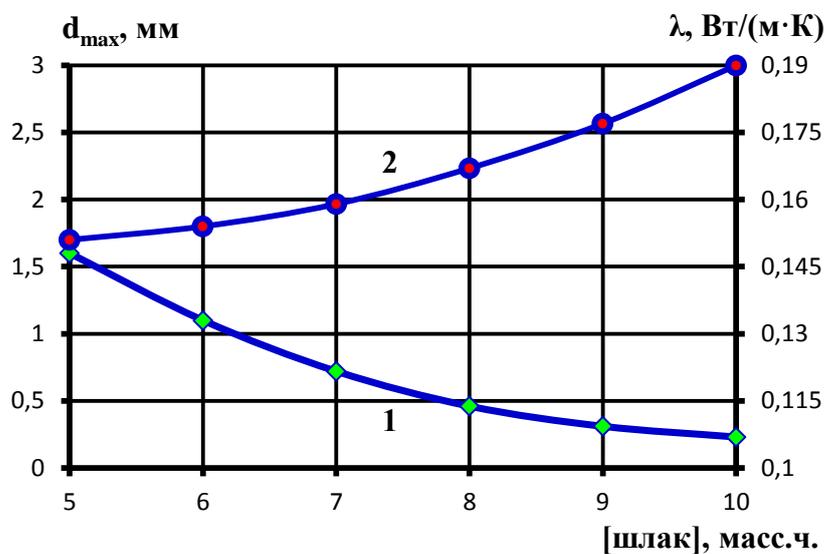


Рисунок 3.12 - Зависимость максимального диаметра пор (1) и коэффициента теплопроводности (2) пеноматериала от концентрации алюмотермического шлака ($T_{всп} = 900^{\circ}\text{C}$, $\tau_{всп} = 10$ мин). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [грегерол] = 0,35 масс.ч.

Таким образом, введение алюмотермического шлака значительно повышает плотность и теплопроводность материала, за счет увеличения вязкости смеси. По приведенным рисункам 3.11 и 3.12 зависимостях видно, что увеличение концентрации шлака с 5 до 10 масс.ч. приводит к возрастанию плотности до 550 кг/м^3 и коэффициента теплопроводности до $0,19 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, максимальный диаметр пор и водопоглощение снижаются. Внутренняя структура образца, полученного при введении в композицию 7,5 масс.ч. алюмотермического шлака, представлена на рисунках 3.13 и 3.14.

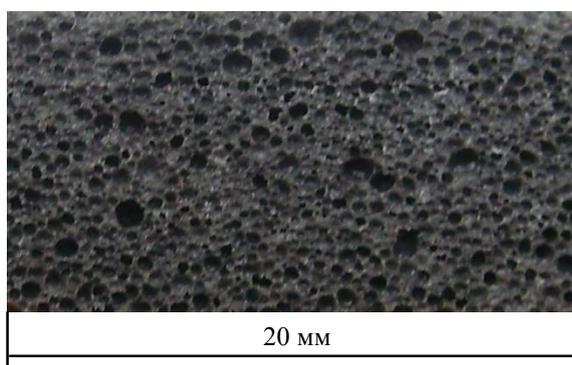


Рисунок 3.13 - Внутренняя структура образца пеноматериала $d_{\text{max}}=0,7 \text{ мм}$ ($T_{\text{всп}} = 900^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{всп}} = 10 \text{ мин}$). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [шлак] = 7,5 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [грегерол] = 0,35 масс.ч.

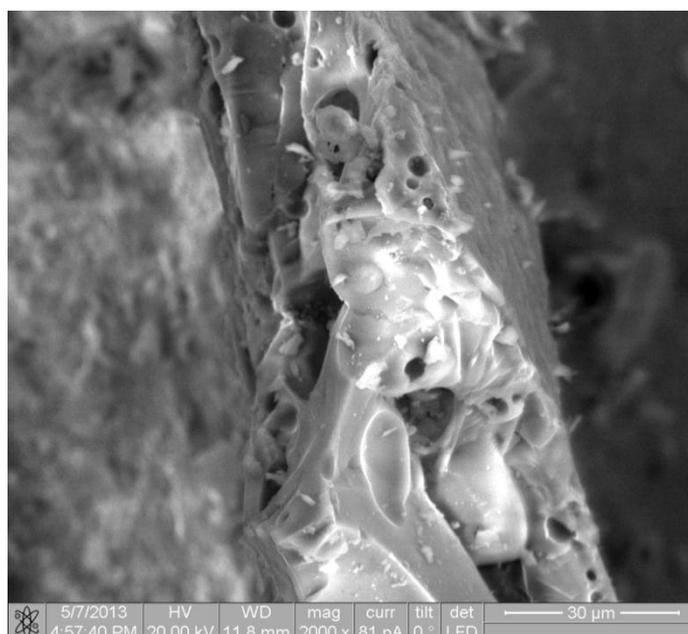


Рисунок 3.14 - Снимок внутренней структуры межпоровой перегородки пеноматериала на РЭМ с увеличением 2000 раз ($T_{\text{всп}} = 900^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{всп}} = 10 \text{ мин}$). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [шлак] = 7,5 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [грегерол] = 0,35 масс.ч.

По рисункам 3.13 и 3.14 видно, что образец получаемого пеноматериала обладает мелкопористой замкнутой структурой с большим количеством микропор в межпоровой перегородке.

Полученные значения плотности и коэффициента теплопроводности образцов при температуре вспенивания 900°C и концентрации алюмотермического шлака 10 масс.ч. не соответствует требованиям ГОСТ 16381-77 (плотность менее 500 кг/м^3 и коэффициент теплопроводности менее $0,15 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$) и поэтому данный материал уже не может считаться теплоизоляционным.

На основе вышеизложенного, можно сделать вывод, что предложенный температурный режим не позволяет получить материал с необходимыми теплофизическими характеристиками. Поэтому далее проводились исследования по влиянию времени и температуры вспенивания на свойства при фиксированных значениях концентрации шлака.

Влияние времени вспенивания при введении в композицию алюмотермического шлака.

Исследование влияния времени вспенивания на свойства материала проводилось при температуре 900°C при введении в исходную композицию ($[\text{ЗС}] = 100$ масс.ч; $[\text{графит}] = 0,4$ масс.ч; $[\text{грегерол}] = 0,35$ масс.ч) вводилось 10 масс.ч. алюмотермического шлака. Получение образцов и нахождение тепло-физических свойств проводилось в соответствии с установленными методиками. После обработки, данные были представлены в виде следующих зависимостей (рисунки 3.15 и 3.16).

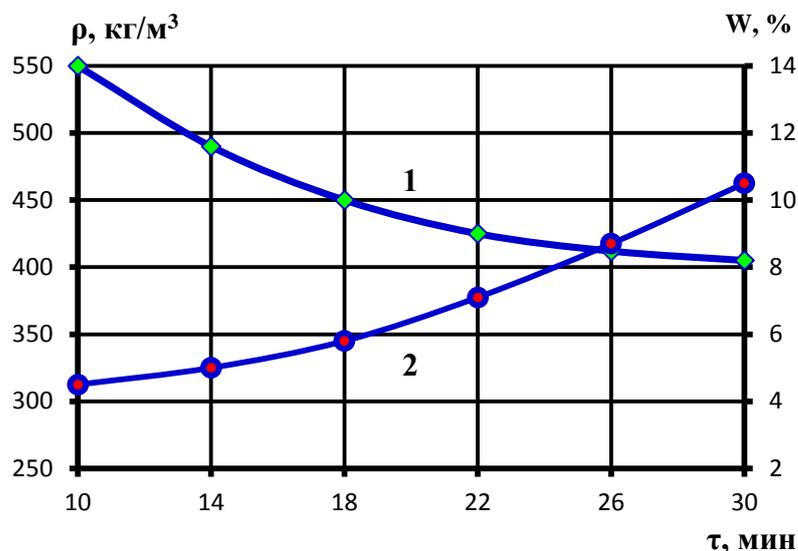


Рисунок 3.15 - Зависимость плотности (1) и водопоглощения (2)

пеноматериала от времени вспенивания ($T_{\text{всп}} = 900^{\circ}\text{C}$). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [шлак] = 10 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [грегерол] = 0,35 масс.ч.

Из данных, представленных на рисунках 3.15 и 3.16 видно, что с увеличением

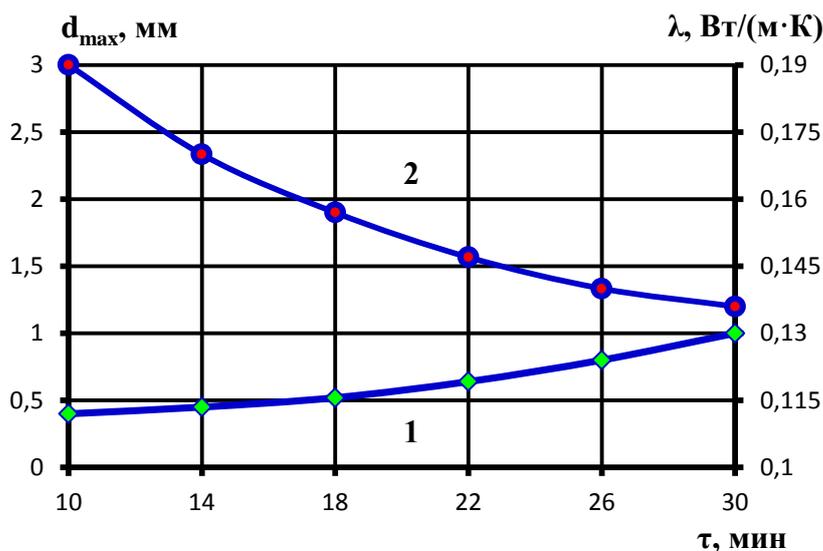


Рисунок 3.16 - Зависимость максимального диаметра пор (1) и коэффициента теплопроводности (2) пеноматериала от времени вспенивания ($T_{\text{всп}} = 900^{\circ}\text{C}$).

Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [шлак] = 10 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [грегерол] = 0,35 масс.ч.

времени вспенивания при одной и той же температуре (900°C) плотность и коэффициент теплопроводности получаемых образцов уменьшаются, а максимальный диаметр пор и водопоглощение растут. Полученные кривые имеют почти линейный характер. На рисунках 3.17 и 3.18 изображена внутренняя

структура материала при добавлении в шихту 10 масс.ч. шлака и времени вспенивания 20 минут.

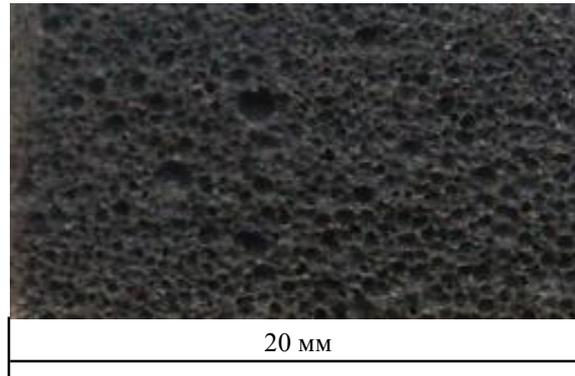


Рисунок 3.17 - Внутренняя структура образца пеноматериала $d_{\max}=0,6$ мм ($T_{\text{всп}} = 900^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{всп}} = 20$ мин). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [шлак] = 10 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [грегерол] = 0,35 масс.ч.

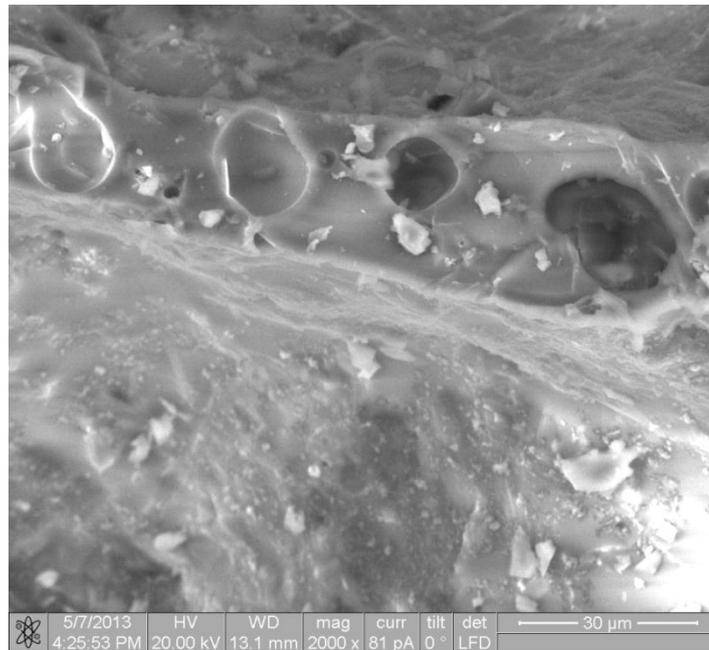


Рисунок 3.18 - Снимок внутренней структуры межпоровой перегородки пеноматериала на РЭМ с увеличением 2000 раз ($T_{\text{всп}} = 900^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{всп}} = 20$ мин). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [шлак] = 10 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [грегерол] = 0,35 масс.ч.

На рисунках 3.17 и 3.18 видно, что вспененный пеноматериал, содержащий 10 масс.ч. шлака, обладает более мелкой поровой структурой с утолщенной межпоровой перегородкой и с микропорами повышенного диаметра (по сравнению с пеноматериалом, содержащим 7,5 масс.ч. шлака).

Значения плотности и коэффициента теплопроводности полученного материала, при заданной температуре в 900°C и концентрации алюмотермического шлака в 10 масс.ч., только при времени вспенивания в 30 минут соответствуют требованиям ГОСТ 16381-77.

Таким образом, видно, что увеличение времени вспенивания не сильно снизило показатели теплофизических свойств материала при введении 10 масс.ч. шлака в исходную композицию.

Поэтому для достижения минимальных значений характеристик далее были проведены исследования по влиянию температуры вспенивания. При этом время вспенивания было принято на уровне 20 мин, а концентрация шлака снижена до минимального значения (5 масс.ч.).

Влияние температуры вспенивания при введении в композицию алюмотермического шлака.

Исследование влияния температуры вспенивания на свойства материала проводилось при введении в исходную композицию ([ЗС] = 100 масс.ч; [графит] = 0,4 масс.ч; [грегерол] = 0,35 масс.ч) 5 масс.ч. алюмотермического шлака. Время вспенивания составило 20 минут.. Получение образцов и нахождение теплофизических свойств проводилось в соответствии с установленными методиками. После обработки, данные были представлены в виде следующих зависимостей (рисунках 3.19 и 3.20).

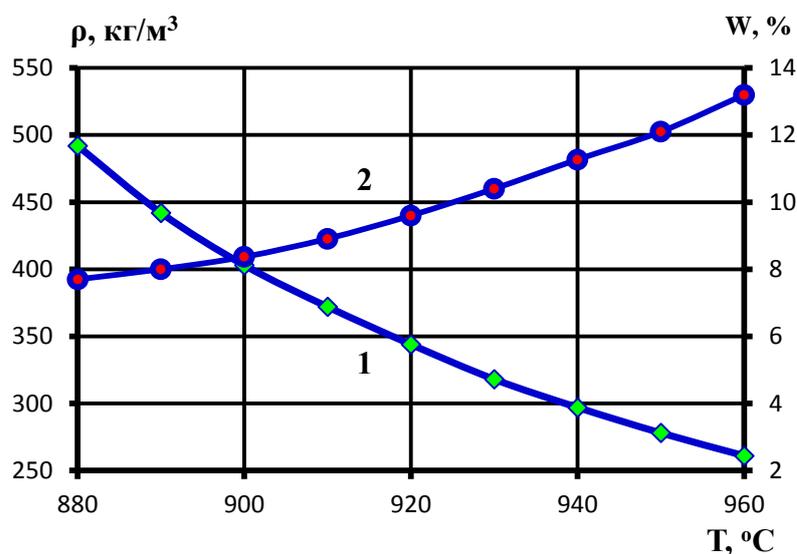


Рисунок 3.19 - Зависимость плотности (1) и водопоглощения (2) пеноматериала от температуры вспенивания ($\tau_{всп} = 20$ мин). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [шлак] = 5 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [грегерол] = 0,35

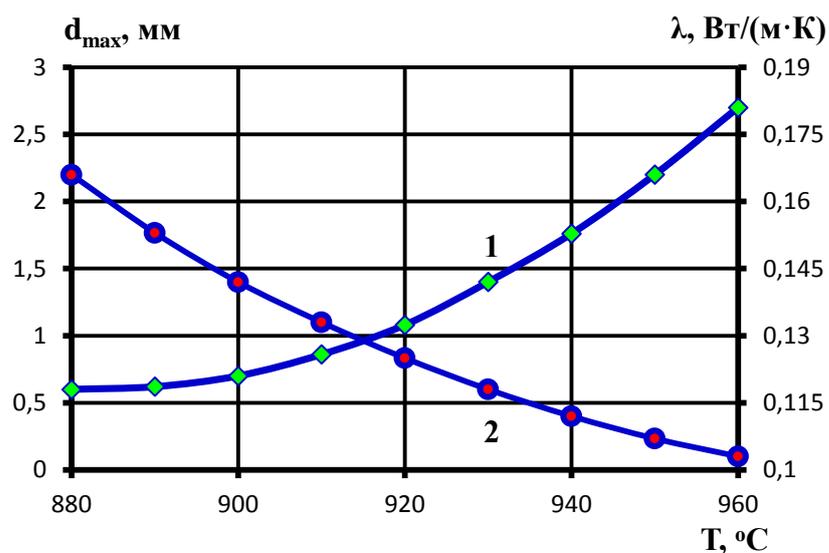


Рисунок 3.20 - Зависимость максимального диаметра пор (1) и коэффициента теплопроводности (2) пеноматериала от температуры вспенивания ($\tau_{всп} = 20$ мин). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [шлак] = 5 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [грегерол] = 0,35 масс.ч.

Из представленных на рисунках 3.19 и 3.20 данных видно, что с увеличением температуры вспенивания с 880 до 960°C плотность и коэффициент теплопроводности уменьшаются до 260 кг/м³ и 0,111 Вт/(м·К) соответственно, а максимальный диаметр пор и водопоглощение возрастают до 2,7 мм и 13%.

На рисунках 3.21 - 3.22 представлено строение макро- и микропоровой структуры полученного материала.

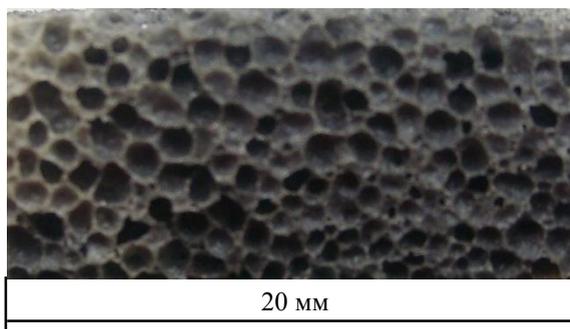


Рисунок 3.21 - Внутренняя структура образца пеноматериала $d_{\max}=1,1$ мм ($T_{\text{всп}} = 920^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{всп}} = 20$ мин). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [шлак] = 5 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [грегерол] = 0,35 масс.ч.

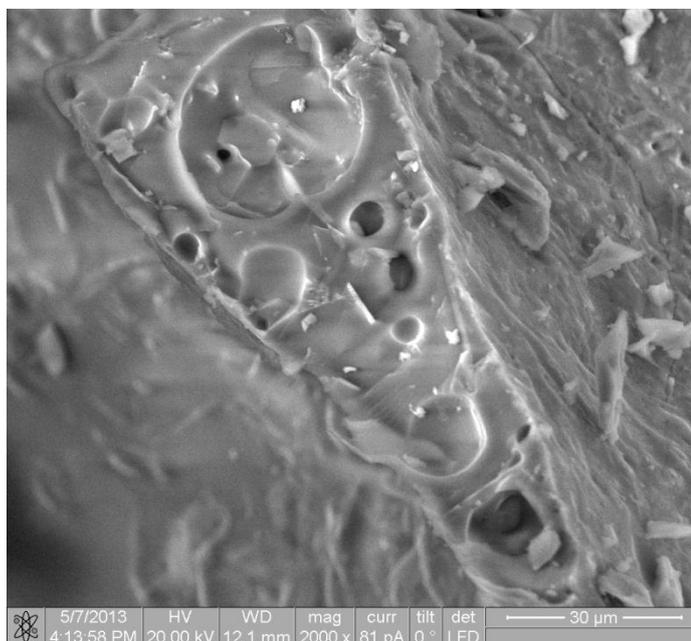


Рисунок 3.22 - Снимок внутренней структуры межпоровой перегородки пеноматериала на РЭМ с увеличением 2000 раз ($T_{\text{всп}} = 920^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{всп}} = 20$ мин). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [шлак] = 5 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [грегерол] = 0,35 масс.ч.

Кроме рассмотренных свойств, так же были измерены пределы прочности при сжатии для получаемых материалов при введении шлака, значения которых от 1,5 до 4,3 МПа.

Проведенные исследования композиционных и технологических параметров на свойства пеноматериала при введении в состав шихты алюмотермического шлака выявили невозможность получения конкурентоспособного

теплоизоляционного материала. Так плотность наилучшего пеноматериала составила 260 кг/м^3 и коэффициент теплопроводности $0,111 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, что значительно хуже показателей свойств существующих промышленных аналогов, а учитывая еще и повышенную температуру получения (960°C), его производство становится нецелесообразным и с энергетической точки зрения.

Так как разработанный материал не удовлетворяет поставленным целям исследовательской работы, было принято решение использовать в качестве добавки аэросил, который позволит улучшить физико-механические и теплоизоляционные свойства за счет создания более развитой поровой структуры.

3.3. Исследование влияния аэросила на свойства готовых изделий и технологический режим получения

Образцы для определения свойств получали из шихты на основе стеклобоя зеленого тарного стекла (100 масс.ч.), порообразователя (графита 0,4 масс.ч.) и гретерола (0,35 масс.ч.), куда в качестве модифицирующей добавки вводился аэросил. Все компоненты взвешивались на аналитических весах в соответствии с рецептурой и подвергались совместному помолу в течении 2 часов в шаровой мельнице. Удельная поверхность полученной шихты составила $5000\text{-}5200 \text{ см}^2/\text{г}$. Далее происходило увлажнение смеси и прессование цилиндрических заготовок диаметром 40 и высотой 25 мм на гидравлическом прессе при удельном давлении прессования 10 МПа. Отформованные изделия подвергались сушке в сушильном шкафу в течение 3 часов при температуре 90°C .

Влияние концентрации аэросила на свойства получаемого материала.

Для определения влияния концентрации аэросила на свойства получаемого материала, вспенивание заготовок проводилось в муфельной лабораторной печи СНОЛ-12/15 при исходной температуре 900°C в течение 10 минут. Остывшие образцы извлекались из печи, обрабатывались абразивным инструментом для придания им правильной геометрической формы и подвергались ряду испытаний для определения основных теплофизических свойств материала, таких как

плотность, водопоглощение, максимальный диаметр пор и коэффициент теплопроводности.

Результаты испытаний представлены в виде следующих зависимостей (рисунки 3.23 и 3.24).

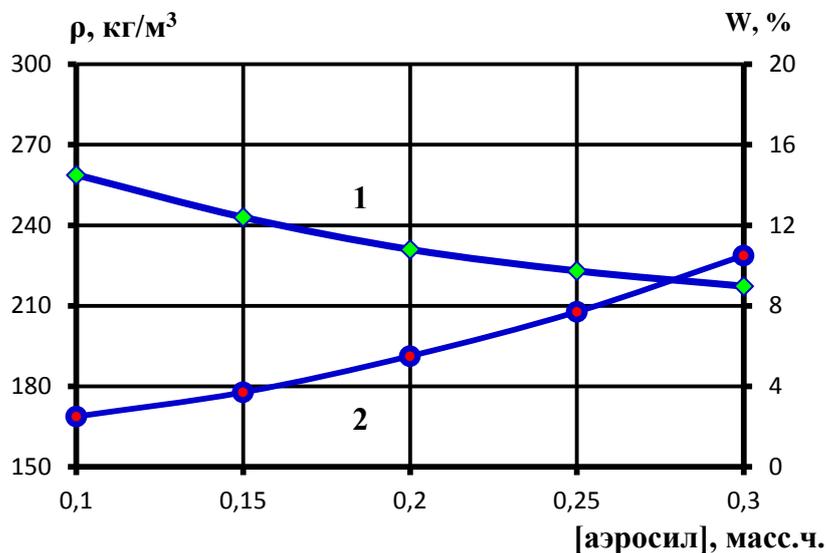


Рисунок 3.23 - Зависимость плотности (1) и водопоглощения (2)

пеноматериала от концентрации аэросила ($T_{всп} = 900^{\circ}\text{C}$, $\tau_{всп} = 10$ мин).

Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [грегерол] = 0,35 масс.ч.

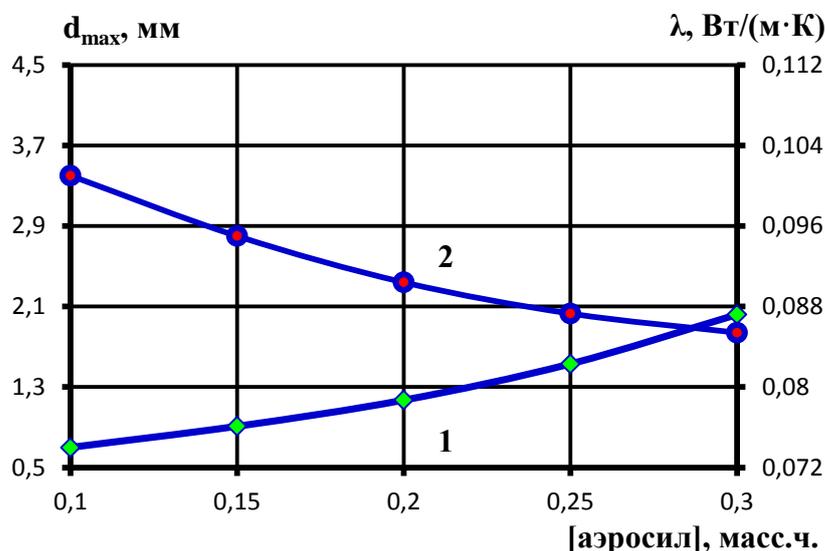


Рисунок 3.24 - Зависимость максимального диаметра пор (1) и коэффициента

теплопроводности (2) пеноматериала от концентрации аэросила ($T_{всп} = 900^{\circ}\text{C}$, $\tau_{всп} =$

10 мин). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [грегерол] = 0,35 масс.ч.

По приведенным данным (рисунки 3.23 и 3.24) видно, что даже при введении небольшого количества аэросила (до 0,3 масс.ч.) плотность и коэффициент

теплопроводности снижаются до 215 кг/м^3 и $0,086 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ соответственно. При этом наблюдается увеличение диаметра пор до 2 мм и водопоглощения получаемого материала до 11%. Строение поровой структуры полученного пеноматериала представлено на рисунке 3.25.

Далее проводились исследования по влиянию времени и температуры

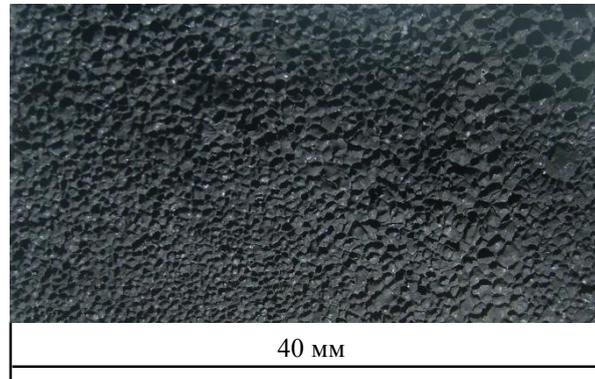


Рисунок 3.25 - Внутренняя структура образца пеноматериала $d_{\max}=1,2 \text{ мм}$ ($T_{\text{всп}} = 900^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{всп}} = 10 \text{ мин}$). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [аэросил] = 0,2 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [гретерол] = 0,35 масс.ч.

вспенивания на теплофизические свойства образцов при фиксированном значении концентрации аэросила равном 0,3 масс.ч, которая, исходя из приведенных зависимостей, обеспечивает наилучшие теплоизоляционные характеристики.

Влияние времени вспенивания при введении в композицию аэросила.

Исследование влияния времени вспенивания на свойства материала проводилось при температуре 900°C при введении в исходную композицию ([ЗС] = 100 масс.ч; [графит] = 0,4 масс.ч; [гретерол] = 0,35 масс.ч) 0,3 масс.ч. аэросила.

Получение образцов и нахождение теплофизических свойств осуществлялось в соответствии с установленными методиками. После обработки, данные были представлены в виде следующих зависимостей (рисунки 3.26 и 3.27).

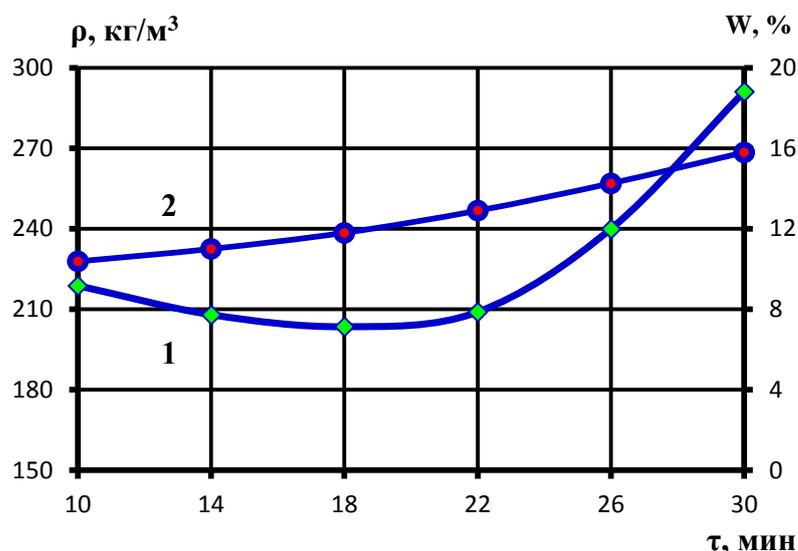


Рисунок 3.26 - Зависимость плотности (1) и водопоглощения (2) пеноматериала от времени вспенивания ($T_{всп} = 900^{\circ}\text{C}$). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [аэросил] = 0,3 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [грегерол] = 0,35 масс.ч.

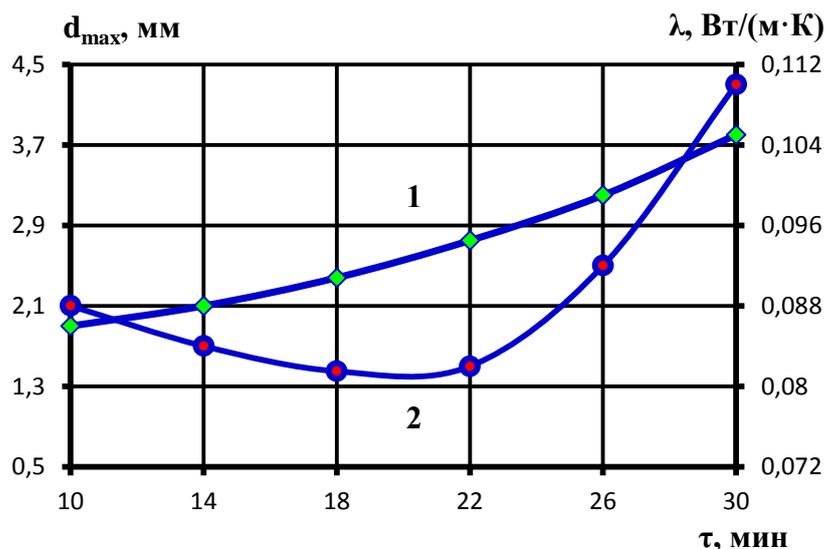


Рисунок 3.27 - Зависимость максимального диаметра пор (1) и коэффициента теплопроводности (2) пеноматериала от времени вспенивания ($T_{всп} = 900^{\circ}\text{C}$). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [аэросил] = 0,3 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [грегерол] = 0,35 масс.ч.

Из данных, представленных на рисунках 3.26 и 3.27 видно, что с увеличением времени вспенивания при одной и той же температуре (900°C) плотность и коэффициент теплопроводности получаемых образцов сначала уменьшаются, а затем, начиная со времени вспенивания около 20 мин, увеличиваются. Данный характер зависимости можно объяснить тем, что с течением времени происходит оседание пеномассы вследствие повышения количества выделяемого газа,

укрупнения и соединения пор в образце. На рисунке 3.28 представлена внутренняя макроструктура образцов пеноматериала, а на рисунке 3.29 микроструктура междуузлия, полученная на растрово-электронном микроскопе.

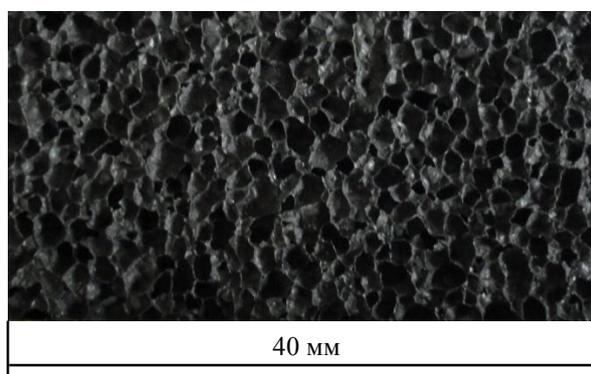


Рисунок 3.28 - Внутренняя структура образца пеноматериала $d_{\max}=2,5$ мм ($T_{\text{всп}} = 900^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{всп}} = 20$ мин). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [аэросил] = 0,3 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [грегерол] = 0,35 масс.ч.

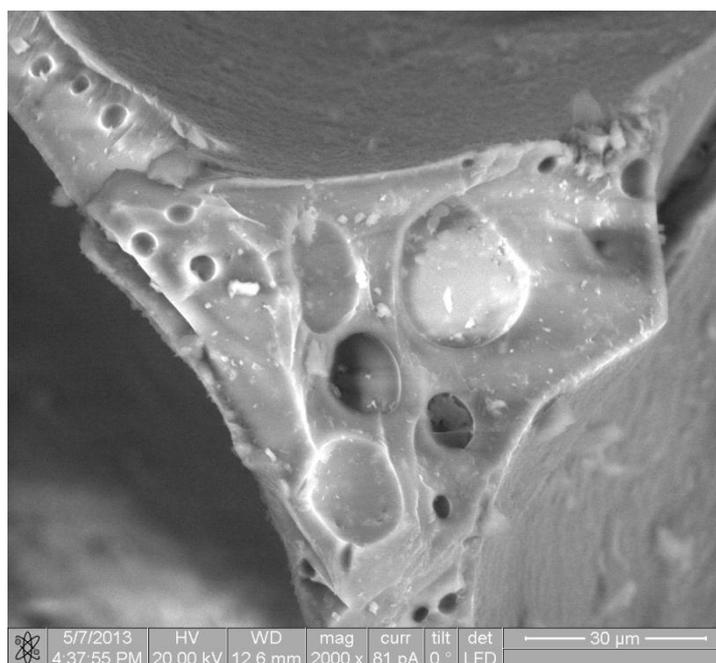


Рисунок 3.29 - Снимок внутренней структуры междуузлия пеноматериала на РЭМ с увеличением 2000 раз ($T_{\text{всп}} = 900^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{всп}} = 20$ мин). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [аэросил] = 0,3 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [грегерол] = 0,35 масс.ч.

Водопоглощение и максимальный диаметр пор имеют возрастающий характер зависимости и с увеличением времени вспенивания до 30 мин достигают значений в 15,5% и 4 мм соответственно. Плотность образцов при времени вспенивания 20 мин составила около 200 кг/м^3 , а коэффициент теплопроводности $0,081 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$.

Для достижения требуемых значений основных теплофизических характеристик далее было проведено исследование влияния температуры вспенивания. Время вспенивания для дальнейшего исследования было выбрано на уровне 20 мин, так как при этом, на основании выявленных зависимостей, получаемый материал обладает наилучшими теплофизическими характеристиками.

Влияние температуры вспенивания при введении в композицию аэросила.

Исследование влияния температуры вспенивания на свойства материала проводилось при введении в исходную композицию ($[ЗС] = 100$ масс.ч; $[графит] = 0,4$ масс.ч; $[грегерол] = 0,35$ масс.ч) $0,3$ масс.ч. аэросила. Время вспенивания составило 20 минут.

Получение образцов и нахождение теплофизических свойств осуществлялось в соответствии с установленными методиками. После обработки, данные были представлены в виде следующих зависимостей (рисунки 3.30 и 3.31).

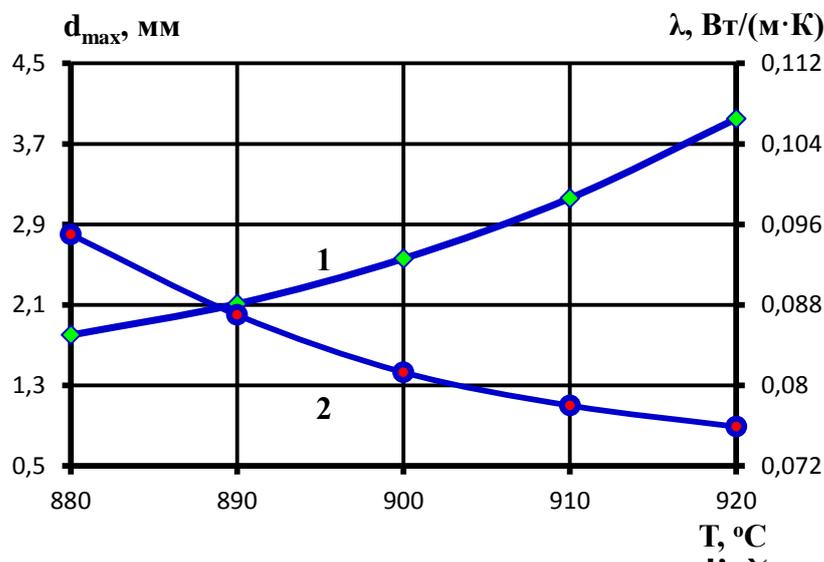


Рисунок 3.31 - Зависимость максимального диаметра пор (1) и коэффициента теплопроводности (2) пеноматериала от температуры вспенивания ($t_{всп} = 20$ мин).
Рисунок 3.30 - Зависимость плотности (1) и водопоглощения (2) пеноматериала от температуры вспенивания ($t_{всп} = 20$ мин). Состав: $[ЗС] = 100$ масс.ч.; $[аэросил] = 0,3$ масс.ч.; $[графит] = 0,4$ масс.ч.; $[грегерол] = 0,35$ масс.ч.

Из представленных на рисунках 3.30 и 3.31 данных видно, что с увеличением температуры вспенивания плотность и коэффициент теплопроводности

уменьшаются, а максимальный диаметр пор и водопоглощение возрастают. Характер поровой структуры полученного материала представлен на рисунке 3.32.

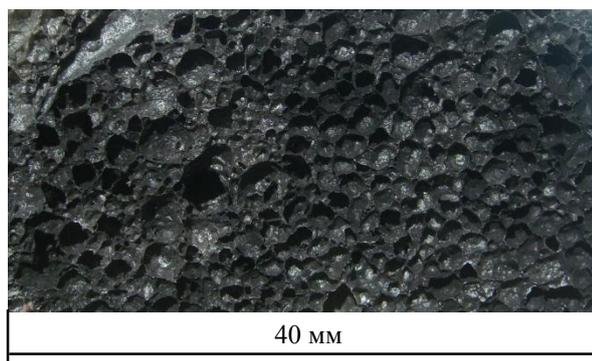


Рисунок 3.32- Внутренняя структура образца пеноматериала $d_{\max}=4,0$ мм ($T_{\text{всп}} = 920^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{всп}} = 20$ мин). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [аэросил] = 0,3 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [грегерол] = 0,35 масс.ч.

Проведенные исследования композиционных и технологических параметров на свойства пеноматериала при введении в состав шихты аэросила показали, что получаемый теплоизоляционный материал обладает низкими теплофизическими свойствами, но не может конкурировать с существующими аналогами ввиду неравномерной внутренней структуры (с большим диаметром пор (до 4,0 мм) и высоким водопоглощением (до 20 масс.%)) и сложного температурного режима получения. Значения предела прочности при сжатии для получаемых материалов при введении аэросила составили от 0,5 до 2,5 МПа.

Поэтому далее было проведено исследование по влиянию композиционных и технологических параметров на свойства пеноматериала при введении в состав шихты металлургических отходов с высоким содержанием Fe_2O_3 , с целью улучшения теплоизоляционных и физических характеристик.

3.4. Модификация композиции отсевами железоксидной руды металлургического производства и исследование их влияния на свойства теплоизоляционного материала

Образцы для определения свойств получали из шихты на основе стеклобоя зеленого тарного стекла (100 масс.ч.), порообразователя (графита 0,4 масс.ч.) и грегерола (0,35 масс.ч.). В качестве модифицирующей добавки в исходную смесь

вводились металлургические отходы (ОМК «СТАЛЬ» филиал г.Выкса). Все компоненты взвешивались на аналитических весах в соответствии с рецептурой и подвергались совместному помолу в течении 2 часов в шаровой мельнице. Удельная поверхность полученной шихты составила 5000-5200 см²/г. Далее происходило увлажнение смеси и прессование цилиндрических заготовок диаметром 40 и высотой 25 мм на гидравлическом прессе при удельном давлении прессования 10 МПа. Отформованные изделия подвергались сушке в сушильном шкафу в течение 3 часов при температуре 90°С.

Влияние концентрации железосодержащих отходов на свойства получаемого материала.

Для определения влияния концентрации вводимой модифицирующей добавки на свойства получаемого материала, вспенивание заготовок проводилось в муфельной лабораторной печи СНОЛ-12/15 при исходной температуре 900°С в течение 30 минут. Данное время вспенивания было выбрано на основании предыдущих исследований, т.к. оно позволяет получать материал с наилучшими свойствами. Остывшие образцы извлекались из печи, обрабатывались абразивным инструментом для придания им правильной геометрической формы и подвергались ряду испытаний для определения основных теплофизических свойств материала, таких как плотность, водопоглощение, максимальный диаметр пор и коэффициент теплопроводности.

Результаты испытаний представлены в виде следующих зависимостей (рисунки 3.33 и 3.34).

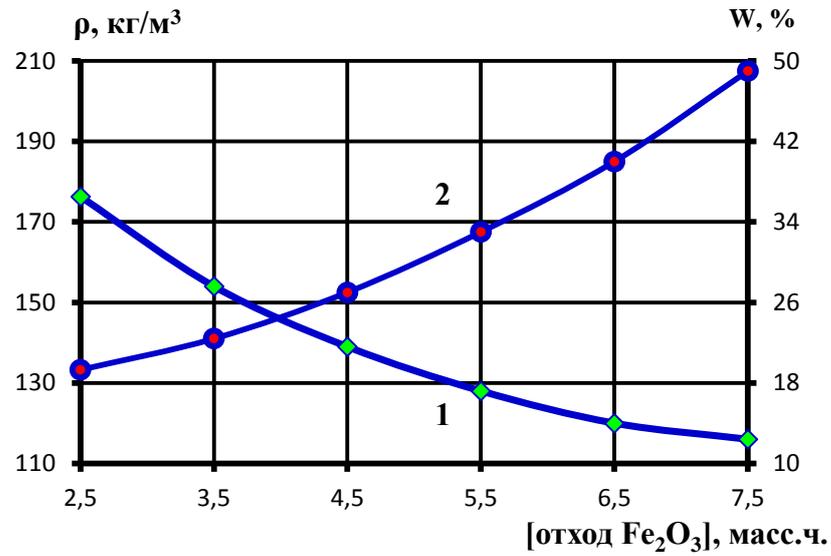


Рисунок 3.33 - Зависимость плотности (1) и водопоглощения (2) пеноматериала от концентрации железосодержащих отходов ($T_{\text{всп}} = 900^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{всп}} = 30$ мин). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [грегерол] =

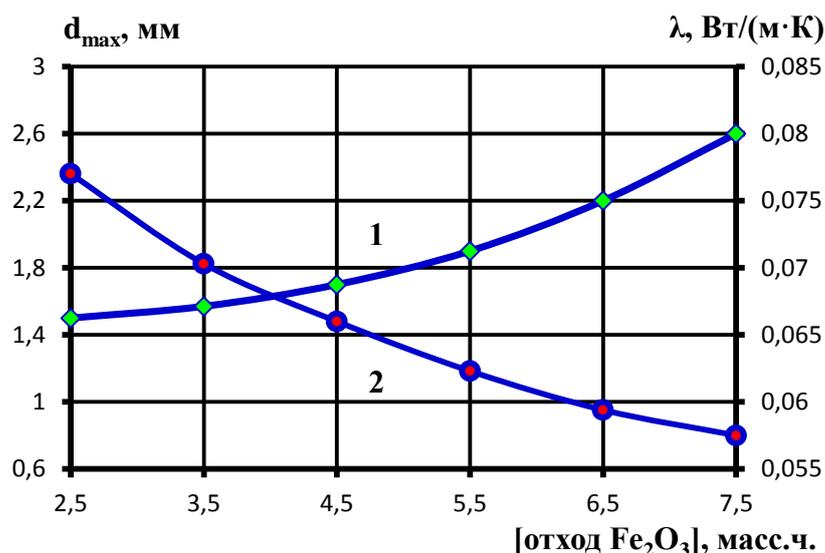


Рисунок 3.34 - Зависимость максимального диаметра пор (1) и коэффициента теплопроводности (2) пеноматериала от железосодержащих отходов ($T_{всп} = 900^{\circ}\text{C}$, $\tau_{всп} = 30$ мин). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [грегерол] = 0,35

По зависимостям, приведенным на рисунках 3.33 и 3.34, можно сделать вывод о том, что при увеличении концентрации металлургических отходов с высоким содержанием оксида железа (III) наблюдается существенное снижение плотности и коэффициента теплопроводности материала. Так при концентрации в 7,5 масс.ч. плотность составила 114 кг/м^3 , а коэффициент теплопроводности $0,058 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ для заданного температурного режима (температура 900°C , время вспенивания 30 мин.). Но при этом происходит возрастание диаметра пор до 2,6 мм и значительное увеличение водопоглощения получаемого материала до 49%. Полученные значения свойств материала могут свидетельствовать о высокой открытой пористости материала. Поровая структура материала, полученного при введении 5 масс.ч. отхода Fe_2O_3 , представлена на рисунке 3.35, а микроструктура на рисунке 3.36.

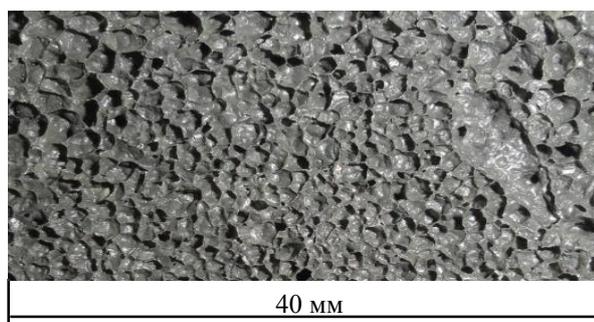


Рисунок 3.35 - Внутренняя структура образца пеноматериала $d_{max}=1,8 \text{ мм}$ ($T_{всп} = 900^{\circ}\text{C}$, $\tau_{всп} = 30$ мин). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [Fe_2O_3] = 5 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [грегерол] = 0,35

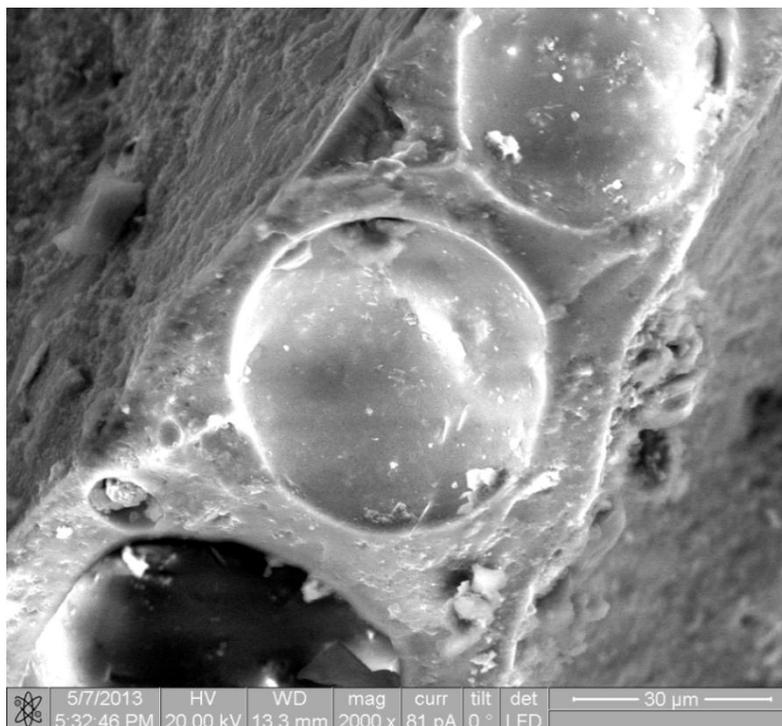


Рисунок 3.36 - Снимок внутренней структуры межпоровой перегородки пенматериала на РЭМ с увеличением 2000 раз ($T_{всп} = 900^{\circ}\text{C}$, $\tau_{всп} = 30$ мин). Состав: $[\text{ЗС}] = 100$ масс.ч.; $[\text{Fe}_2\text{O}_3] = 5$ масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [грегерол] = 0,35

Из рисунков 3.35 и 3.36 видно, что материал заданного исходного состава и температурного режима получения обладает крупнопористой (более 1,5 мм диаметром пор) структурой и микропорами около 30 мк, которые равномерно расположены по всей длине межпоровых перегородок и междоузлий.

Далее проводились исследования по влиянию температуры вспенивания на теплофизические свойства образцов при фиксированных значениях концентрации железосодержащих отходов.

Влияние температуры вспенивания при введении в композицию железосодержащих отходов металлургической промышленности.

Исследование влияния температуры вспенивания на свойства материала проводилось при введении в исходную композицию ($[\text{ЗС}] = 100$ масс.ч; [графит] = 0,4 масс.ч; [грегерол] = 0,35 масс.ч) 7,5 масс.ч. металлургических отходов. Время вспенивания составило 30 минут.

Получение образцов и нахождение теплофизических свойств осуществлялось в соответствии с установленными методиками. После обработки, данные были представлены в виде следующих зависимостей (рисунки 3.37 и 3.38).

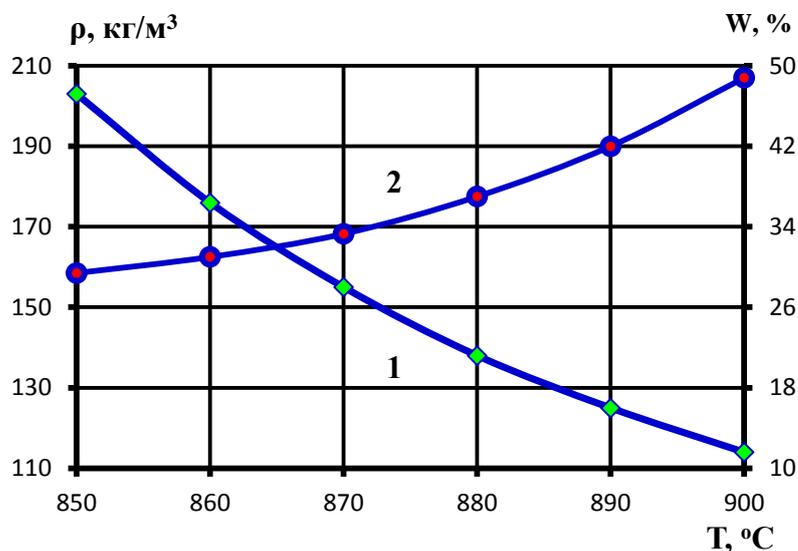


Рисунок 3.37 - Зависимость плотности (1) и водопоглощения (2) пеноматериала от температуры вспенивания ($\tau_{\text{всп}} = 30$ мин). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [отход Fe_2O_3] = 7,5 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [гретерол] = 0,35

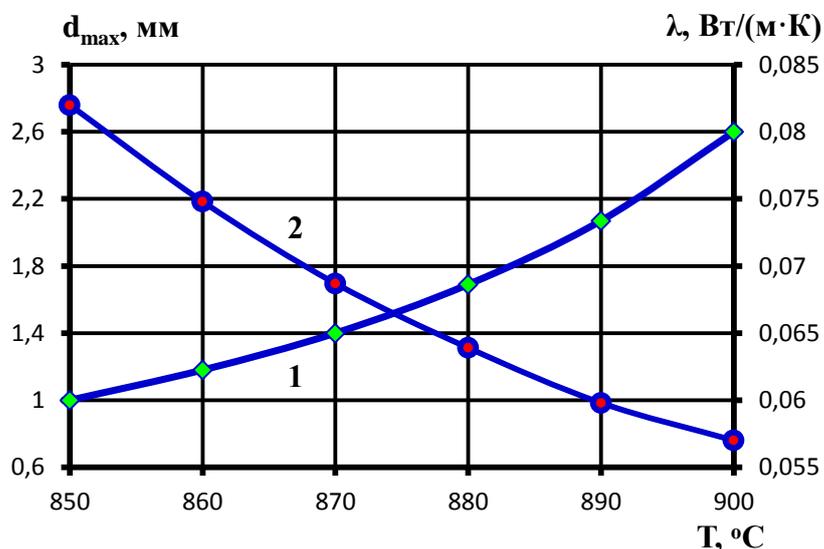


Рисунок 3.38 - Зависимость максимального диаметра пор (1) и коэффициента теплопроводности (2) пеноматериала от температуры вспенивания ($\tau_{\text{всп}} = 30$ мин). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; [отход Fe_2O_3] = 7,5 масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [гретерол] = 0,35 масс.ч.

Из представленных на рис. 3.37 и 3.38 данных видно, что с увеличением температуры вспенивания плотность и коэффициент теплопроводности

уменьшаются, а максимальный диаметр пор и водопоглощение возрастают. Внутренняя структура пеносиликата, полученного при 870°C , представлена на рис. 3.39.

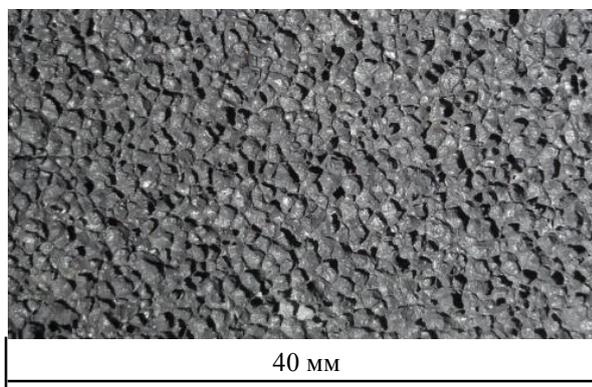


Рисунок 3.39 - Внутренняя структура образца пеноматериала $d_{\text{max}}=1,4$ мм ($T_{\text{всп}} = 870^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{всп}} = 30$ мин). Состав: [ЗС] = 100 масс.ч.; $[\text{Fe}_2\text{O}_3] = 7,5$ масс.ч.; [графит] = 0,4 масс.ч.; [грегерол] = 0,35 масс.ч.

Проведенные исследования композиционных и технологических параметров на свойства пеноматериала при введении в состав шихты металлургических отходов с высоким содержанием Fe_2O_3 показали, что получаемый материал обладает высокими теплоизоляционными свойствами. Так введение металлургических отходов с высоким содержанием Fe_2O_3 в количестве от 2,5 до 7,5 масс.ч. способствовало снижению кажущейся плотности от 180 до 114 $\text{кг}/\text{м}^3$, коэффициента теплопроводности от 0,077 до 0,058 $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ и предела прочности от 1 до 2,8 МПа, но при этом наблюдается увеличение водопоглощения (до 49%) и максимального диаметра пор до 2,6 мм.

Исходя из полученных данных, дальнейшее исследование было направлено на нахождение таких композиционных и технологических параметров, которые позволили изготовить материал со следующим набором теплофизических свойств: плотностью - не более 250 $\text{кг}/\text{м}^3$, коэффициентом теплопроводности - не более 0,11 $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, водопоглощением - не более 7%, максимальным диаметром пор - не более 1 мм, пределом прочности при сжатии - не менее 0,6 МПа, - при максимальном использовании металлургических отходов с высоким содержанием Fe_2O_3 и температуре вспенивания ниже 900°C .

3.5. Выводы

Исходя из проведенных в представленной главе исследований, установлено влияние технологических и композиционных параметров на основные свойства (такие как плотность, водопоглощение, максимальный диаметр пор и коэффициент теплопроводности) получаемых теплоизоляционных материалов.

Установлено, что повышение температуры и времени вспенивания почти во всех случаях приводит к уменьшению плотности, предела прочности при сжатии и коэффициента теплопроводности и к увеличению водопоглощения и максимального диаметра пор.

Увеличение концентрации порообразователя (графита) способствует в начале резкому (от 0,3 до 0,4 масс.ч), а затем постепенному (от 0,4 до 1,0 масс.ч) снижению плотности и коэффициента теплопроводности. Соответственно водопоглощение и максимальный диаметр пор возрастают.

Также были получены и исследованы пеноматериалы при введении различного рода добавок, таких как алюмотермический шлак, аэросил и отсеvy железоксидной руды металлургического производства. Применение этих добавок позволяет снизить потребность в основном сырье (стеклянном бое). Причем использование отходов также решает задачу по их утилизации, что благотворно сказывается на состоянии окружающей среды, также снижается объем отвалов предприятий металлургического комплекса.

Повышение концентрации алюмотермического шлака в исходной шихте ([ЗС]=100 масс.ч., [графит]=0,4 масс.ч., [гретерол]=0,35 масс.ч.) привело к увеличению плотности и коэффициента теплопроводности материала, а также к уменьшению водопоглощения и максимального диаметра пор. Полученный материал обладает мелкоячеистой структурой с малой открытой пористостью, но низкими теплоизоляционными свойствами.

Использование аэросила в качестве модифицирующей добавки позволило существенно повысить теплоизоляционную способность материала (при введении 0,3 масс.ч. аэросила плотность составила 215 кг/м³, коэффициент

теплопроводности $0,086 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$), но при этом наблюдается значительный разброс пор по размерам и повышенное водопоглощение, ввиду сложности гомогенизации аэросила в шихте.

Введение металлургических отходов с высоким содержанием Fe_2O_3 в количестве от 2,5 до 7,5 масс.ч. привело к снижению кажущейся плотности до $114 \text{ кг}/\text{м}^3$ и коэффициента теплопроводности до $0,058 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, а также к увеличению водопоглощения до 49%.

Исходя из проведенных в главе исследований, было выявлено следующее.

Алюмотермический шлак позволяет получать материал с мелкопористой ($d_{\text{max}} \leq 0,2 \text{ мм}$) закрытой структурой, но в своем составе содержит до 85 мас.% оксида алюминия Al_2O_3 . Он существенно увеличивает температуру размягчения шихты (до 960°C), а также не позволяет эффективно использовать выбранный тип газообразователя, так как при температурах выше 900°C происходит его выгорание. Таким образом, введение в шихту алюмотермического шлака приводит к закрытию пор и к существенному увеличению прочности пеноматериала за счет упрочнения мембранных перегородок из-за отсутствия в них пор более $1 \cdot 10^{-6} \text{ м}$.

Аэросил дает возможность получать развитую поровую макро и микроструктуру, являясь при этом центром образования пор, но на температурный интервал размягчения стекла и время вспенивания практически не влияет, т.к. в своем составе содержит 99 % SiO_2 . Аэросила приводит к формированию закрытых пор сферической формы, как в объеме, так и в мембранных перегородках, что существенно улучшает теплоизоляционные характеристики (для плотности $175 \text{ кг}/\text{м}^3$ $\lambda=0,076 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$) при снижении прочности на сжатие до 0,5 МПа.

В составе металлургических отходов содержится большое количество оксида железа (52 масс.%), который способствует более быстрому и лучшему прогреву шихты, а также дополнительно содержит оксид кальция (15 масс. %), являющийся плавнем. В сумме данные оксиды приводят к существенному снижению температуры размягчения шихты и времени вспенивания заготовки, что в свою очередь позволяет получать материал с высокими теплоизоляционными свойствами. Показано, что применение в качестве добавки отсевов железоксидной

руды металлургического производства позволяет снизить температуру вспенивания шихты до 850°C, хотя по фазовой диаграмме системы «SiO₂-CaO-Fe₂O₃» температура начала перехода ее в вязкотекучее состояние составляет 1192°C (литературные данные). Свойства материала изменяются при этом следующим образом: плотность от 272-173 кг/м³, прочность при сжатии 4,0-1,0 МПа, коэффициент теплопроводности 0,102-0,074 Вт/(м·К).

Установлено, что введение в шихту на основе тарного стеклобоя алюмотермического шлака, аэросила и отсевов руды металлургического производства приводит к появлению микропор в тяжах и межпоровых перегородках. Установлено, что введение добавок позволяет влиять на макро- (в объеме) и на микроструктуру (в тяжах и межпоровых перегородках).

Исходя из проведенных исследований, для дальнейшей проработки была выбрана система, содержащая отсевы железоксидной руды металлургического производства.

Так как нахождение нужных композиционных и технологических параметров очень сложный процесс, то дальнейшее исследование проводилось при помощи методов математического моделирования, которые позволяют точно определить влияние компонентов в системе «отсевы железоксидной руды металлургического производства - порообразователь - температура» на свойства получаемого теплоизоляционного материала на основе тарного стеклобоя.

ГЛАВА 4. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОСТАВА, РЕКОМЕНДУЕМОГО К ВНЕДРЕНИЮ В ПРОИЗВОДСТВО

4.1. Исходные данные для проведения активного эксперимента системы «композиционные и технологические параметры - свойства получаемого материала»

Чтобы получать материалы с наилучшими физико-механическими характеристиками, когда улучшение одной из них ведет к ухудшению другой, применительно к пеностекольным материалам, необходима точная оптимизация составов и температурных режимов вспенивания.

Сбор и анализ априорной информации позволят определить факторы и уровни варьирования для проведения активного эксперимента, основанного на математическом моделировании.

Существует несколько подходов для определения поведения стохастических систем. При решении задач, направленных на оптимизацию и описание системы пользуются локально-интегральными полиномиальными моделями. Наиболее часто применяемой моделью данного типа является уравнение регрессии, описанное полиномом второго порядка, который записывается в виде [24-26]:

$$Y = b_0 + \sum b_i x_i + \sum b_{ii} x_i^2 \pm \sum b_{ij} x_i x_j$$

где b_0, b_i, b_{ii}, b_{ij} – коэффициенты уравнения регрессии;

$x_{i,j}$ – независимые переменные или факторы процесса;

Y – выход системы/функция отклика $Y = f(x)$ /параметр оптимизации.

Коэффициенты уравнения регрессии (b_0, b_i, b_{ii}, b_{ij}) находятся на основе экспериментальных данных методом наименьших квадратов.

Для этого к реализации может быть принят D-оптимальный план Бокса-Бенкина размерности $K = 3$, особенностью которого является то, что, изменяя три параметра на трех уровнях варьирования, он позволяет обработать данные, основываясь на математические и статистические принципы одновременно. Планы

такого типа обеспечивают наименьшую область рассеивания оценок параметров и уменьшают значение дисперсии в заданной области плана. Кроме того, они обладают наименьшим определителем ковариационной матрицы и свойством рототабельности, которое обеспечивает подбор точек матрицы с одинаковой точностью предсказания значений функции отклика вне зависимости от направления исследования.

План Бокса-Бенкина выборку из полного факторного эксперимента типа 3^K , где K - число факторов, равное трем, а 3 - число уровней (+1, 0, -1), на которых варьируется каждая переменная.

В процессе получения образцов пеноматериала на их качественные характеристики оказывают влияние концентрация графита, концентрация отсевов руды металлургического производства и температура вспенивания. При стабилизации технологических режимов производства материалов: геометрических размеров заготовок (цилиндры диаметром 40 и высотой 25 мм), влажности сырца 10%, времени и температуры сушки сырца (3 часа при температуре 90°C), удельного давления прессования 10 МПа, количества стеклобоя 100 масс.ч. и количество гретерола 0,35 масс.ч., время вспенивания 30 мин. – количество изменяемых факторов сводится к трем.

В ходе предварительных экспериментов, представленных в третьей главе, были определены уровни варьирования факторов, которые представлены в таблице 4.1.

Образцы для определения свойств получали в соответствии с классической технологической схемой производства пеностекла. Все компоненты шихты отвешивались в соответствии с рецептурой и подвергались совместному помолу в течение 2 часов в шаровой мельнице. Для повышения степени гомогенизации и дисперсности конечной смеси в размольный барабан добавлялось 0,35 масс.ч. гретерола. Удельная поверхность полученной шихты составила более 5000 см²/г. После происходило увлажнение смеси и прессование цилиндрических заготовок диаметром 40 и высотой 25 мм на гидравлическом прессе при удельном давлении прессования 10 МПа. Отформованные изделия подвергались сушке в сушильном

шкафу в течение 3 часов при температуре 90°C для удаления из них излишней воды с целью придания им прочности, достаточной для сохранения формы при перевозке, и выдерживания нагрузки при садке в печь.

Таблица 4.1 - Факторы и уровни их варьирования

Фактор	Обозначение	Единицы измерения	Уровни варьирования факторов		
			Нижний	Нулевой	Верхний
			Кодированное обозначение		
			-1	0	+1
Содержание графита	x_1	мас.ч	0,4	0,7	1,0
Отсевы железоксидной руды металлургического производства	x_2	мас. ч	2,5	5,0	7,5
Температура вспенивания	x_3	°C	850	875	900

Согласно плану Бокса-Бенкина, для нахождения констант в уравнении регрессии, общее число экспериментов ($N_{\text{общ.}}$), которое необходимо провести, незначительно превышает число этих констант и для плана размерности $K=3$ равно:

$$N_{\text{общ.}} = N + N_0 = 12 + 5 = 17,$$

где N_0 - число опытов в центре плана.

В таблице 4.2 представлен план Бокса-Бенкина размерности $K = 3$.

Далее по плану (таблица 4.2) проводится сам эксперимент, состоящий из 17 опытов. Все полученные данные обобщаются и подвергаются математической обработке, которая направлена на нахождение коэффициентов уравнения регрессии.

Таблица 4.2 - План Бокса-Бенкина ($K = 3$)

№	Эксперимент в кодированных переменных			Эксперимент в натуральных переменных		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃
1.	+	+	0	1,0	7,5	875
2.	+	–	0	1,0	2,5	875
3.	–	+	0	0,4	7,5	875
4.	–	–	0	0,4	2,5	875
5.	+	0	+	1,0	5,0	900
6.	+	0	–	1,0	5,0	850
7.	–	0	+	0,4	5,0	900
8.	–	0	–	0,4	5,0	850
9.	0	+	+	0,7	7,5	900
10.	0	+	–	0,7	7,5	850
11.	0	–	+	0,7	2,5	900
12.	0	–	–	0,7	2,5	850
13.	0	0	0	0,7	5,0	875
14.	0	0	0	0,7	5,0	875
15.	0	0	0	0,7	5,0	875
16.	0	0	0	0,7	5,0	875
17.	0	0	0	0,7	5,0	875

Номер реализации опыта выбирался из таблицы случайных чисел с целью устранения временного дрейфа.

После проведения эксперимента были рассчитаны коэффициенты регрессии по расчетной матрице плана Бокс-Бенкина, приведенной в таблице 4.3.

Таблица 4.3 - Расчетная матрица плана Бокса-Бенкина размерности $K = 3$

№	Значение выхода системы					Кодированное значение переменных								
	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ ²	X ₂ ²	X ₃ ²	X ₁₂	X ₁₃	X ₂₃
1.	160	25,0	1,3	0,071	1,4	+	+	0	+	+	0	+	0	0
2.	215	3,0	0,4	0,086	2,0	+	-	0	+	+	0	-	0	0
3.	138	47,0	1,8	0,064	0,9	-	+	0	+	+	0	-	0	0
4.	231	10,0	0,7	0,090	3,2	-	-	0	+	+	0	+	0	0
5.	148	18,0	1,2	0,067	1,6	+	0	+	+	0	+	0	+	0
6.	190	9,0	0,3	0,079	1,8	+	0	-	+	0	+	0	-	0
7.	139	43,0	2,0	0,065	1,5	-	0	+	+	0	+	0	-	0
8.	233	13,5	0,2	0,091	3,2	-	0	-	+	0	+	0	+	0
9.	114	60,0	2,2	0,058	0,6	0	+	+	0	+	+	0	0	+
10.	173	25,0	1,3	0,074	1,0	0	+	-	0	+	+	0	0	-
11.	116	15,0	1,1	0,058	0,7	0	-	+	0	+	+	0	0	-
12.	272	10,0	0,1	0,102	4,0	0	-	-	0	+	+	0	0	+
13.	180	17,0	1,0	0,075	1,7	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14.	210	20,0	0,8	0,086	1,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15.	196	17,0	0,8	0,081	1,9	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16.	193	18,5	0,8	0,080	2,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17.	194	16,5	0,9	0,080	2,3	0	0	0	0	0	0	0	0	0

где Y₁ – плотность, кг/м³; Y₂ – водопоглощение, %; Y₃ – максимальный диаметр пор, мм; Y₄ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К); Y₅ – предел прочности при сжатии, МПа.

В уравнении регрессии

$$Y = b_0 + \sum b_i x_i + \sum b_{ii} x_i^2 + \sum b_{ij} x_i x_j$$

$b_0 = Y_{cp}$, а коэффициенты при квадратичных членах

$$b_i = 0,125 \sum (iY);$$

$$b_{ii} = 0,25 \sum (iiY) + \rho_3;$$

$$\rho_3 = \rho_2 + \rho_1;$$

$$\rho_1 = -0,5\Sigma(0Y);$$

$$\rho_2 = 0,1875\Sigma(iiY),$$

где $\Sigma(0Y)$ – сумма значений выхода системы; $\Sigma(iiY)$ – сумма значений выхода системы ii -го вектор – столбца с учетом знака; ρ_3 , ρ_2 , ρ_1 – расчетные коэффициенты.

$$\text{Коэффициенты при взаимодействиях факторов } b_{ij} = 0,25\Sigma(ijY),$$

где $\Sigma(ijY)$ – сумма значений выхода системы ij -го вектор – столбца с учетом кодированного знака.

Среднее квадратичное значение пяти параллельных опытов в центральной точке плана (нулевой уровень) определится по формуле:

$$Y_{cp0} = \frac{\sum_{i=1}^5 Y_i}{5}.$$

Среднеквадратичная дисперсия пяти параллельных опытов в центральной точке плана находится по формуле:

$$S^2_{cp\{Y0\}} = \frac{\sum_{i=1}^5 (Y_{cp0} - Y_i)^2}{N - 1},$$

где N – число опытов (в данном случае $N=5$).

Среднеквадратичное отклонение на нулевом уровне будет равно:

$$S_{\{Y0\}} = \sqrt{S^2_{cp\{Y0\}}}$$

Для расчета уравнений регрессии и ошибок применялась программа, составленная в среде «MS Excel».

4.2. Расчет уравнений регрессии взаимосвязи свойств материала от факторов варьирования

1) Расчет уравнения по плотности.

При расчете на ЭВМ получены следующие результаты:

- среднее значение плотности на нулевом уровне (по пяти параллельным опытам) составило $Y_{cp0} = 194,6 \text{ кг/м}^3$.

- среднеквадратичная дисперсия $S^2_{cp \{Y_0\}} = 113,80$.

- среднеквадратичное отклонение $S_{\{Y_0\}} = \pm 10,66770828$.

Начальные коэффициенты регрессии составили следующие значения:

$b_1 = -3,5$; $b_2 = -31,125$; $b_3 = -43,875$; $b_{11} = 0,075$; $b_{22} = -8,675$; $b_{33} = -17,175$; $b_{12} = 9,5$;
 $b_{13} = 13$; $b_{23} = 24,25$.

Предварительно уравнение регрессии принимает вид:

$Y_1 = 194,6 - 3,5x_1 - 31,125x_2 - 43,875x_3 + 0,075x_{11} - 8,675x_{22} - 17,175x_{33} + 9,5x_{12} +$
 $13x_{13} + 24,25x_{23}$

По этому уравнению регрессии были посчитаны выходные значения Y_i , найдена ошибка Δu и Δu^2 . В таблице 4.4.

Таблица 4.4 - Расчет выхода системы для Y_1

Экспериментальные значения выхода, Y_i	Рассчитанные значения выхода, Y_{i1}	Отклонение от экспериментального, Δu	Квадратичное отклонение, Δu^2
160	160,88	-0,88	0,765625
215	204,13	10,875	118,2656
138	148,88	-10,875	118,2656
231	230,13	0,875	0,765625
148	143,13	4,875	23,76562
190	204,88	-14,875	221,2656
139	124,13	14,875	221,2656
233	237,88	-4,875	23,76563
114	118,00	-4	16
173	157,25	15,75	248,0625
116	131,75	-15,75	248,0625
272	268,00	4	16
194,6	194,60	0	0

$$\Sigma \Delta u = 0; \Sigma \Delta u^2 = 1256,25$$

При оценке ошибок для значений коэффициентов уравнения регрессии и определении их значимости было рассчитано $b_{кр}$, результаты приводятся в таблице 4.5.

Таблица 4.5 - Расчет ошибок коэффициентов уравнения регрессии

Коэффициенты	Ошибка для коэффициентов уравнения регрессии			
	b_0	b_i	b_{ii}	b_{ij}
T_i	1,0000	0,3536	0,6614	0,5000
$S(b)$	10,6677	3,7721	7,0556	5,3339
$b_{кр}$	18,6258	6,5861	12,3191	9,3129

Примечание: при $S^2_{cp \{Y_0\}} = 113,80$; $S_{\{Y_0\}} = \pm 10,66770828$; $f = 16$; $t = 1,746$; $\alpha = 0,1$.

В таблице 4.6. представлен регрессионный анализ модели.

Таблица 4.6 - Регрессионный анализ модели

Коэффициенты уравнения регрессии	Значение		
	$b_{нач}$	$b_{кр}$	$b_{кон}$
b_0	194,6	18,6258	194,6
b_1	-3,5	6,5861	0
b_2	-31,125	6,5861	-31,125
b_3	-43,875	6,5861	-43,875
b_{11}	0,075	12,3191	0
b_{22}	-8,675	12,3191	0
b_{33}	-17,175	12,3191	-17,175
b_{12}	9,5	9,3129	9,5
b_{13}	13	9,3129	13
b_{23}	24,25	9,3129	24,25

После определения значимости коэффициентов уравнение регрессии принимает вид:

$$Y_1 = 194,6 - 31,125x_2 - 43,875x_3 - 17,175x_{33} + 9,5x_{12} + 13x_{13} + 24,25x_{23}$$

Средняя квадратичная дисперсия определится как

$$\Sigma \Delta u^2 / (n-1) = 1256,25 / (13-1) = 104,6875.$$

Тогда дисперсия $S_{\Delta U} = \pm 10,23169096$.

Дисперсия на нулевом уровне равна $S_{\{Y_0\}} = \pm 10,66770828$.

$S_{\{Y_0\}} > S_{\Delta U}$, следовательно математическая модель и уравнение регрессии являются адекватными.

2) Расчет уравнения по водопоглощению.

При расчете на ЭВМ получены следующие результаты:

- среднее значение водопоглощения на нулевом уровне (по пяти параллельным опытам) составило $Y_{cp0} = 17,8\%$.

- среднеквадратичная дисперсия $S_{cp \{Y_0\}}^2 = 2,08$.

- среднеквадратичное отклонение $S_{\{Y_0\}} = \pm 1,440486029$.

Начальные коэффициенты регрессии составили следующие значения:

$b_1 = -7,3175$; $b_2 = 14,875$; $b_3 = 9,8125$; $b_{11} = -1,5825$; $b_{22} = 5,0375$; $b_{33} = 4,6625$; $b_{12} = -3,75$; $b_{13} = -5,115$; $b_{23} = 7,5$.

Предварительно уравнение регрессии принимает вид:

$$Y_2 = 17,8 - 7,3175x_1 + 14,875x_2 + 9,8125x_3 - 1,5825x_{11} + 5,0375x_{22} + 4,6625x_{33} - 3,75x_{12} - 5,115x_{13} + 7,5x_{23}$$

По этому уравнению регрессии были посчитаны выходные значения Y_i , найдена ошибка Δu и Δu^2 . В таблице 4.7.

Таблица 4.7 - Расчет выхода системы для Y_2

Экспериментальные значения выхода, Y_i	Рассчитанные значения выхода, Y_{ri}	Отклонение от экспериментального, Δu	Квадратичное отклонение, Δu^2
25	25,06	-0,06	0,003906
3	2,81	0,1875	0,035156
47	47,19	-0,1875	0,035156
10	9,94	0,0625	0,003906

Продолжение таблицы 4.7

Экспериментальные значения выхода, Y_i	Рассчитанные значения выхода, Y_{ri}	Отклонение от экспериментального, Δu	Квадратичное отклонение, Δu^2
18	18,25	-0,25	0,0625
9	8,87	0,125	0,015625
43	43,13	-0,125	0,015625
13,5	13,25	0,25	0,0625
60	59,69	0,3125	0,097656
25	25,06	-0,0625	0,003906
15	14,94	0,0625	0,003906
10	10,31	-0,3125	0,097656
17,8	17,80	0	0

$$\sum \Delta u = 0; \sum \Delta u^2 = 0,4375$$

При оценке ошибок для значений коэффициентов уравнения регрессии и определении их значимости было рассчитано $b_{кр}$, результаты приводятся в таблице 4.8.

Таблица 4.8 - Расчет ошибок коэффициентов уравнения регрессии

Коэффициенты	Ошибка для коэффициентов уравнения регрессии			
	b_0	b_i	b_{ii}	b_{ij}
T_i	1,0000	0,3536	0,6614	0,5000
$S(b)$	1,4405	0,5094	0,9527	0,7202
$b_{кр}$	2,5151	0,8893	1,6635	1,2575

Примечание: при $S^2_{cp \{Y_0\}} = 2,08$; $S_{\{Y_0\}} = \pm 1,440486029$; $f = 16$; $t = 1,746$; $\alpha = 0,1$.

В таблице 4.9. представлен регрессионный анализ модели.

Таблица 4.9 - Регрессионный анализ модели

Коэффициенты уравнения регрессии	Значение		
	$b_{нач}$	$b_{кр}$	$b_{кон}$
b_0	17,8	2,5151	17,8
b_1	-7,3125	0,8893	-7,3125
b_2	14,875	0,8893	14,875
b_3	9,8125	0,8893	9,8125
b_{11}	-1,5875	1,6635	0
b_{22}	5,0375	1,6635	5,0375
b_{33}	4,6625	1,6635	4,6625
b_{12}	-3,75	1,2575	-3,75
b_{13}	-5,125	1,2575	-5,125
b_{23}	7,5	1,2575	7,5

После определения значимости коэффициентов уравнение регрессии принимает вид:

$$Y_2 = 17,8 - 7,3175x_1 + 14,875x_2 + 9,8125x_3 + 5,0375x_{22} + 4,6625x_{33} - 3,75x_{12} - 5,115x_{13} + 7,5x_{23}$$

Средняя квадратичная дисперсия определится как:

$$\Sigma \Delta u^2 / (n-1) = 0,4579 / (13-1) = 0,036458333.$$

Тогда дисперсия $S_{\Delta U} = \pm 0,190940654$.

Дисперсия на нулевом уровне равна $S_{\{Y_0\}} = \pm 1,440486029$.

$S_{\{Y_0\}} > S_{\Delta U}$, следовательно математическая модель и уравнение регрессии являются адекватными.

3) Расчет уравнения по максимальному диаметру пор.

При расчете на ЭВМ получены следующие результаты:

- среднее значение максимального диаметра пор на нулевом уровне (по пяти параллельным опытам) составило $Y_{cp0} = 0,86$ мм.

- среднеквадратичная дисперсия $S_{cp}^2 \{Y_0\} = 0,01$.

- среднеквадратичное отклонение $S_{\{Y_0\}} = \pm 0,089442719$.

Начальные коэффициенты регрессии составили следующие значения:

$b_1 = -0,1875$; $b_2 = 0,5375$; $b_3 = 0,575$; $b_{11} = -0,03$; $b_{22} = 0,22$; $b_{33} = 0,095$; $b_{12} = -0,05$;
 $b_{13} = -0,225$; $b_{23} = -0,025$.

Предварительно уравнение регрессии принимает вид:

$$Y_3 = 0,78 - 0,1875x_1 + 0,5375x_2 + 0,575x_3 - 0,03x_{11} + 0,22x_{22} + 0,095x_{33} - 0,05x_{12} - 0,225x_{13} - 0,025x_{23}$$

По этому уравнению регрессии были посчитаны выходные значения Y_i , найдена ошибка Δu и Δu^2 . В таблице 4.10.

Таблица 4.10 - Расчет выхода системы для Y_3

Экспериментальные значения выхода, Y_i	Рассчитанные значения выхода, Y_{ri}	Отклонение от экспериментального, Δu	Квадратичное отклонение, Δu^2
1,3	1,35	-0,05	0,0025
0,4	0,38	0,025	0,000625
1,8	1,83	-0,025	0,000625
0,7	0,65	0,05	0,0025
1,2	1,09	0,1125	0,012656
0,3	0,39	-0,0875	0,007656
2	1,91	0,0875	0,007656
0,2	0,31	-0,1125	0,012656
2,2	2,26	-0,0625	0,003906
1,3	1,16	0,1375	0,018906
1,1	1,24	-0,1375	0,018906
0,1	0,04	0,0625	0,003906
0,86	0,86	0	0

$$\sum \Delta u = 0; \sum \Delta u^2 = 0,0925$$

При оценке ошибок для значений коэффициентов уравнения регрессии и определении их значимости было рассчитано $b_{кр}$, результаты приводятся в таблице 4.11.

Таблица 4.11 - Расчет ошибок коэффициентов уравнения регрессии

Коэффициенты	Ошибка для коэффициентов уравнения регрессии			
	b_0	b_i	b_{ii}	b_{ij}
T_i	1,0000	0,3536	0,6614	0,5000
$S(b)$	0,0894	0,0316	0,0592	0,0447
$b_{кр}$	0,1562	0,0552	0,1033	0,0781

Примечание: при $S_{cp}^2 \{Y_0\} = 0,01$; $S_{\{Y_0\}} = \pm 0,089442719$; $f = 16$; $t = 1,746$; $\alpha = 0,1$.

В таблице 4.12. представлен регрессионный анализ модели.

Таблица 4.12 - Регрессионный анализ модели

Коэффициенты уравнения регрессии	Значение		
	$b_{нач}$	$b_{кр}$	$b_{кон}$
b_0	0,86	0,1562	0,86
b_1	-0,1875	0,0552	-0,1875
b_2	0,5375	0,0552	0,5375
b_3	0,575	0,0552	0,575
b_{11}	-0,03	0,1033	0
b_{22}	0,22	0,1033	0,22
b_{33}	0,095	0,1033	0
b_{12}	-0,05	0,0781	0
b_{13}	-0,225	0,0781	-0,225
b_{23}	-0,025	0,0781	0

После определения значимости коэффициентов уравнение регрессии принимает вид:

$$Y_3 = 0,86 - 0,1875x_1 + 0,5375x_2 + 0,575x_3 + 0,22x_{22} - 0,225x_{13}$$

Средняя квадратичная дисперсия определится как:

$$\Sigma \Delta u^2 / (n-1) = 0,0925 / (13-1) = 0,007708333.$$

Тогда дисперсия $S_{\Delta U} = \pm 0,087797115$.

Дисперсия на нулевом уровне равна $S_{\{Y_0\}} = \pm 0,089442719$.

$S_{\{Y_0\}} > S_{\Delta U}$, следовательно математическая модель и уравнение регрессии являются адекватными.

4) Расчет уравнения по коэффициенту теплопроводности.

При расчете на ЭВМ получены следующие результаты:

- среднее значение коэффициента теплопроводности на нулевом уровне (по пяти параллельным опытам) составило $Y_{cp0} = 0,0804$ Вт/(м·К).

- среднеквадратичная дисперсия $S_{cp\{Y_0\}}^2 = 0,00001530$.

- среднеквадратичное отклонение $S_{\{Y_0\}} = \pm 0,003911521$.

Начальные коэффициенты регрессии составили следующие значения:

$b_1 = -0,00088$; $b_2 = -0,00861$; $b_3 = -0,01224$; $b_{11} = -0,00006$; $b_{22} = -0,00259$; $b_{33} = -0,0048$; $b_{12} = 0,00275$; $b_{13} = 0,0035$; $b_{23} = 0,00698$.

Предварительно уравнение регрессии принимает вид:

$$Y_4 = 0,0804 - 0,00088x_1 - 0,00861x_2 - 0,01224x_3 - 0,00006x_{11} - 0,00259x_{22} - 0,0048x_{33} + 0,00275x_{12} + 0,0035x_{13} + 0,00698x_{23}$$

По этому уравнению регрессии были посчитаны выходные значения Y_i , найдена ошибка Δu и Δu^2 . В таблице 4.13.

Таблица 4.13 - Расчет выхода системы для Y_4

Экспериментальные значения выхода, Y_i	Рассчитанные значения выхода, Y_{ri}	Отклонение от экспериментального, Δu	Квадратичное отклонение, Δu^2
0,071	0,07	-0,0000125	0,0000000002
0,086	0,08	0,0032625	0,0000106439
0,064	0,07	-0,0032625	0,0000106439
0,09	0,09	0,0000125	0,0000000002
0,067	0,07	0,0011125	0,0000012377

Продолжение таблицы 4.13

Экспериментальные значения выхода, Y_i	Рассчитанные значения выхода, Y_{ri}	Отклонение от экспериментального, Δu	Квадратичное отклонение, Δu^2
0,079	0,08	-0,0043625	0,0000190314
0,065	0,06	0,0043625	0,0000190314
0,091	0,09	-0,0011125	0,0000012377
0,058	0,06	-0,0011	0,0000012100
0,074	0,07	0,004375	0,0000191406
0,058	0,06	-0,004375	0,0000191406
0,1019	0,10	0,0011	0,00000121
0,080	0,08	0,00	0,00

$$\Sigma \Delta u = 0; \Sigma \Delta u^2 = 0,000102528.$$

При оценке ошибок для значений коэффициентов уравнения регрессии и определении их значимости было рассчитано $b_{кр}$, результаты приводятся в табл. 4.14.

Таблица 4.14 - Расчет ошибок коэффициентов уравнения регрессии

Коэффициенты	Ошибка для коэффициентов уравнения регрессии			
	b_0	b_i	b_{ii}	b_{ij}
T_i	1,0000	0,3536	0,6614	0,5000
$S(b)$	0,0039	0,0014	0,0026	0,0020
$b_{кр}$	0,0068	0,0024	0,0045	0,0034

Примечание: при $S_{cp\{YO\}}^2 = 0,00001530$; $S_{\{YO\}} = \pm 0,003911521$; $f = 16$; $t = 1,746$; $\alpha = 0,1$.

В таблице 4.15 представлен регрессионный анализ модели.

Таблица 4.15 - Регрессионный анализ модели

Коэффициенты уравнения регрессии	Значение		
	$b_{нач}$	$b_{кр}$	$b_{кон}$
b_0	0,0804	0,0068	0,0804
b_1	-0,00088	0,0024	0
b_2	-0,00861	0,0024	-0,00861
b_3	-0,01224	0,0024	-0,01224
b_{11}	-0,00006	0,0045	0
b_{22}	-0,00259	0,0045	0
b_{33}	-0,0048	0,0045	-0,0048
b_{12}	0,00275	0,0034	0
b_{13}	0,0035	0,0034	0,0035
b_{23}	0,00698	0,0034	0,00698

После определения значимости коэффициентов уравнение регрессии принимает вид:

$$Y_4 = 0,0804 - 0,00861x_2 - 0,01224x_3 - 0,0048x_{33} + 0,0035x_{13} + 0,00698x_{23}$$

Средняя квадратичная дисперсия определится как:

$$\Sigma \Delta u^2 / (n-1) = 0,0925 / (13-1) = 0,000008544.$$

Тогда дисперсия $S_{\Delta U} = \pm 0,002923005$.

Дисперсия на нулевом уровне равна $S_{\{Y_0\}} = \pm 0,003911521$.

$S_{\{Y_0\}} > S_{\Delta U}$, следовательно, математическая модель и уравнение регрессии являются адекватными.

5) Расчет уравнения по пределу прочности при сжатии.

При расчете на ЭВМ получены следующие результаты:

- среднее значение предела прочности при сжатии на нулевом уровне (по пяти параллельным опытам) составило $Y_{ср0} = 1,95$ МПа.

- среднеквадратичная дисперсия $S_{ср \{Y_0\}}^2 = 0,06$.

- среднеквадратичное отклонение $S_{\{Y_0\}} = \pm 0,241010814$.

Начальные коэффициенты регрессии составили следующие значения:

$b_1 = -0,2349$; $b_2 = -0,7524$; $b_3 = -0,6996$; $b_{11} = 0,1786$; $b_{22} = -0,2571$; $b_{33} = -0,1137$; $b_{12} = 0,4393$; $b_{13} = 0,3839$; $b_{23} = 0,7196$.

Предварительно уравнение регрессии принимает вид:

$Y_5 = 1,95 - 0,2349x_1 - 0,7524x_2 - 0,6996x_3 + 0,1786x_{11} - 0,2571x_{22} - 0,1137x_{33} + 0,4393x_{12} + 0,3839x_{13} + 0,7196x_{23}$.

По этому уравнению регрессии были посчитаны выходные значения Y_i , найдена ошибка Δu и Δu^2 . В таблице 4.16.

Таблица 4.16 - Расчет выхода системы для Y_4

Экспериментальные значения выхода, Y_i	Рассчитанные значения выхода, Y_{ri}	Отклонение от экспериментального, Δu	Квадратичное отклонение, Δu^2
1,438208	1,32	0,1134595575	0,0128730712
1,999599	1,95	0,0488612199	0,0023874188
0,867014	0,92	-0,0488612199	0,0023874188
3,185828	3,30	-0,1134595575	0,0128730712
1,6	1,47	0,1345545641	0,0181049307
1,8	2,10	-0,2968753414	0,0881349684
1,464318	1,17	0,2968753414	0,0881349684
3,2	3,33	-0,1345545641	0,0181049307
0,6	0,85	-0,2480141216	0,0615110045
0,991402	0,81	0,1834157839	0,0336413498
0,73	0,91	-0,1834157839	0,0336413498
4	3,75	0,2480141216	0,0615110045
1,951163	1,95	0,0000000000	0,0000000000

$$\sum \Delta u = 0; \sum \Delta u^2 = 0,433305487.$$

При оценке ошибок для значений коэффициентов уравнения регрессии и определении их значимости было рассчитано $b_{кр}$, результаты приводятся в таблице 4.17.

Таблица 4.17 - Расчет ошибок коэффициентов уравнения регрессии

Коэффициенты	Ошибка для коэффициентов уравнения регрессии			
	b_0	b_i	b_{ii}	b_{ij}
T_i	1,0000	0,3536	0,6614	0,5000
$S(b)$	0,2410	0,0852	0,1594	0,1205
$b_{кр}$	0,4208	0,1488	0,2783	0,2104

Примечание: при $S^2_{cp \{Y_0\}} = 0,06$; $S_{\{Y_0\}} = \pm 0,241010814$; $f = 16$; $t = 1,746$; $\alpha = 0,1$.

В таблице 4.18 представлен регрессионный анализ модели.

Таблица 4.18 - Регрессионный анализ модели

Коэффициенты уравнения регрессии	Значение		
	$b_{нач}$	$b_{кр}$	$b_{кон}$
b_0	1,951163	0,4208	1,951163
b_1	-0,23492	0,1488	-0,23492
b_2	-0,75235	0,1488	-0,75235
b_3	-0,69964	0,1488	-0,69964
b_{11}	0,17861	0,2783	0
b_{22}	-0,25711	0,2783	0
b_{33}	-0,1137	0,2783	0
b_{12}	0,43936	0,2104	0,43936
b_{13}	0,38392	0,2104	0,38392
b_{23}	0,71965	0,2104	0,71965

После определения значимости коэффициентов уравнение регрессии принимает вид:

$$Y_5 = 1,95 - 0,2349x_1 - 0,7524x_2 - 0,6996x_3 + 0,4393x_{12} + 0,3839x_{13} + 0,7196x_{23}.$$

Средняя квадратичная дисперсия определится как:

$$\Sigma \Delta u^2 / (n-1) = 0,433305487 / (13-1) = 0,03610879055962.$$

Тогда дисперсия $S_{\Delta U} = \pm 0,190023132$.

Дисперсия на нулевом уровне равна $S_{\{Y_0\}} = \pm 0,241010814$.

$S_{\{YO\}} > S_{AU}$, следовательно, математическая модель и уравнение регрессии являются адекватными.

4.3. Оценка результатов эксперимента

На основе полученных результатов, с помощью программы «Excel» были получены поверхности отклика, моделирующие поведение системы при различных входных параметрах.

Полученные поверхности для плотности, водопоглощения, максимального диаметра пор, коэффициента теплопроводности и предела прочности при сжатии приведены на рисунках с 4.1. по 4.45.

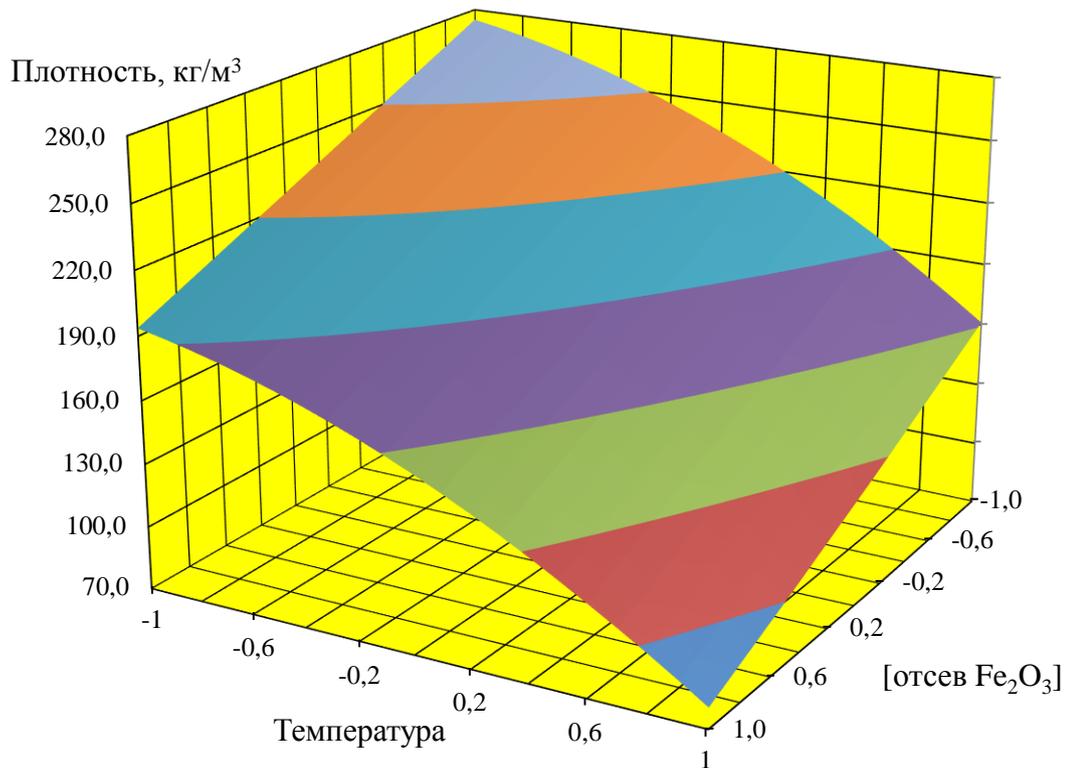


Рисунок 4.1 - Зависимость плотности пеностекла от температуры вспенивания и концентрации отсевов железоксидной руды при содержании графита 0,4 масс.ч.

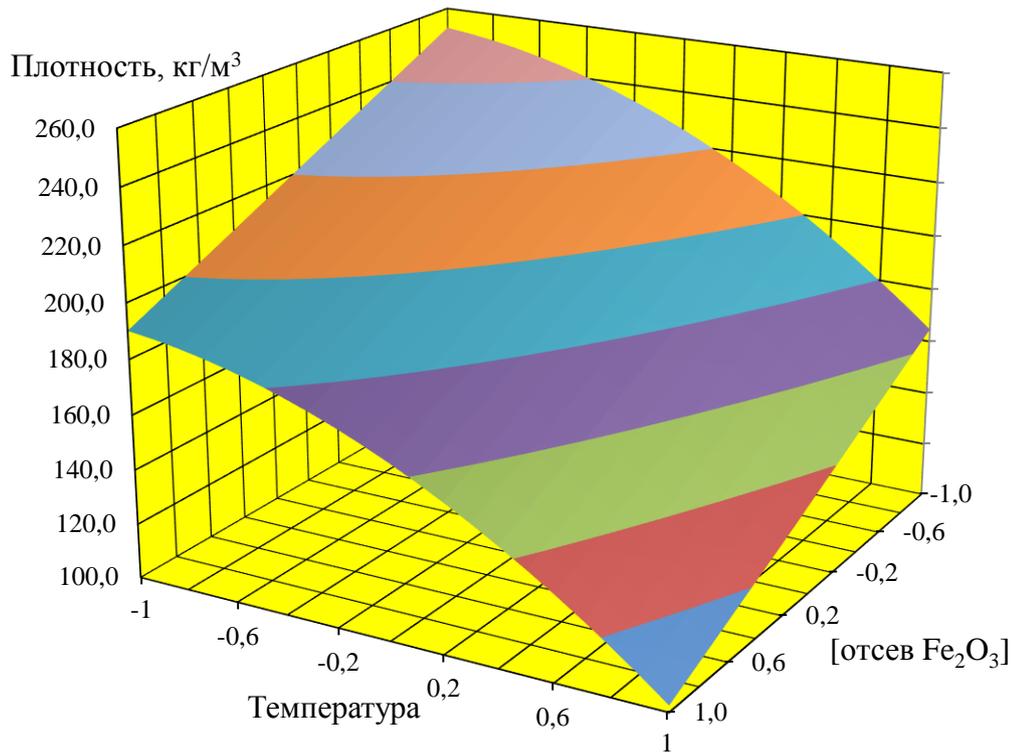


Рисунок 4.2 - Зависимость плотности пеностекла от температуры вспенивания и концентрации отсевов железоксидной руды при содержании графита 0,7 масс.ч.

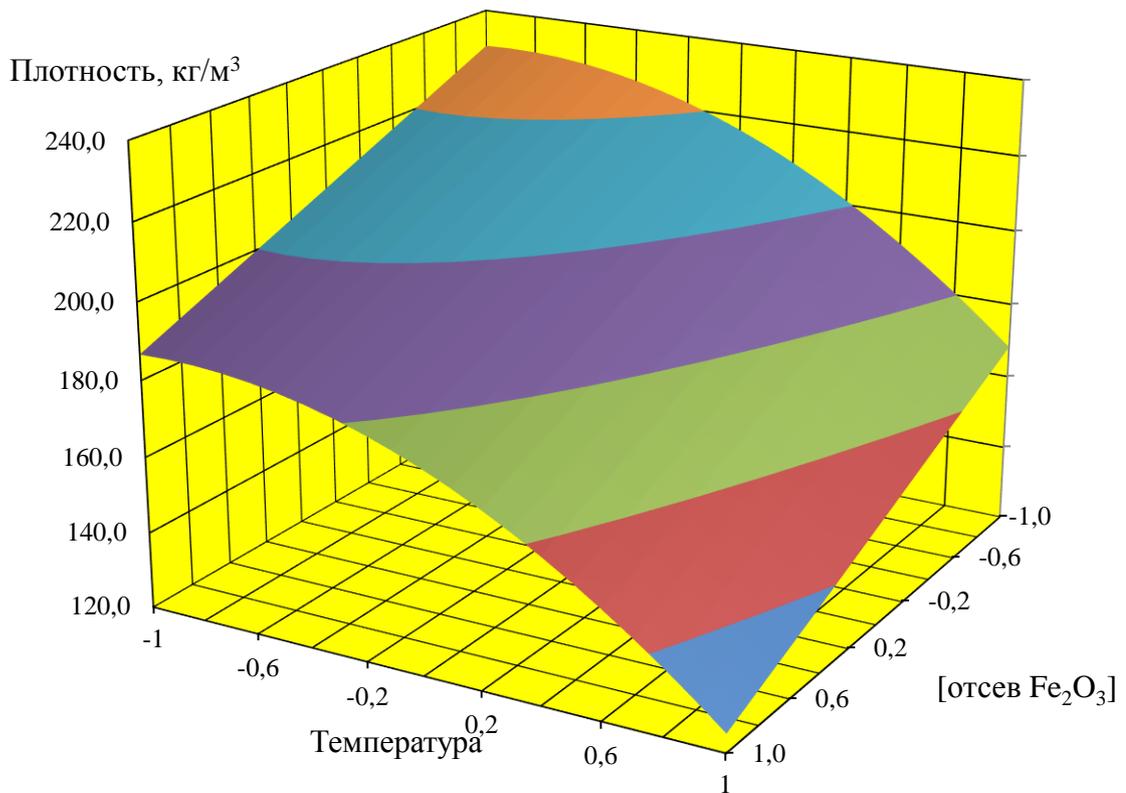


Рисунок 4.3 - Зависимость плотности пеностекла от температуры вспенивания и концентрации отсевов железоксидной руды при содержании графита 1,0 масс.ч.

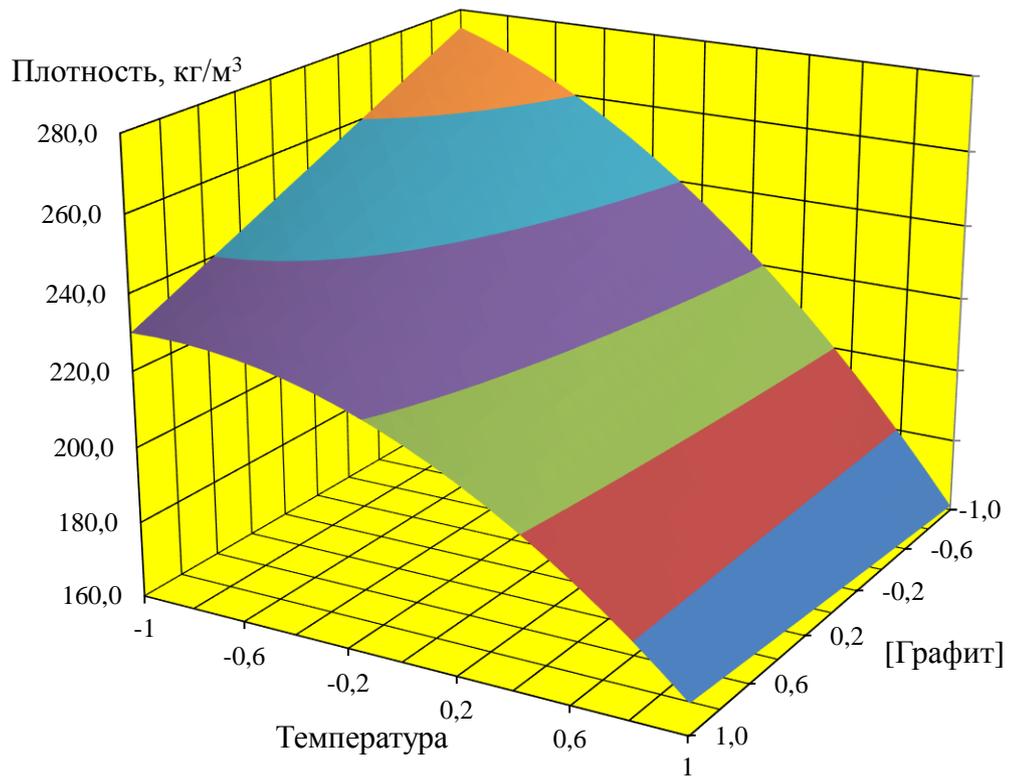


Рисунок 4.4 - Зависимость плотности пеностекла от температуры вспенивания и концентрации графита при содержании отсевов железоксидной руды в 2,5 масс.ч.

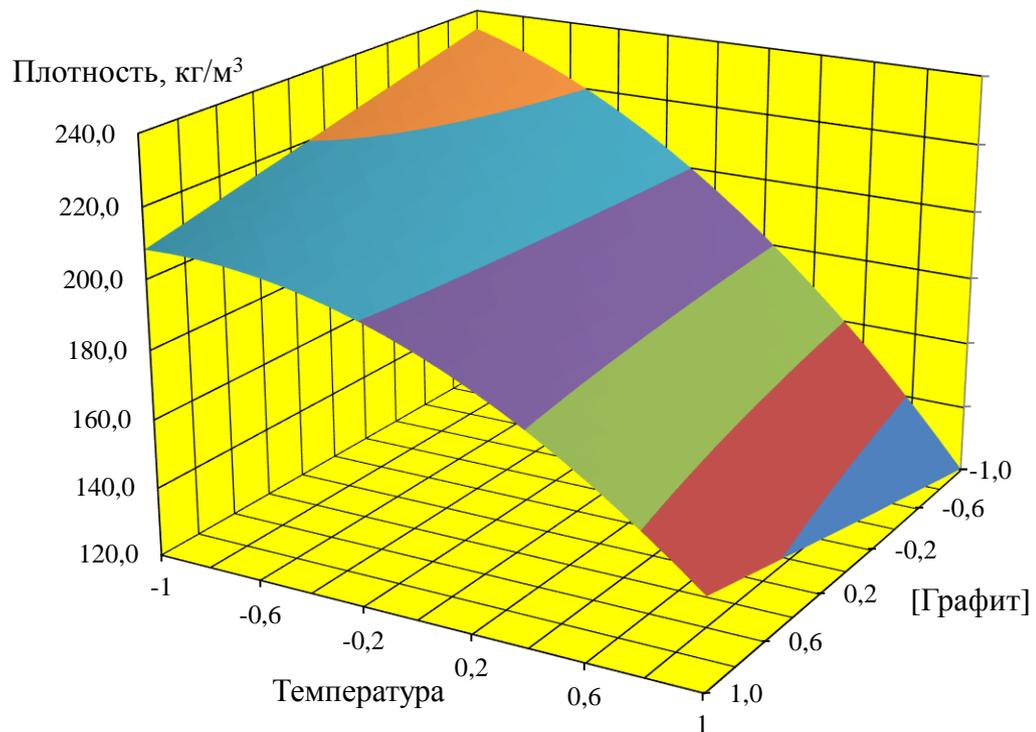


Рисунок 4.5 - Зависимость плотности пеностекла от температуры вспенивания и концентрации графита при содержании отсевов железоксидной руды в 5 масс.ч.

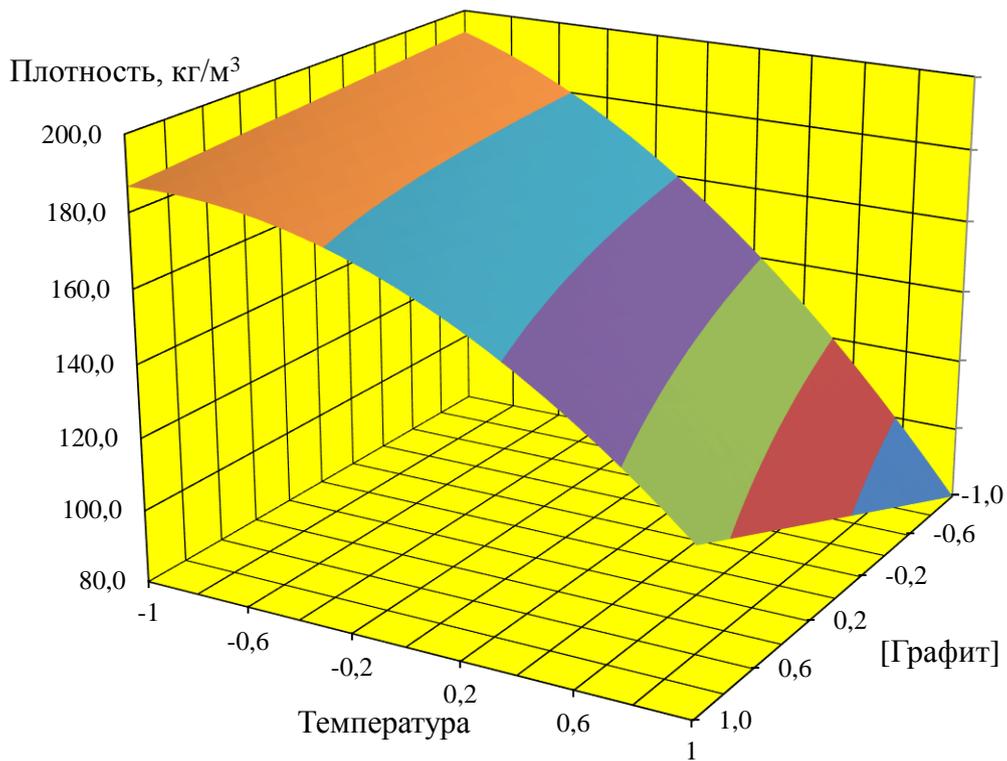


Рисунок 4.6 - Зависимость плотности пеностекла от температуры вспенивания и концентрации графита при содержании отсевов железоксидной руды в 7,5 масс.ч.

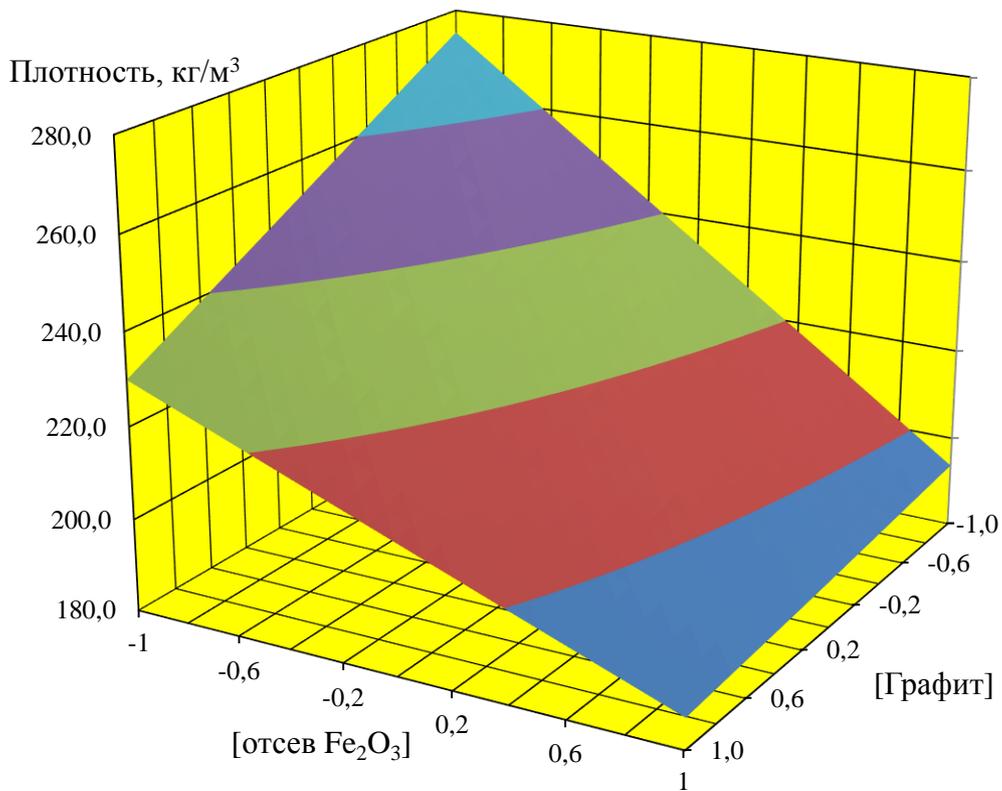


Рисунок 4.7 - Зависимость плотности пеностекла от содержания отсевов железоксидной руды и графита при значении температуры вспенивания 850°C

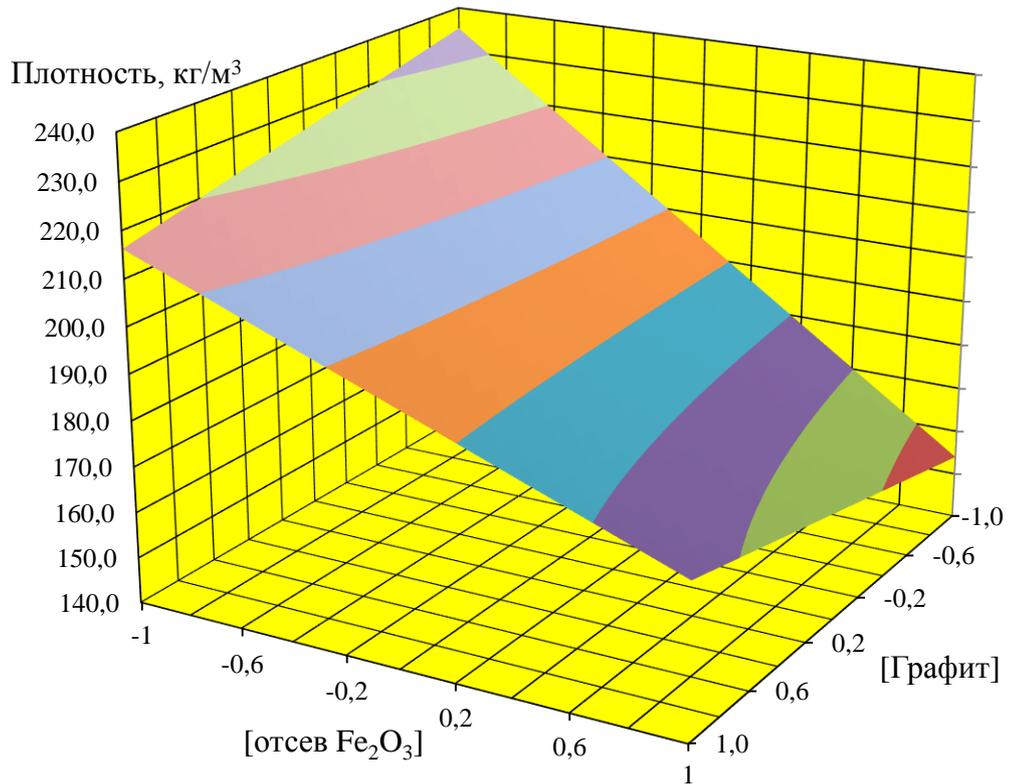


Рисунок 4.8 - Зависимость плотности пеностекла от содержания отсевов железоксидной руды и графита при значении температуры вспенивания 875°C

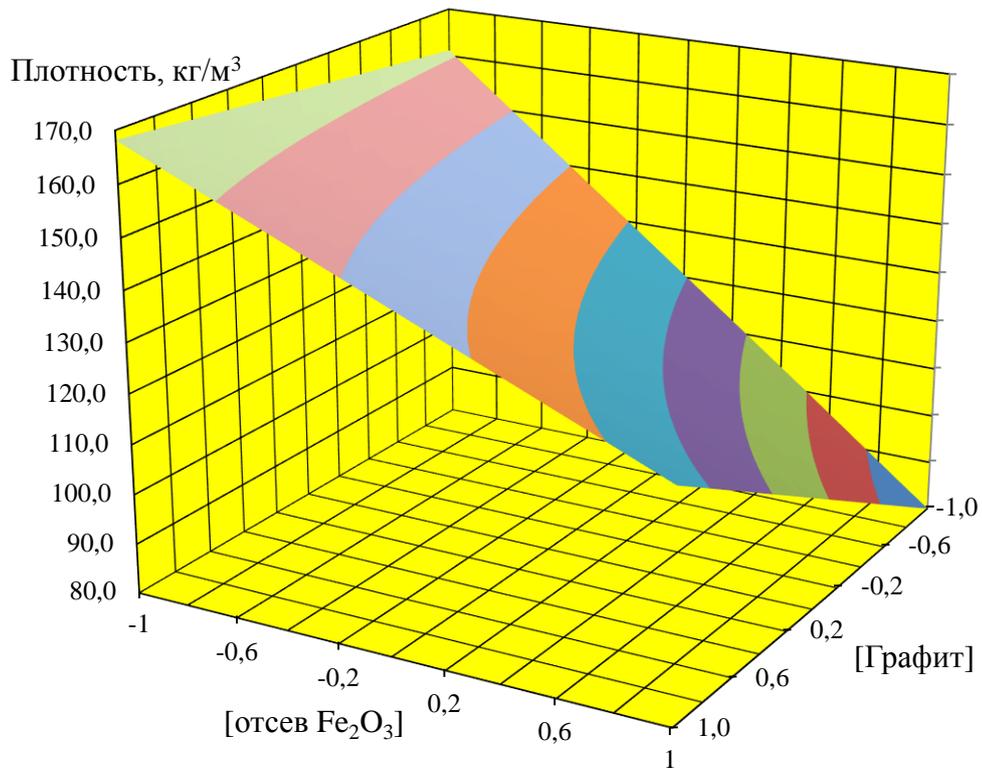


Рисунок 4.9 - Зависимость плотности пеностекла от содержания отсевов железоксидной руды и графита при значении температуры вспенивания 900°C

Как видно из данных, представленных на рисунках 4.1-4.9, плотность получаемого пеноматериала уменьшается с увеличением температуры вспенивания и отсевов железоксидной руды металлургического производства, что связано с понижением вязкости образцов. При этом увеличение концентрации графита никаким образом не влияет на плотность получаемого материала.

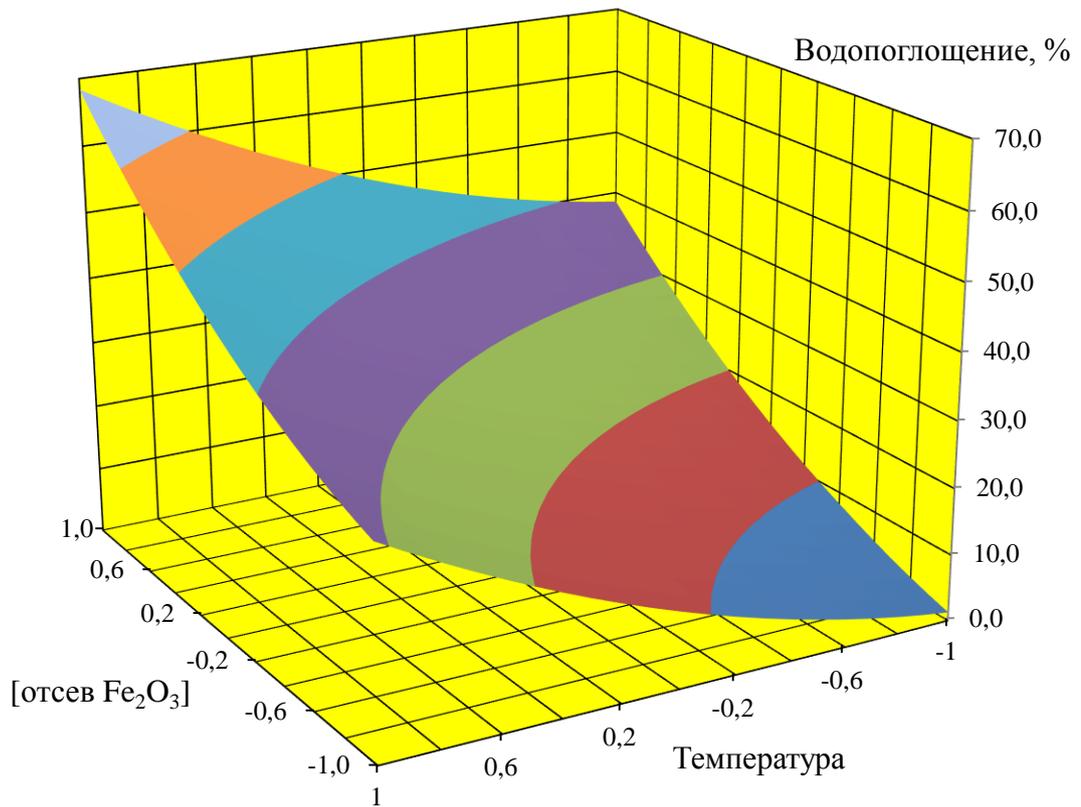


Рисунок 4.10 - Зависимость водопоглощения пеностекла от концентрации отсевов железоксидной руды и температуры вспенивания при содержании графита 0,4 масс.ч.

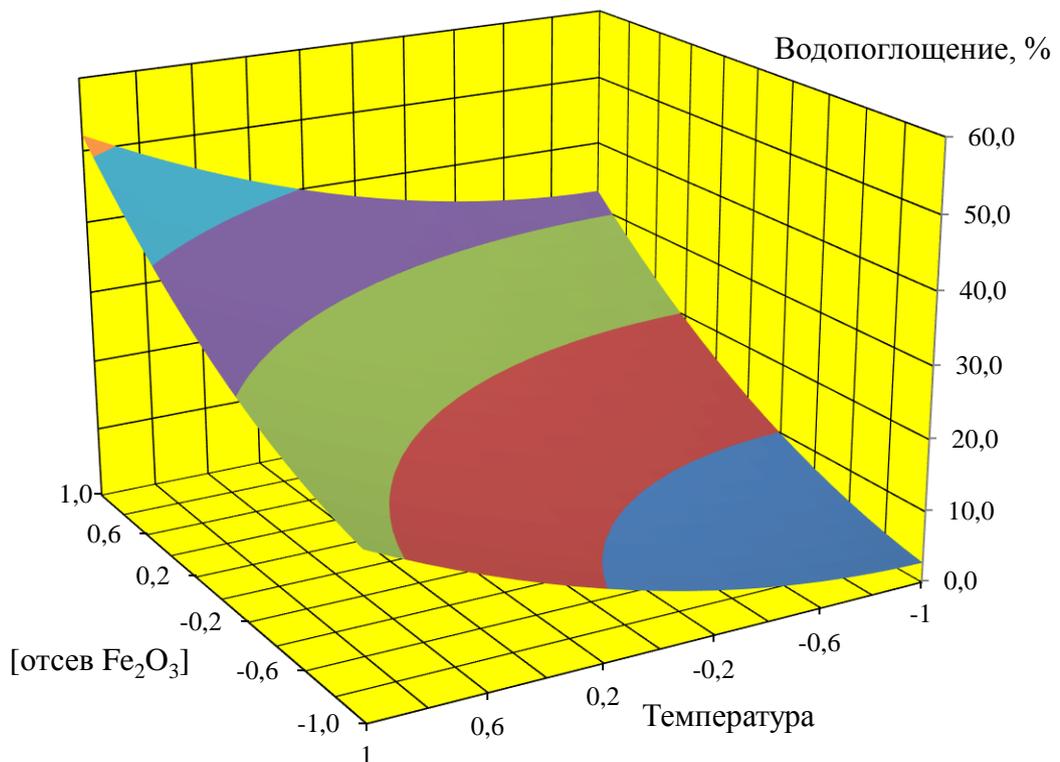


Рисунок 4.11 - Зависимость водопоглощения пеностекла от концентрации отсевов железоксидной руды и температуры вспенивания при содержании графита 0,7 масс.ч.

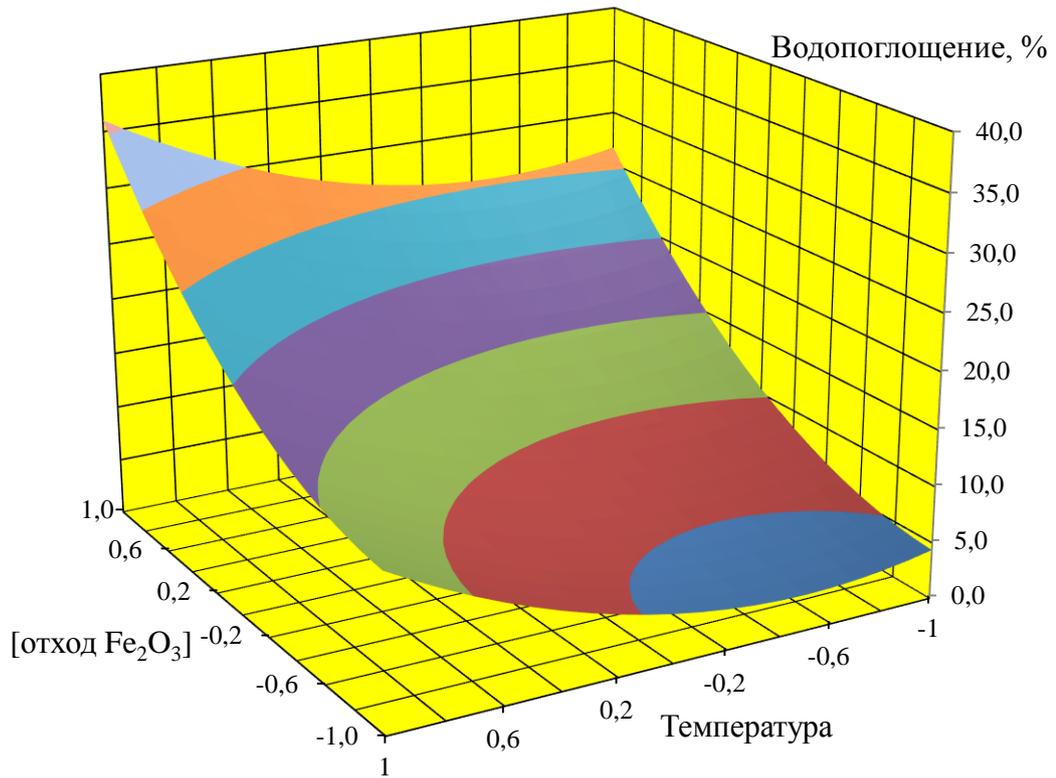


Рисунок 4.12 - Зависимость водопоглощения пеностекла от концентрации отсеков железоксидной руды и температуры вспенивания при содержании графита 1,0 масс.ч.

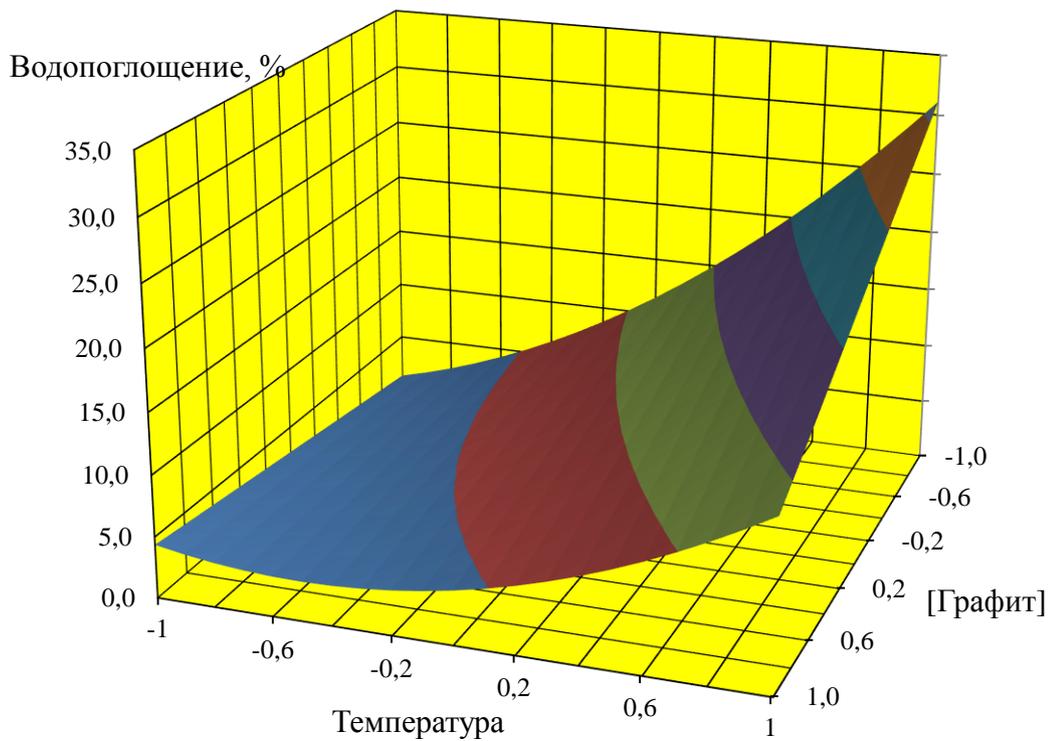


Рисунок 4.13 - Зависимость водопоглощения пеностекла от температуры вспенивания и концентрации графита при содержании отсеков железоксидной руды в 2,5 масс.ч.

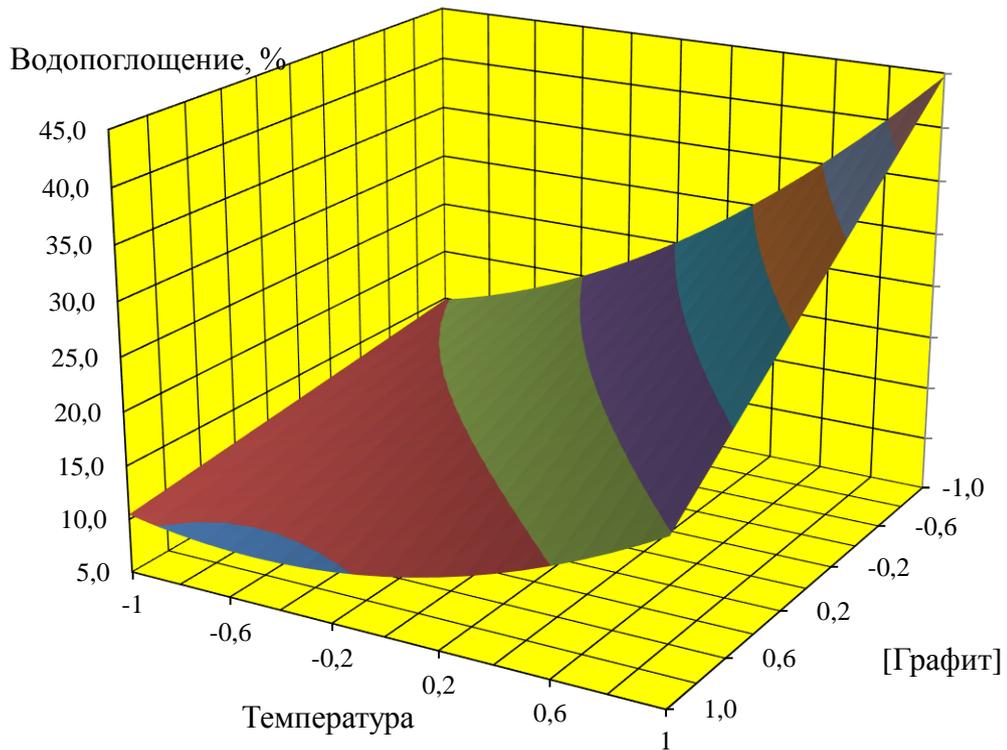


Рисунок 4.14 - Зависимость водопоглощения пеностекла от температуры вспенивания и концентрации графита при содержании отсевов железоксидной руды в 5,0 масс.ч.

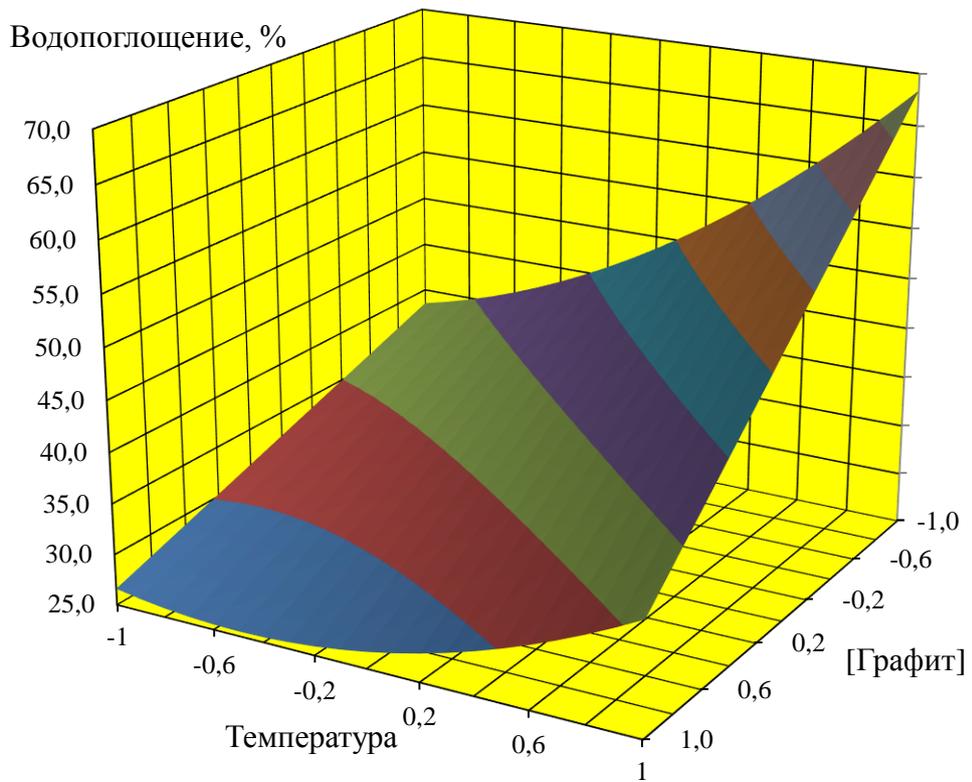


Рисунок 4.15 - Зависимость водопоглощения пеностекла от температуры вспенивания и концентрации графита при содержании отсевов железоксидной руды в 7,5 масс.ч.

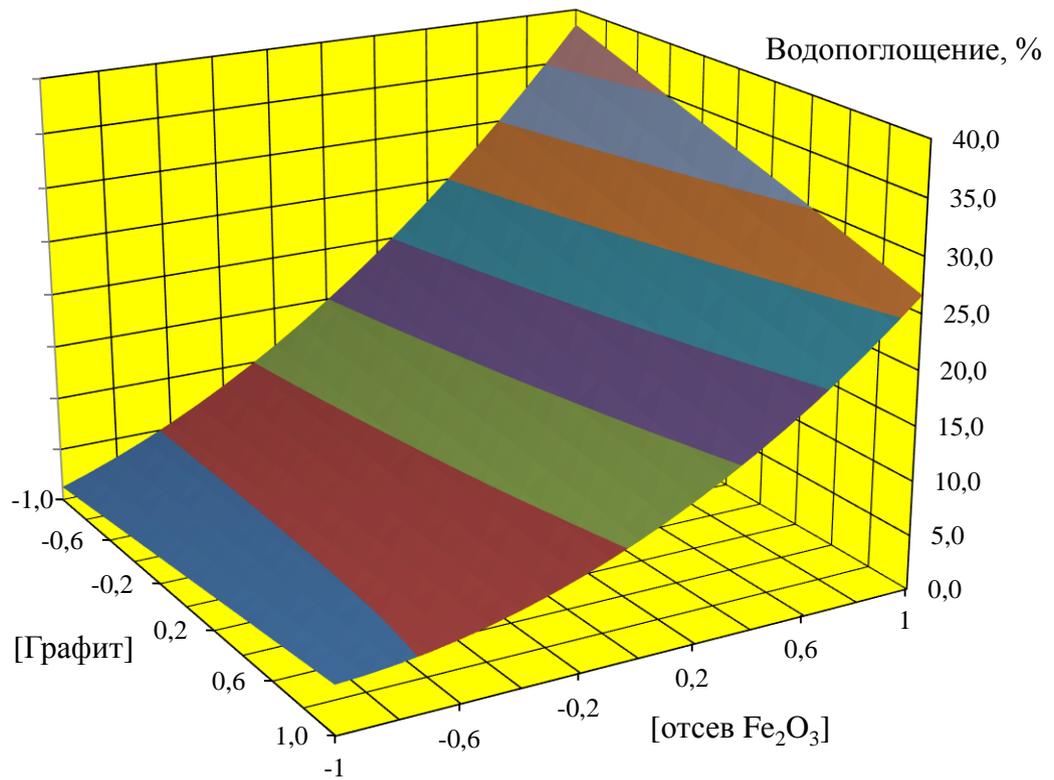


Рисунок 4.16 - Зависимость водопоглощения пеностекла от содержания отсевов железоксидной руды и графита при температуре вспенивания 850°C

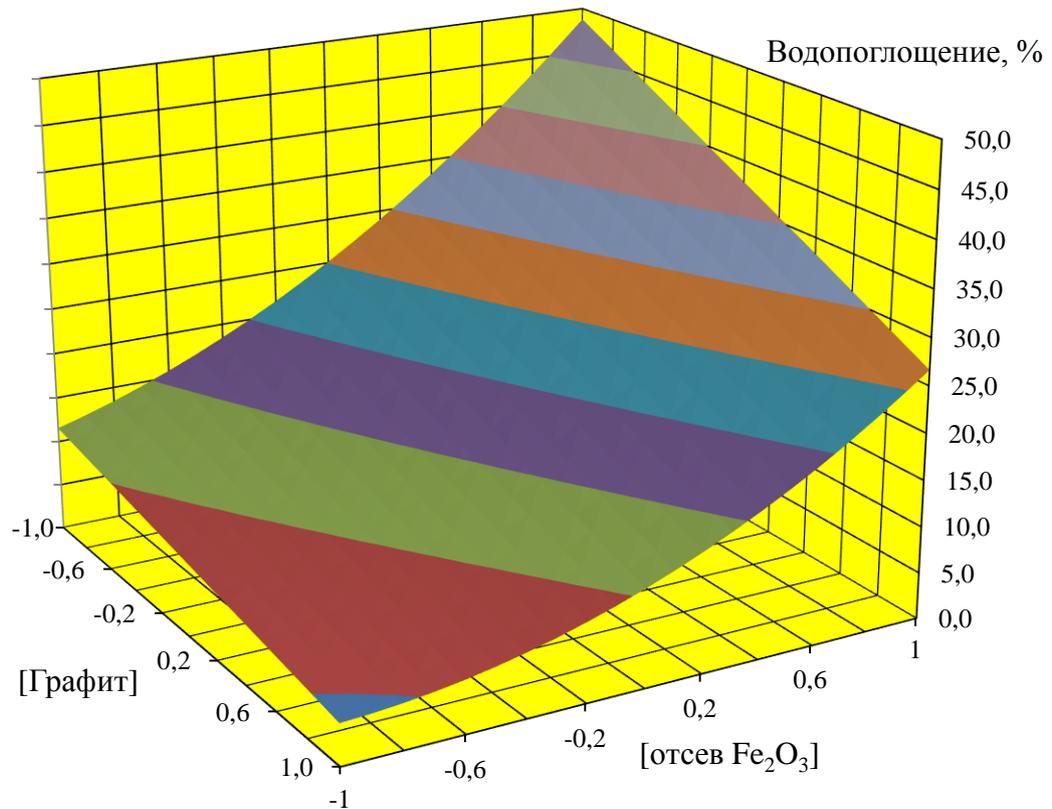


Рисунок 4.17 - Зависимость водопоглощения пеностекла от содержания отсевов железоксидной руды и графита при температуре вспенивания 875°C

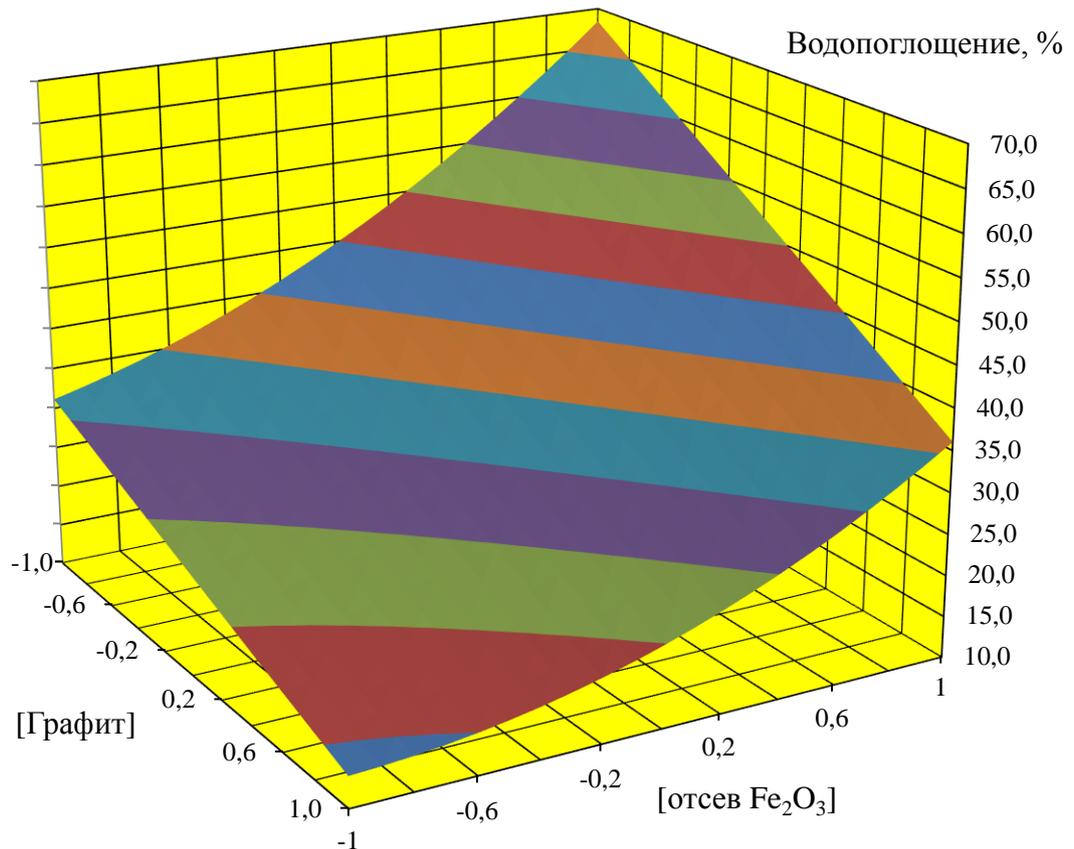


Рисунок 4.18 - Зависимость водопоглощения пеностекла от содержания отсевов железоксидной руды и графита при температуре вспенивания 900°С

По представленным на рисунках 4.10-4.18 зависимостям можно сделать вывод о том, что водопоглощение получаемого материала увеличивается при возрастании температуры вспенивания и концентрации отсевов железоксидной руды металлургического производства, а также при уменьшении концентрации графита.

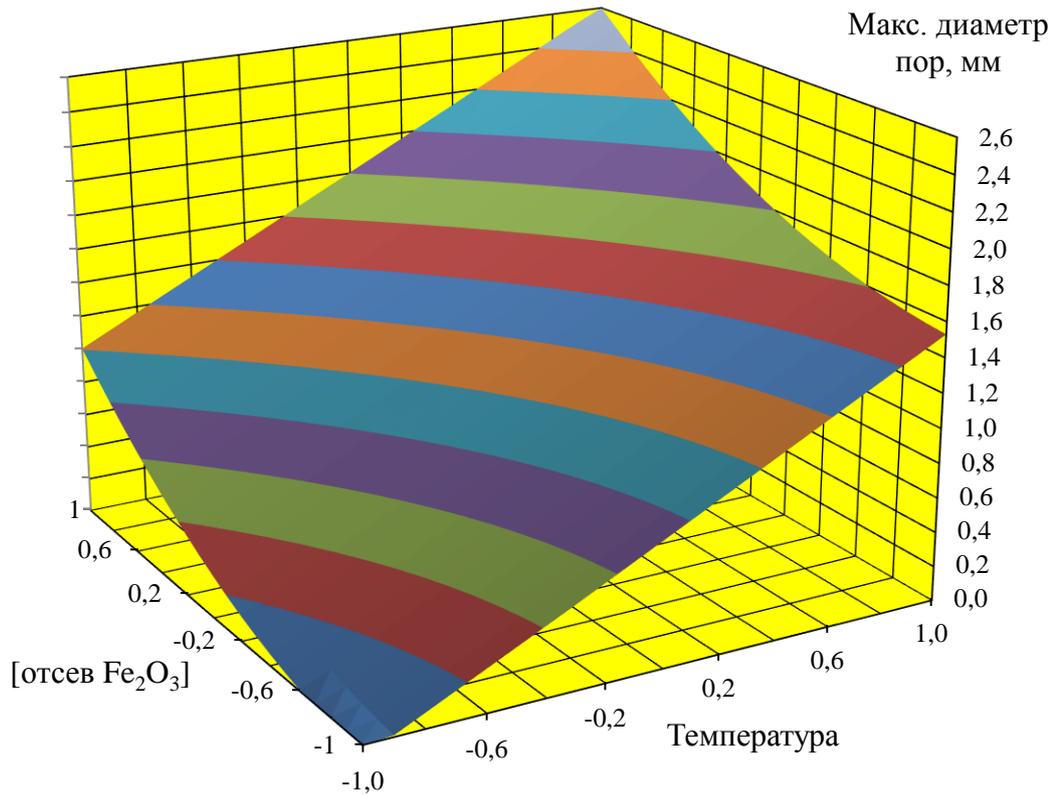


Рисунок 4.19 - Зависимость максимального диаметра пор пеностекла от содержания отсевов железоксидной руды и температуры вспенивания ([графит]=0,4 масс.ч.)

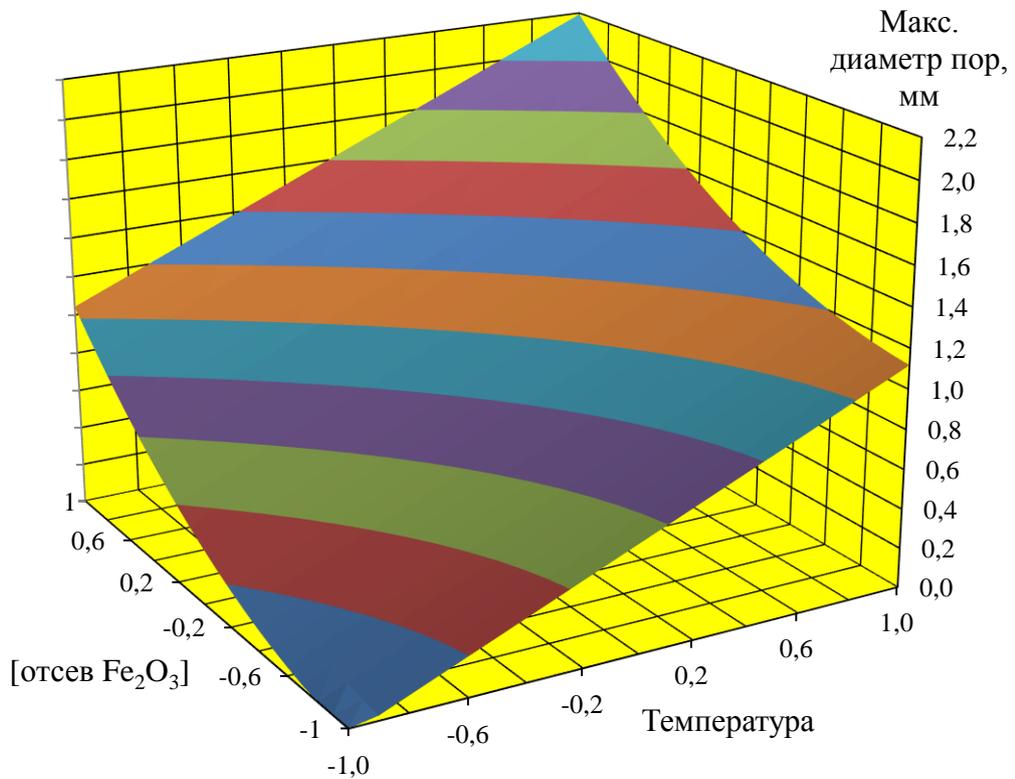


Рисунок 4.20 - Зависимость максимального диаметра пор пеностекла от содержания отсевов железоксидной руды и температуры вспенивания ([графит]=0,7 масс.ч.)

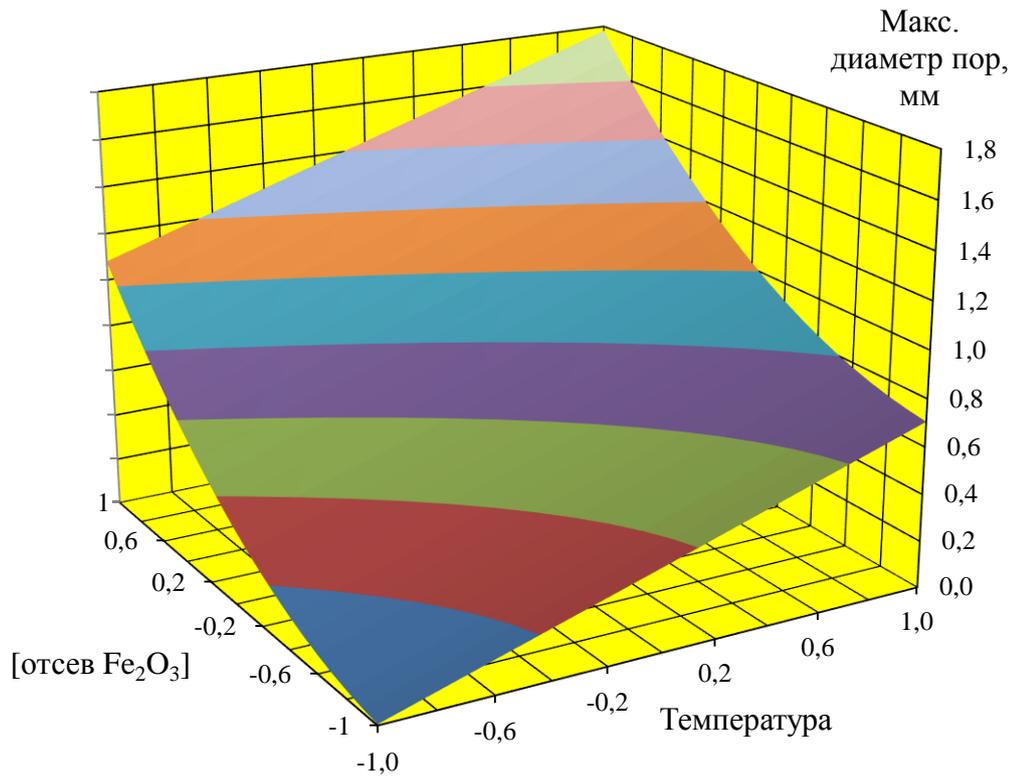


Рисунок 4.21 - Зависимость максимального диаметра пор пеностекла от содержания отсевов железоксидной руды и температуры вспенивания ([графит]=1,0 масс.ч.)

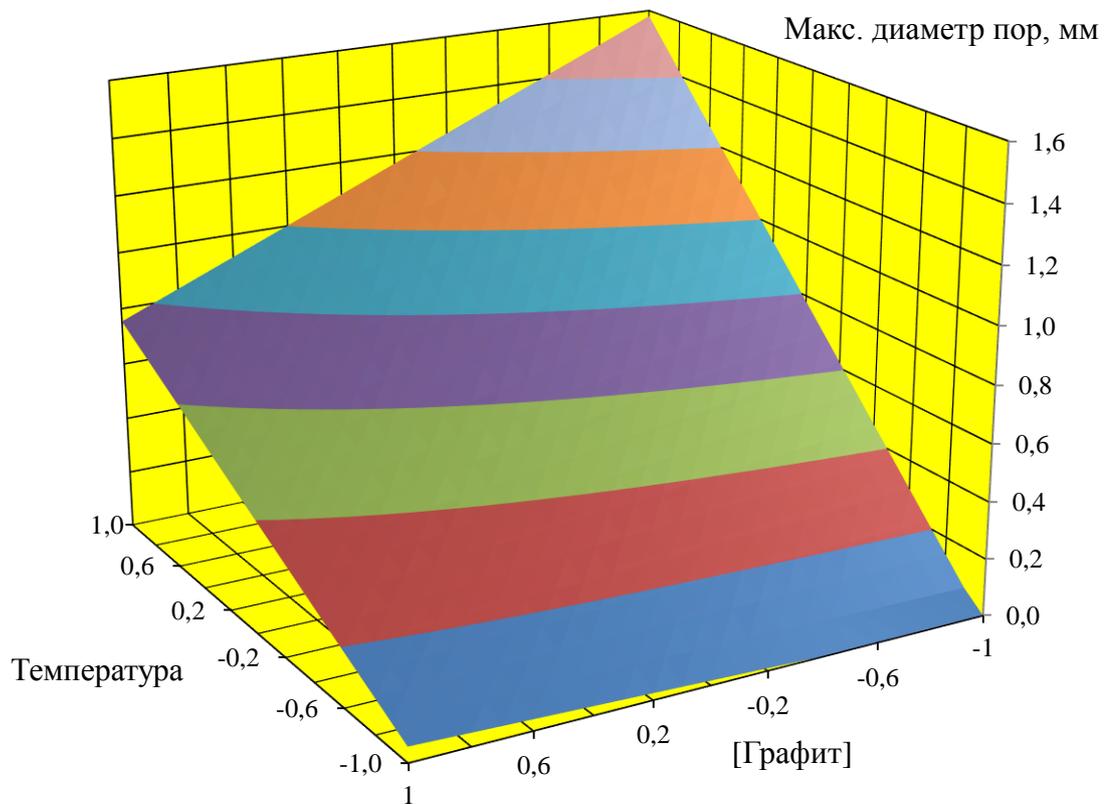


Рисунок 4.22 - Зависимость максимального диаметра пор пеностекла от содержания графита и температуры вспенивания ([отсевы Fe₂O₃] = 2,5 масс.ч.)

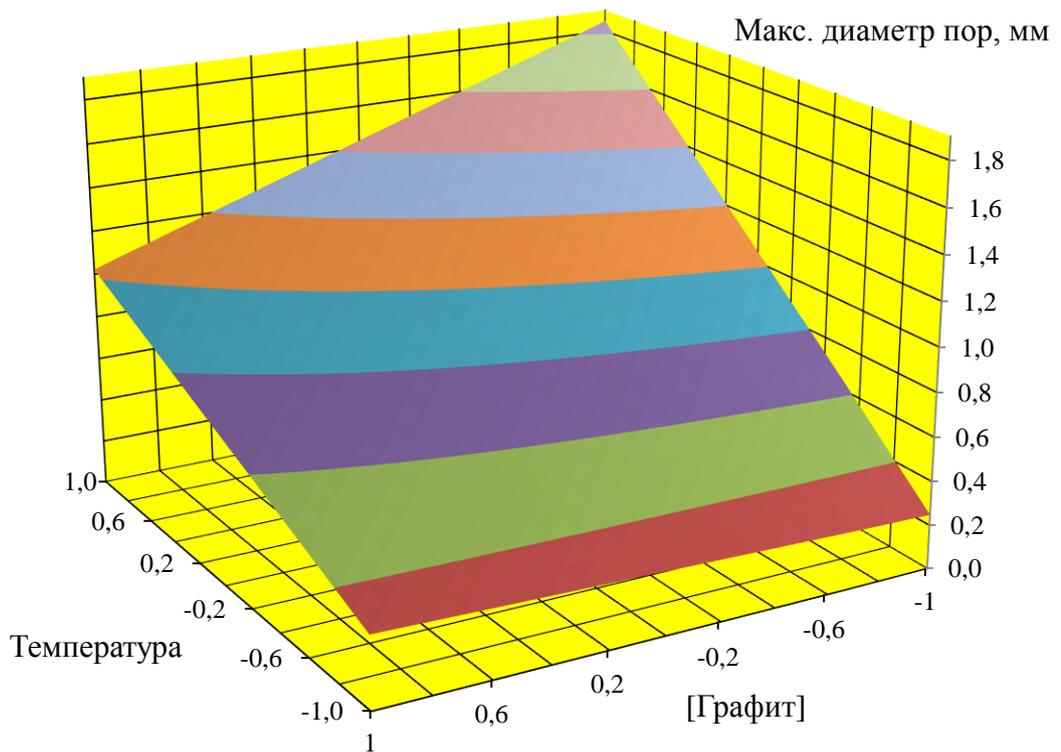


Рисунок 4.23 - Зависимость максимального диаметра пор пеностекла от содержания графита и температуры вспенивания ([отсевы Fe_2O_3] = 5,0 масс.ч.)

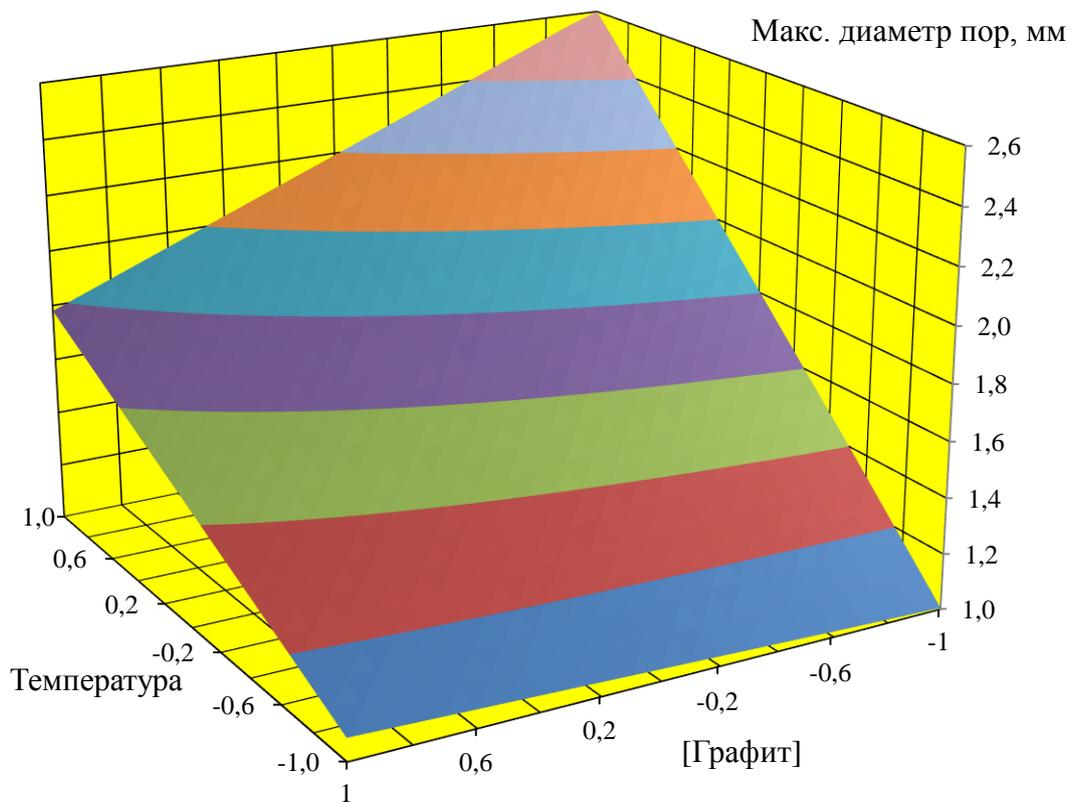


Рисунок 4.24 - Зависимость максимального диаметра пор пеностекла от содержания графита и температуры вспенивания ([отсевы Fe_2O_3] = 7,5 масс.ч.)

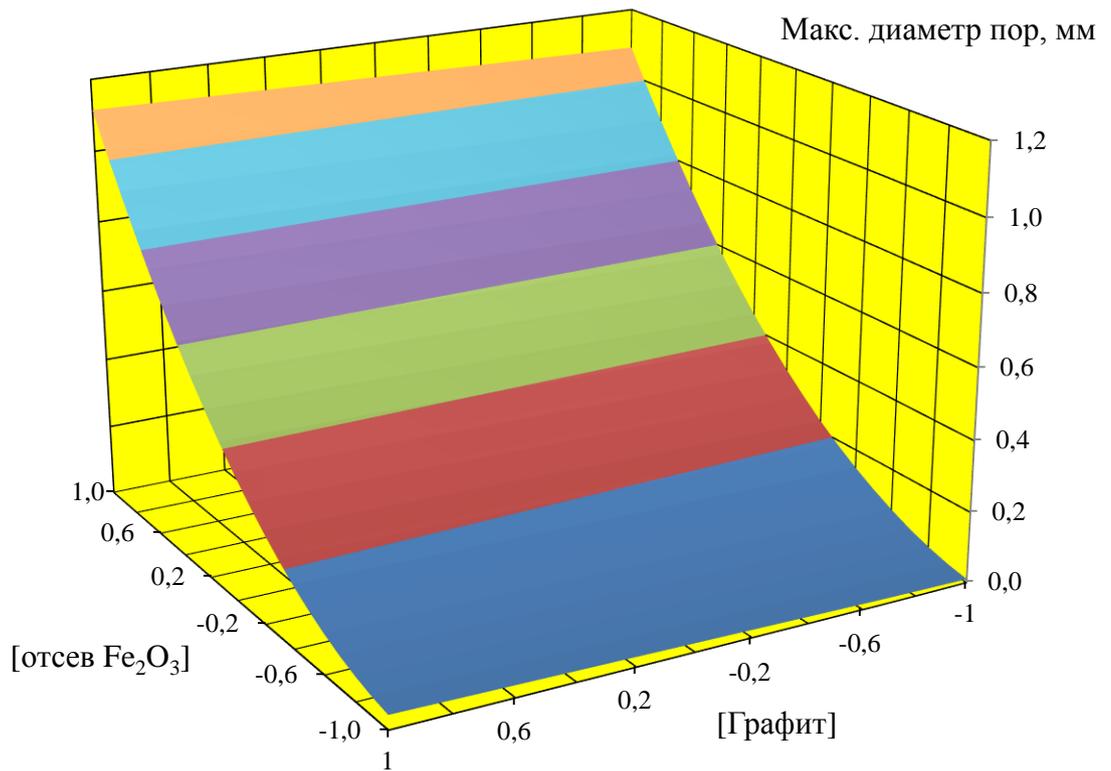


Рисунок 4.25 - Зависимость максимального диаметра пор пеностекла от содержания графита и отсевов железоксидной руды при температуре вспенивания 850°C

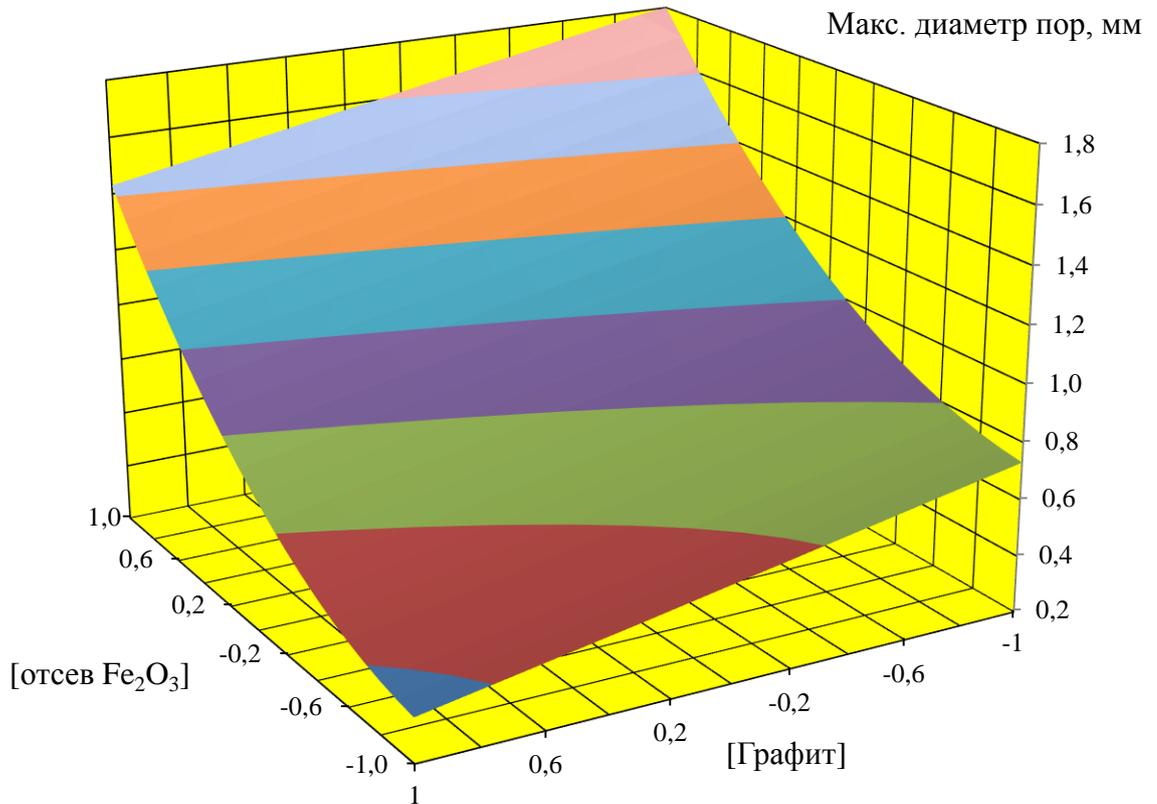


Рисунок 4.26 - Зависимость максимального диаметра пор пеностекла от содержания графита и отсевов железоксидной руды при температуре вспенивания 875°C

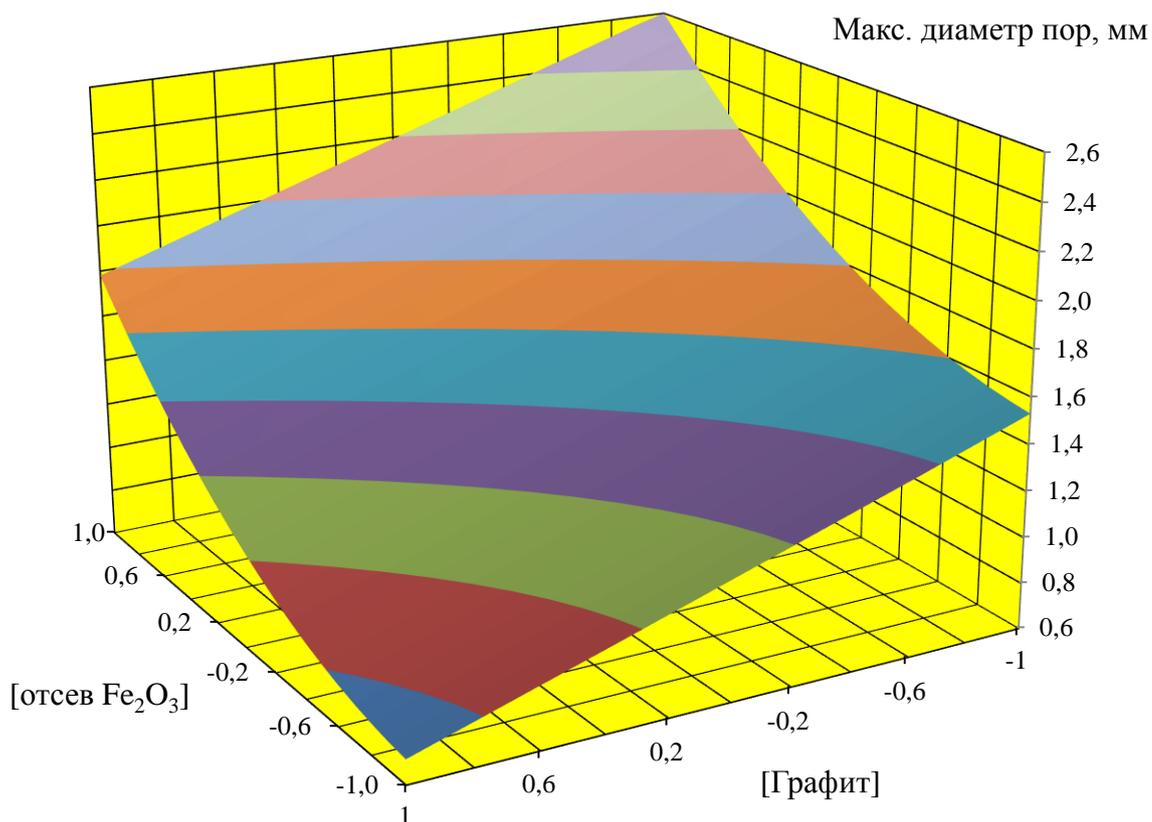


Рисунок 4.27 - Зависимость максимального диаметра пор пеностекла от содержания графита и отсевов железоксидной руды при температуре вспенивания 900°C

По представленным зависимостям (рисунки 4.19-4.27) видно, что максимальный диаметр пор образцов увеличивается при возрастании температуры вспенивания и концентрации отсевов железоксидной руды металлургического производства, а также при уменьшении концентрации графита.

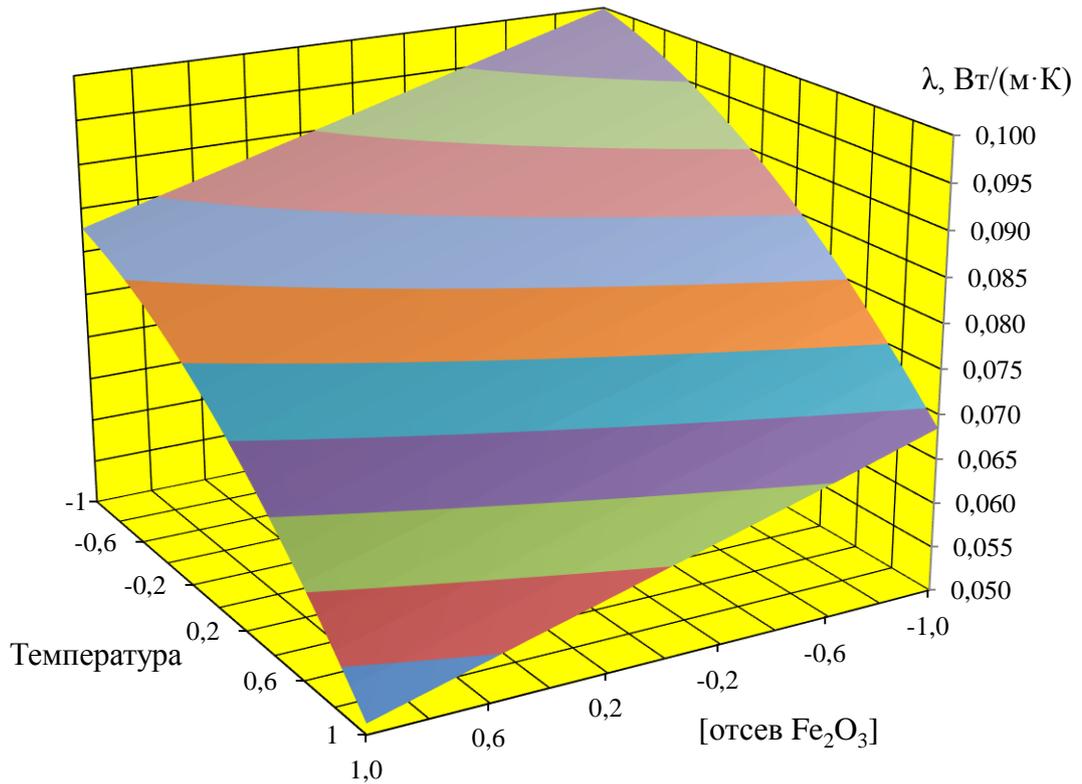


Рисунок 4.28 - Зависимость коэффициента теплопроводности пеностекла от содержания отсевов железокислой руды и температуры вспенивания ([графит] = 0,4 масс.ч.)

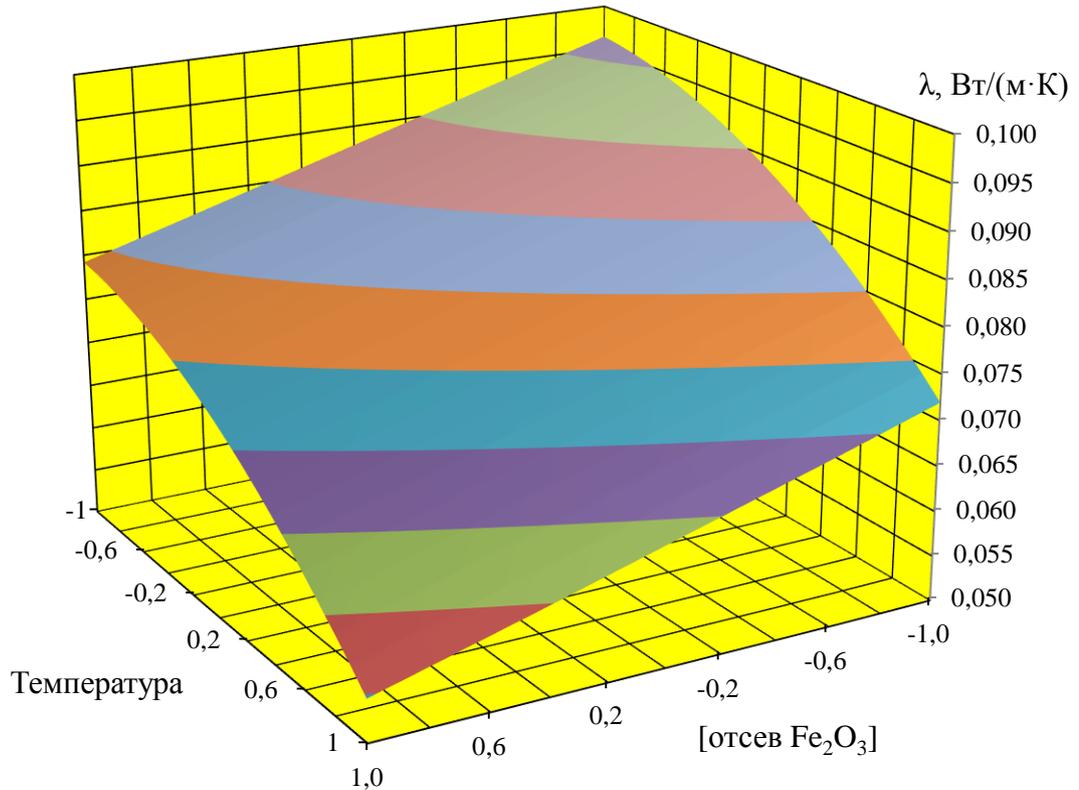


Рисунок 4.29 - Зависимость коэффициента теплопроводности пеностекла от содержания отсевов железокислой руды и температуры вспенивания ([графит] = 0,7 масс.ч.)

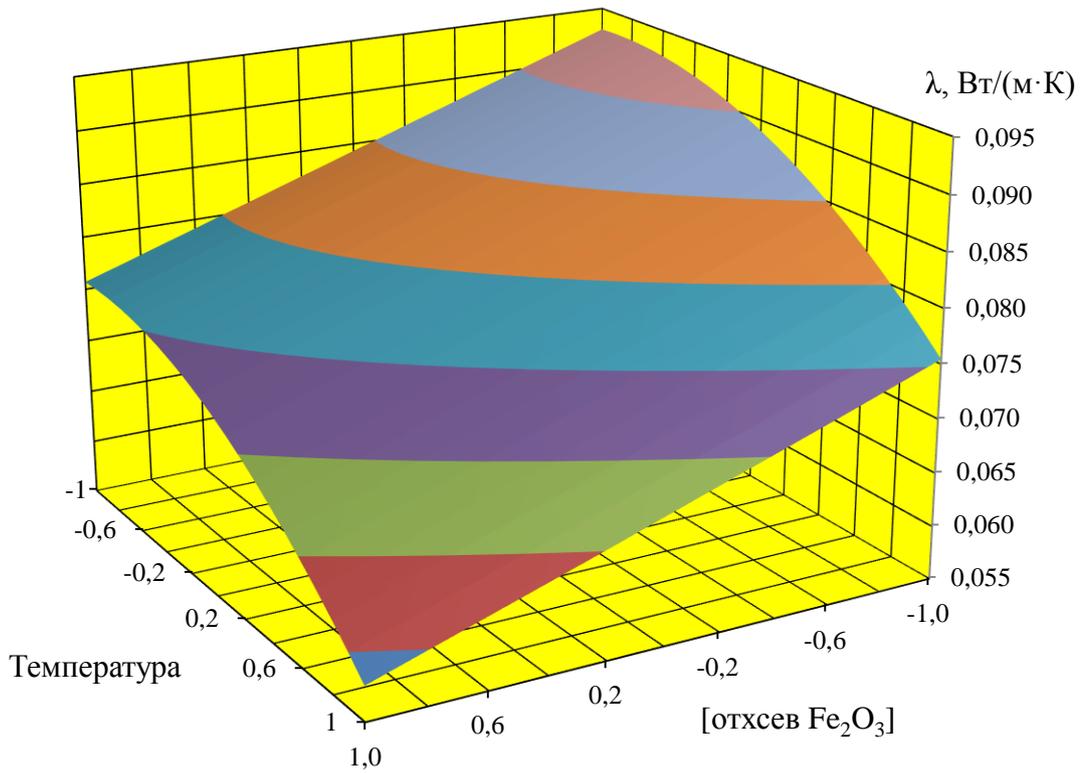


Рисунок 4.30 - Зависимость коэффициента теплопроводности пор пеностекла от содержания отсевов железоксидной руды и температуры вспенивания ([графит] = 1,0 масс.ч.)

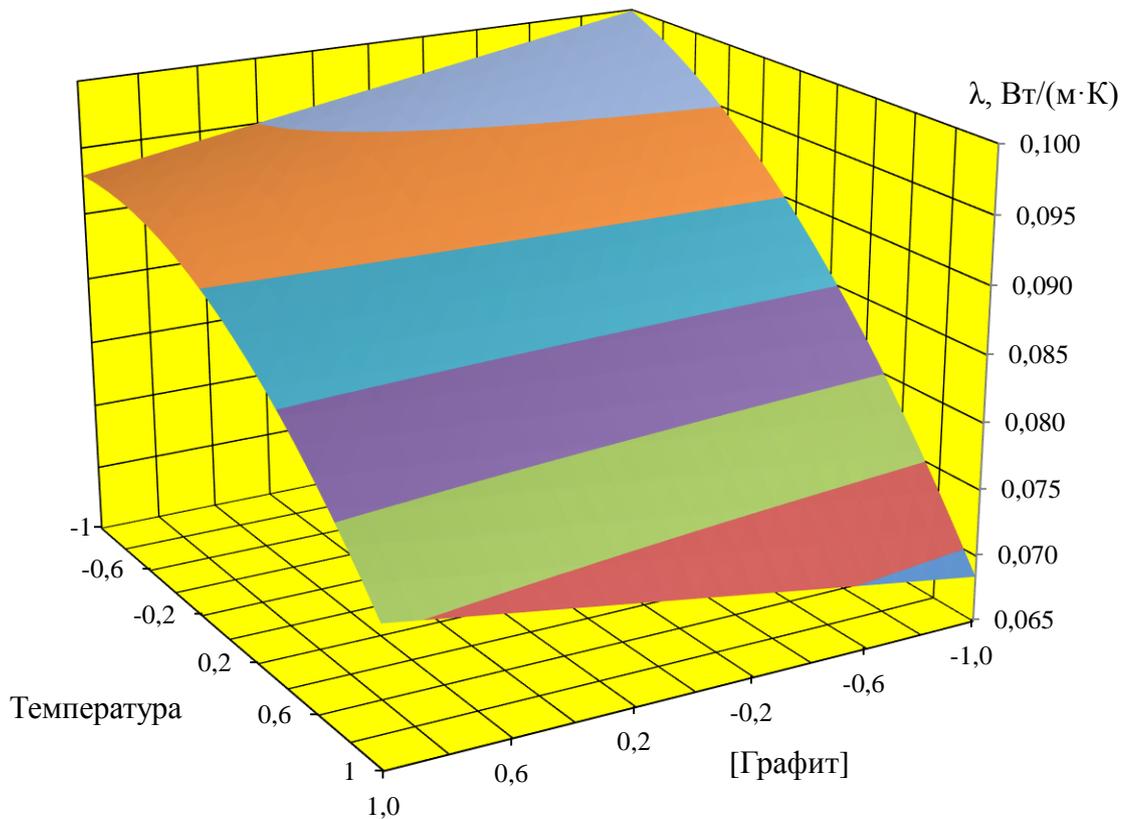


Рисунок 4.31 - Зависимость коэффициента теплопроводности пор пеностекла от содержания графита и температуры вспенивания ([отсев Fe_2O_3] = 2,5 масс.ч.)

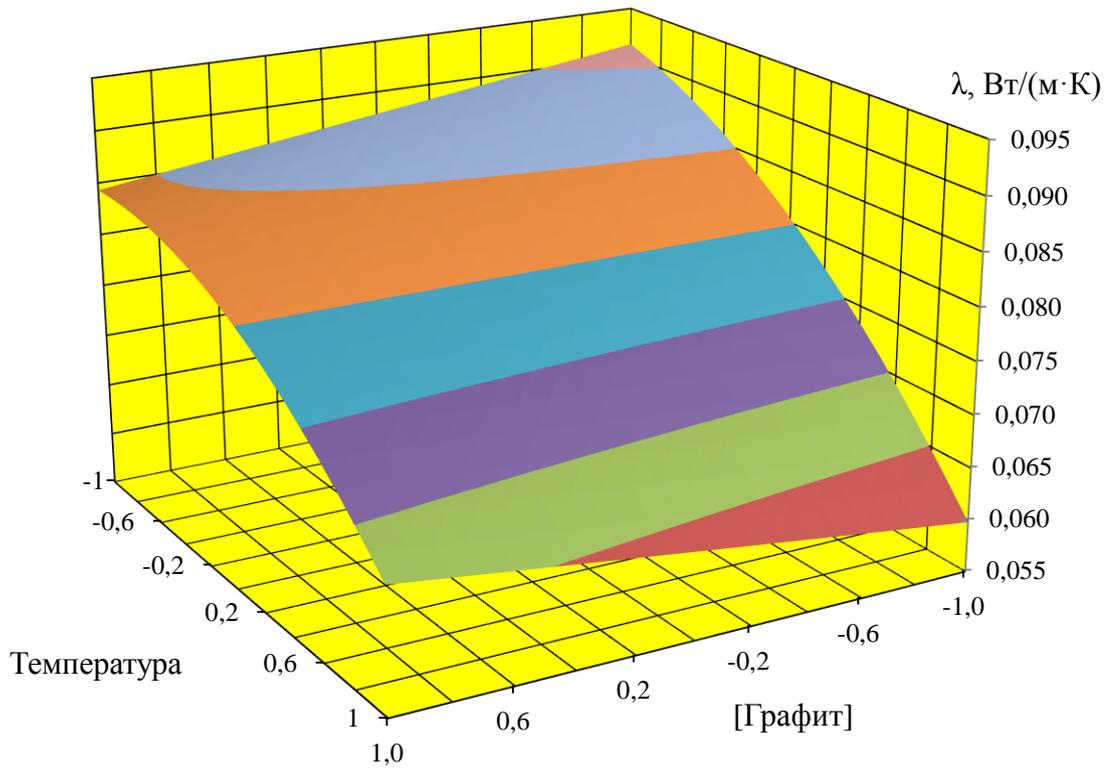


Рисунок 4.32 - Зависимость коэффициента теплопроводности пор пеностекла от содержания графита и температуры вспенивания ([отсев Fe_2O_3] = 5,0 масс.ч.)

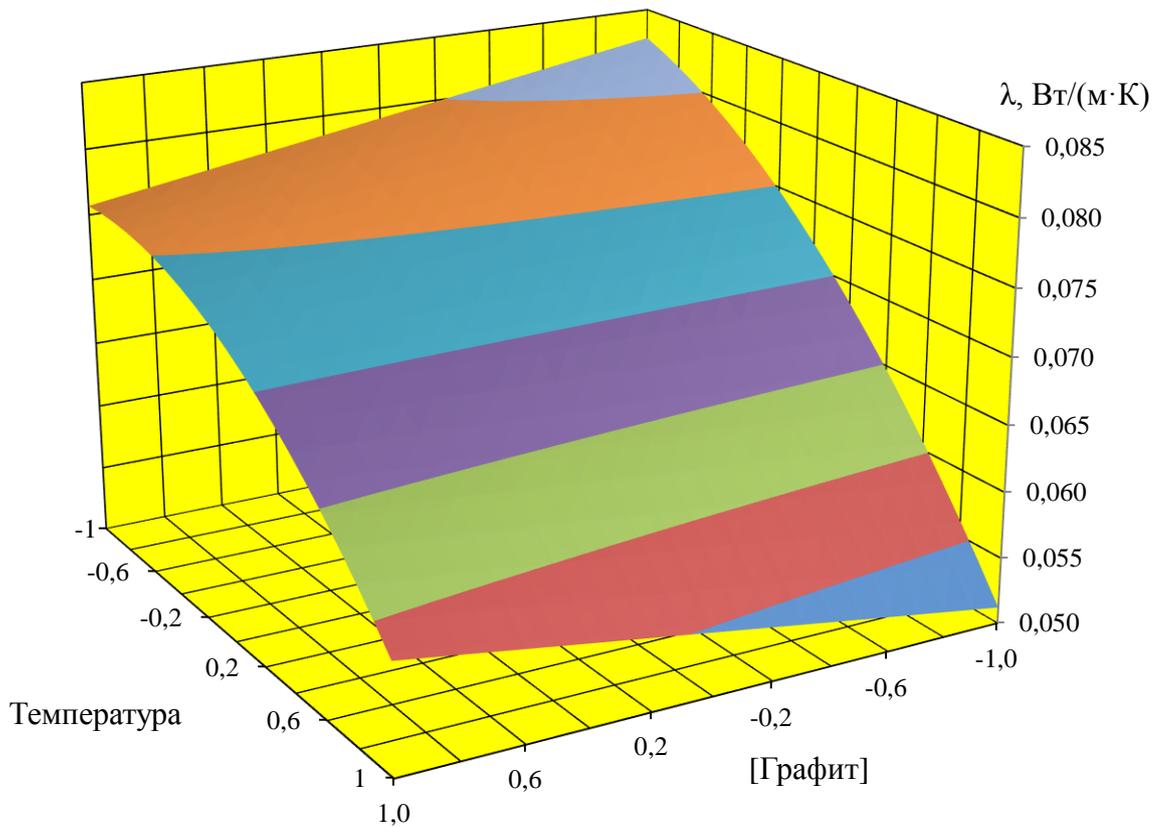


Рисунок 4.33 - Зависимость коэффициента теплопроводности пеностекла от содержания графита и температуры вспенивания ([отсев Fe_2O_3] = 7,5 масс.ч.)

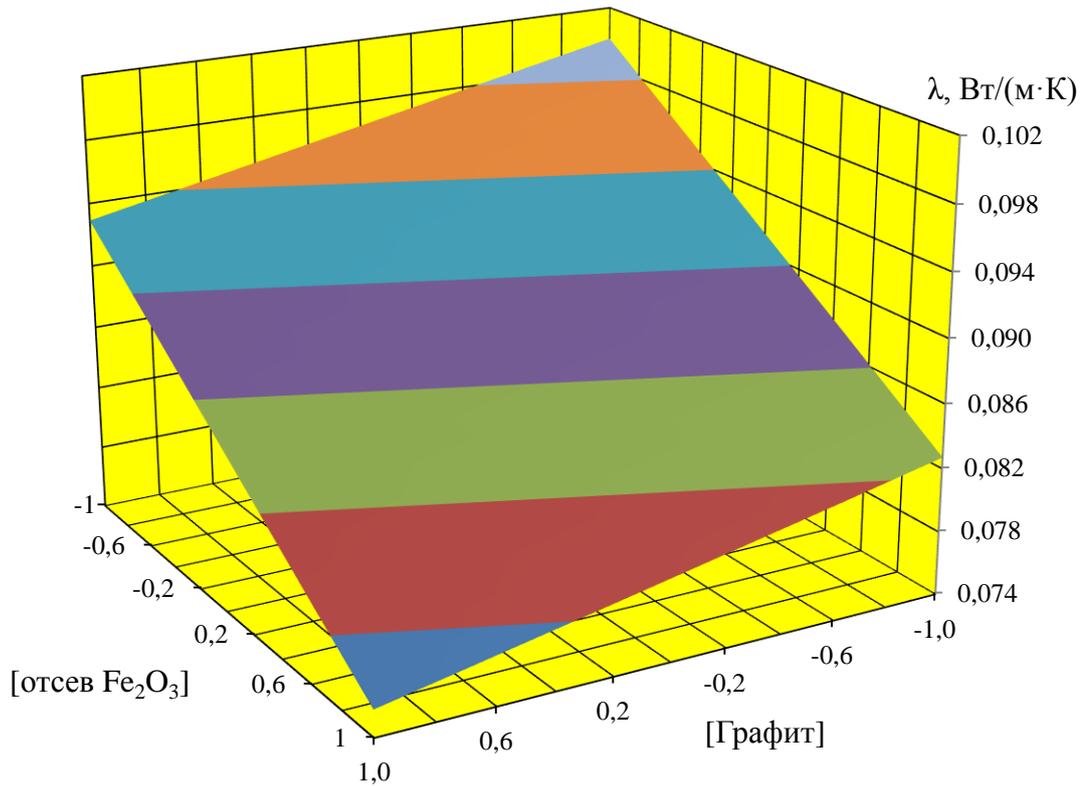


Рисунок 4.34 - Зависимость коэффициента теплопроводности пеностекла от содержания графита и отсевов железоксидной руды ($T_{всп} = 850^{\circ}\text{C}$)

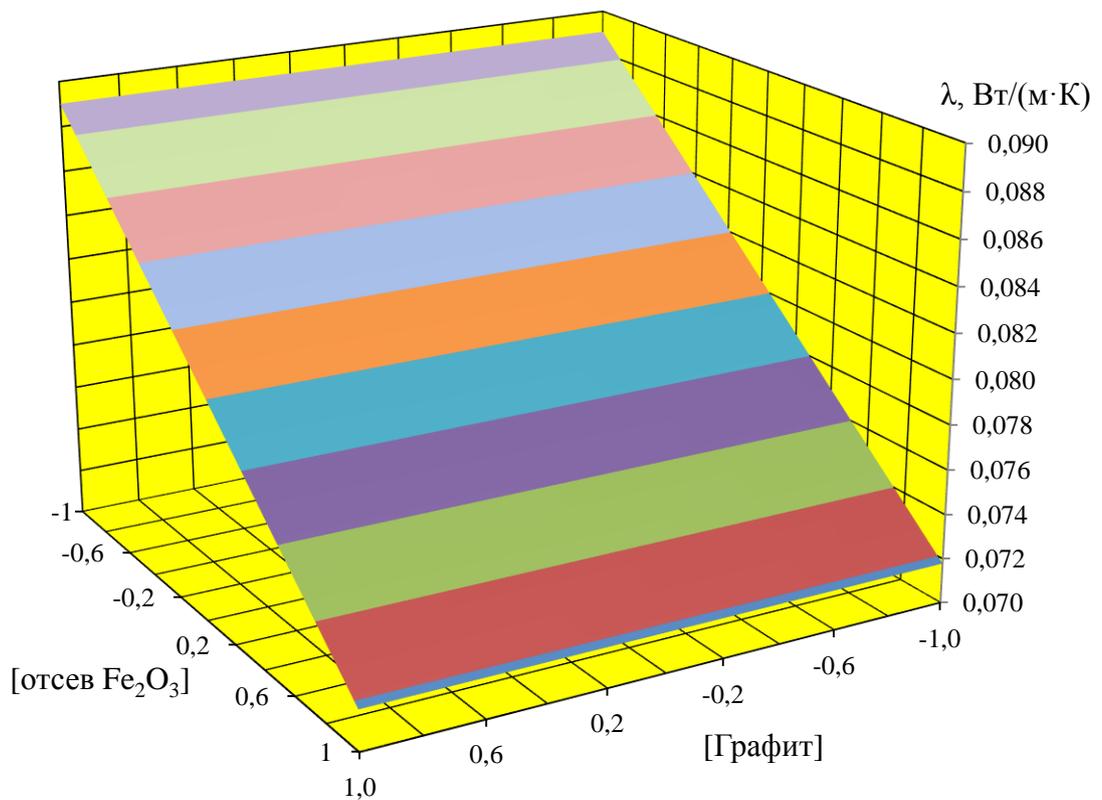


Рисунок 4.35 - Зависимость коэффициента теплопроводности пеностекла от содержания графита и отсевов железоксидной руды ($T_{всп} = 875^{\circ}\text{C}$)

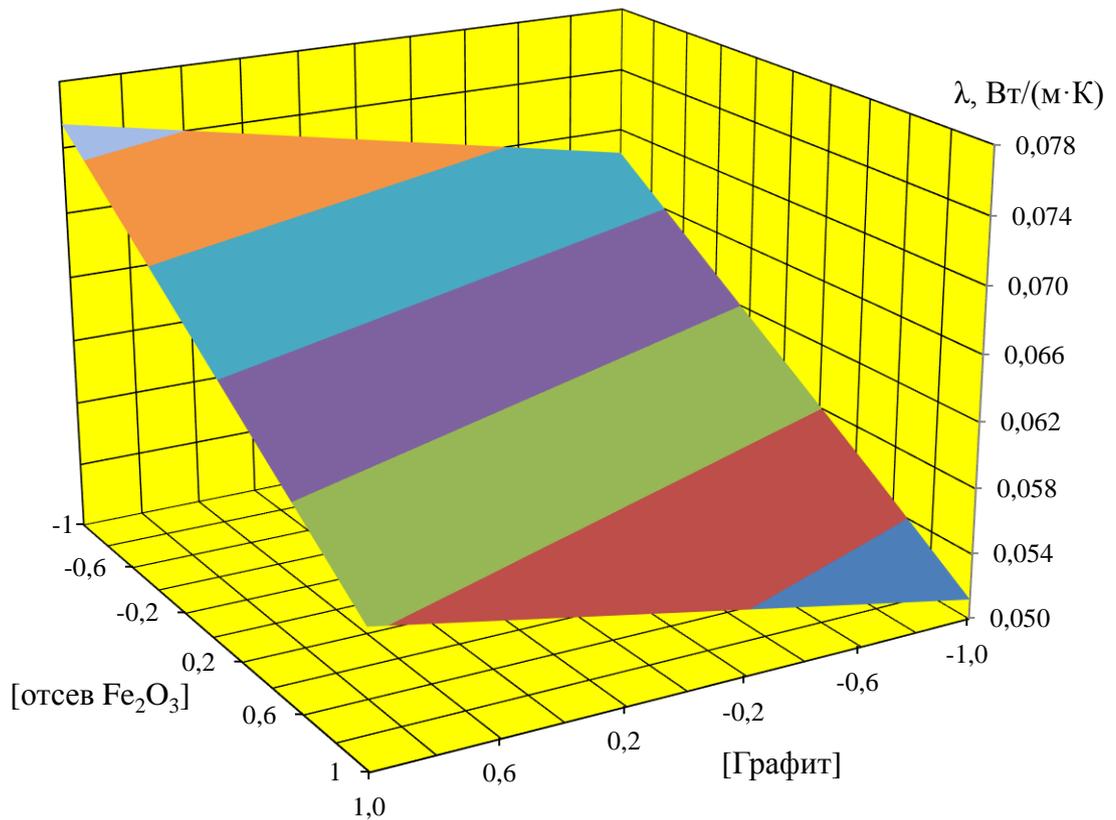


Рисунок 4.36 - Зависимость коэффициента теплопроводности пеностекла от содержания графита и отсевов железоксидной руды ($T_{всп} = 900^{\circ}\text{C}$)

Как видно из рисунков 4.28-4.36 коэффициент теплопроводности образцов пеностекла уменьшается при возрастании температуры вспенивания и концентрации отсевов железоксидной руды, а также при увеличении концентрации графита.

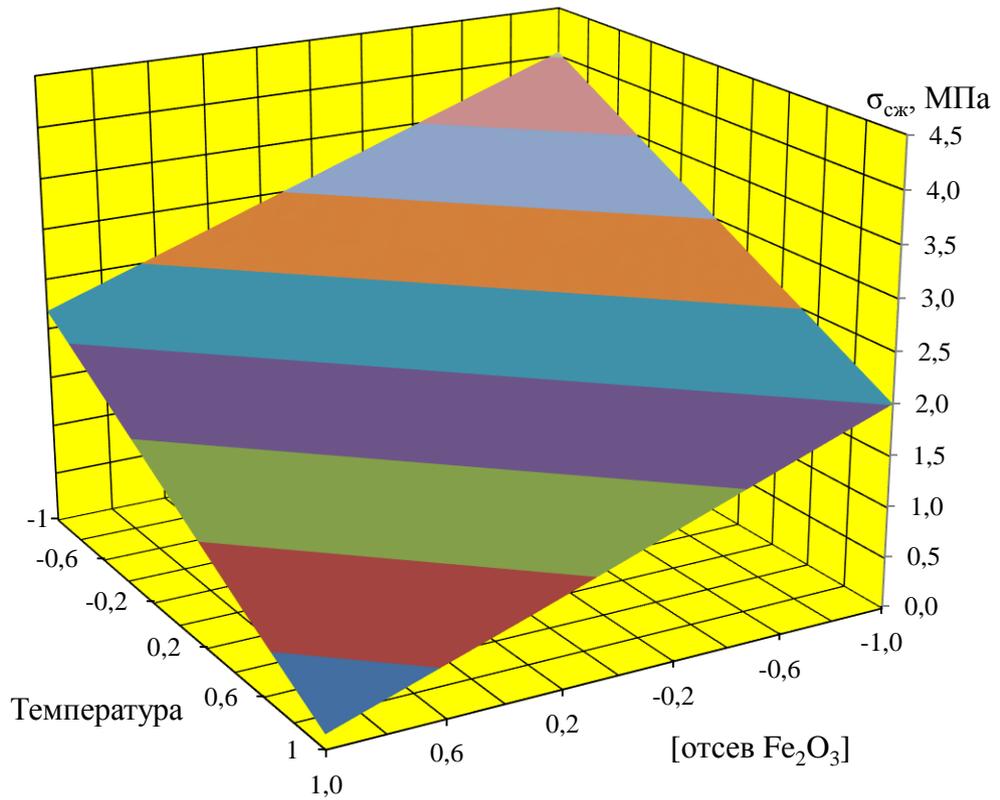


Рисунок 4.37 - Зависимость прочности при сжатии пеностекла от содержания отсевов железоксидной руды и температуры вспенивания при содержании графита 0,4 масс.ч.

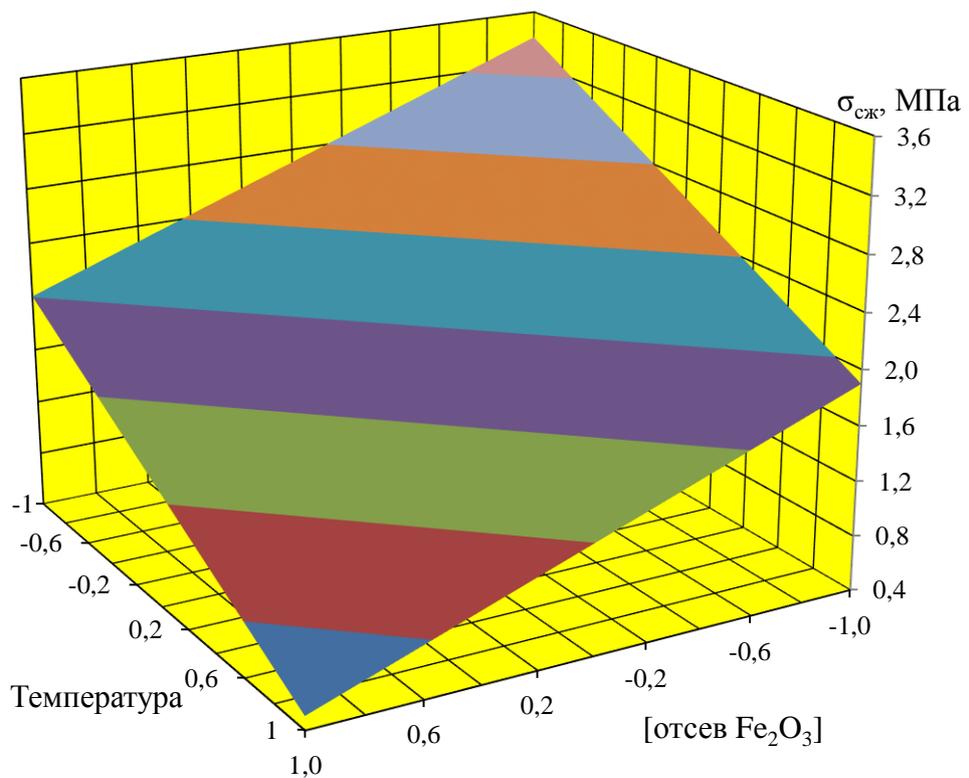


Рисунок 4.38 - Зависимость прочности при сжатии пеностекла от содержания отсевов железоксидной руды и температуры вспенивания при содержании графита 0,7 масс.ч.

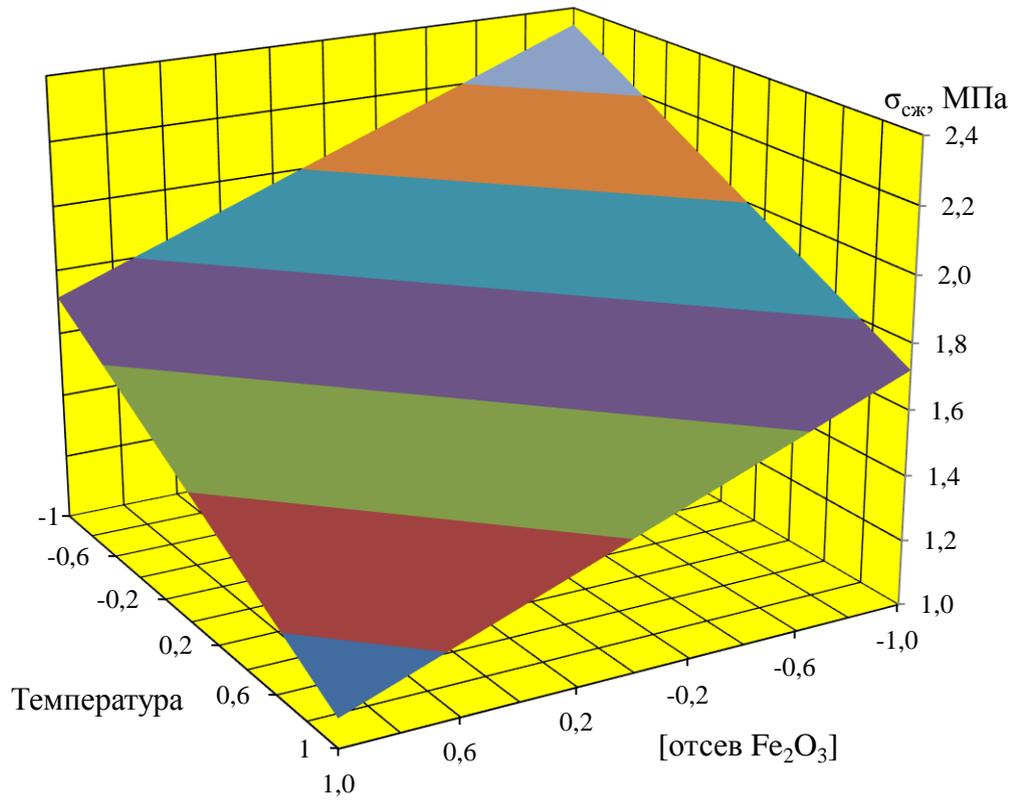


Рисунок 4.39 - Зависимость прочности при сжатии пеностекла от отсевов железоксидной руды и температуры вспенивания при содержании графита 1,0 масс.ч.

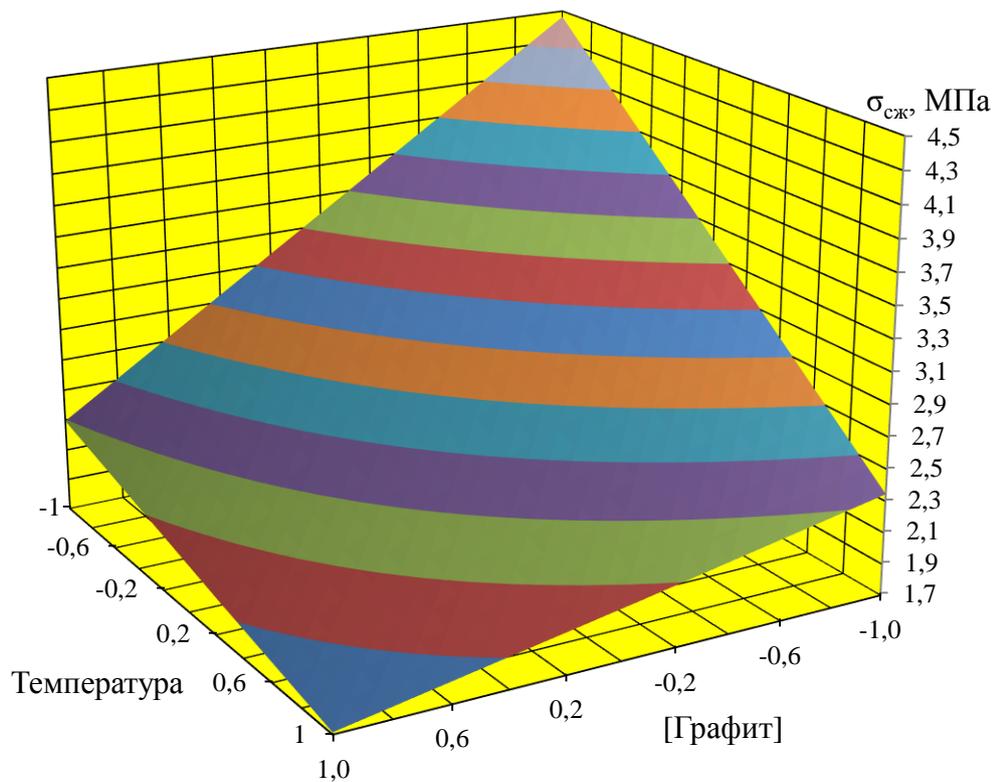


Рисунок 4.40 - Зависимость прочности при сжатии пеностекла от содержания графита и температуры вспенивания при содержании отсевов железоксидной руды в 2,5 масс.ч.

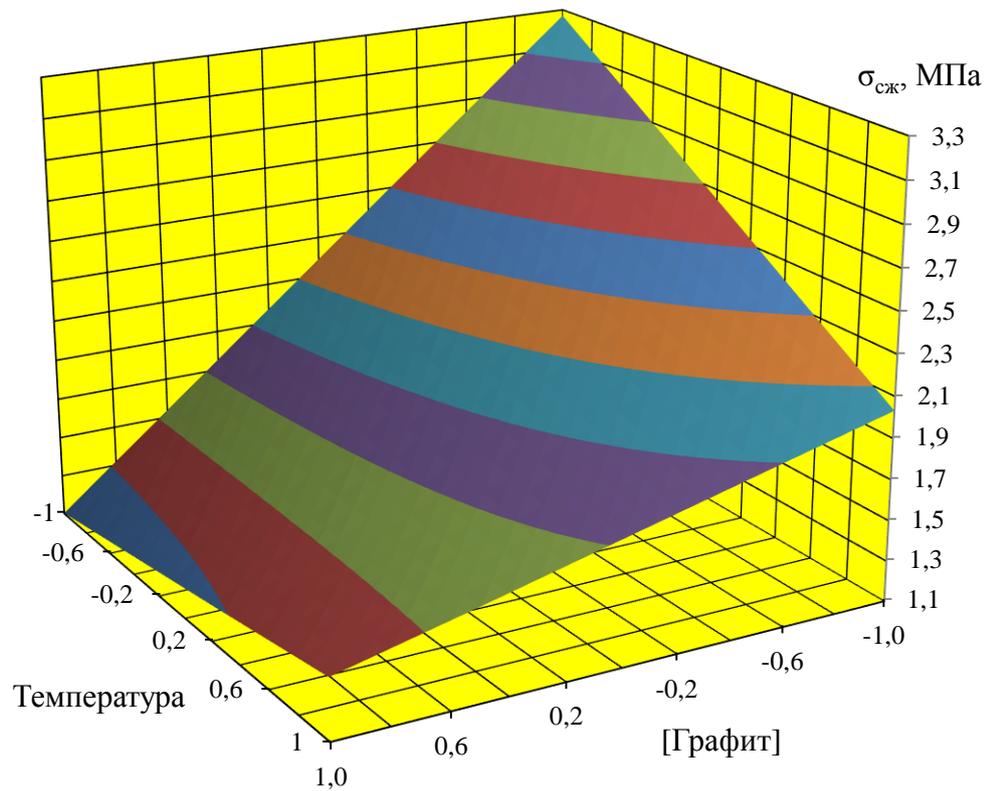


Рисунок 4.41 - Зависимость прочности при сжатии пеностекла от содержания графита и температуры вспенивания при содержании отсеков железоксидной руды в 5,0 масс.ч.

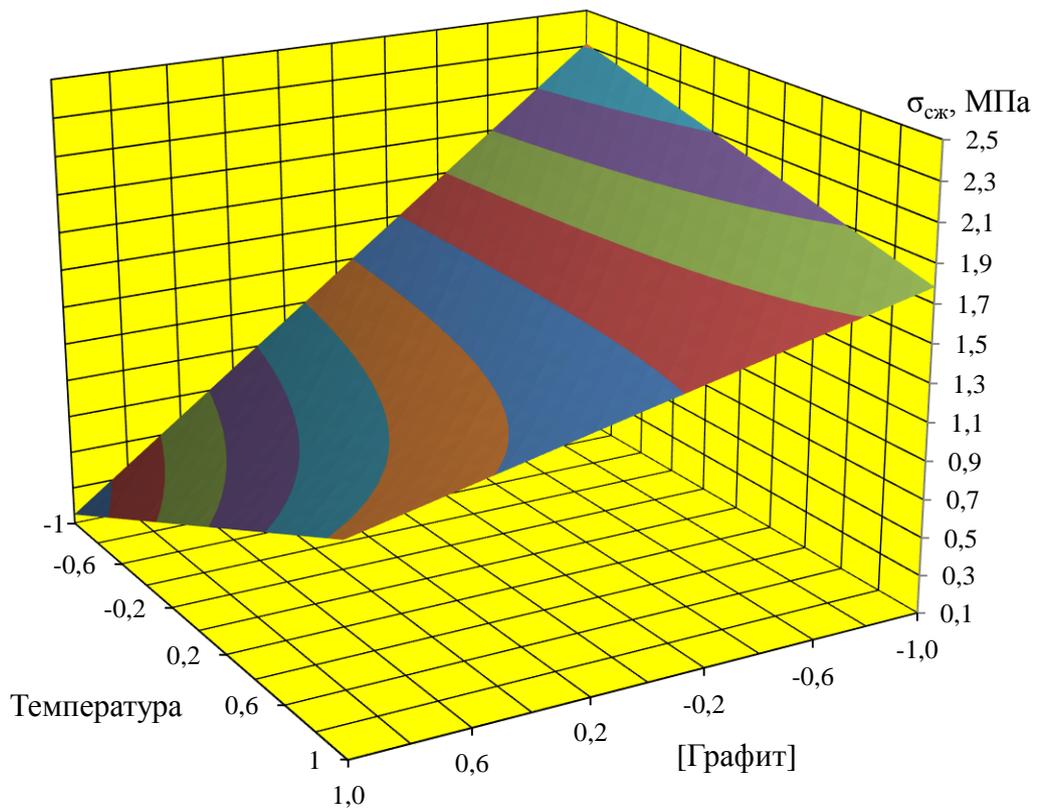


Рисунок 4.42 - Зависимость прочности при сжатии пеностекла от содержания графита и температуры вспенивания при содержании отсеков железоксидной руды в 7,5 масс.ч.

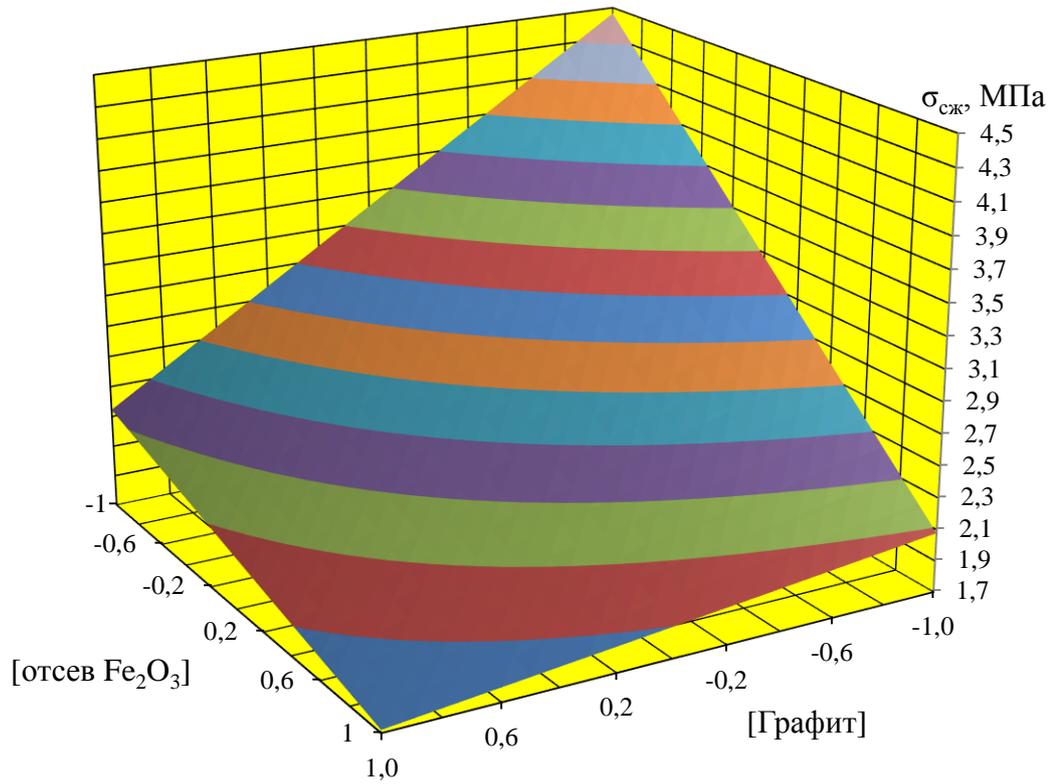


Рисунок 4.43 - Зависимость прочности при сжатии пеностекла от содержания графита и отсевов железоксидной руды при температуре вспенивания 850°C

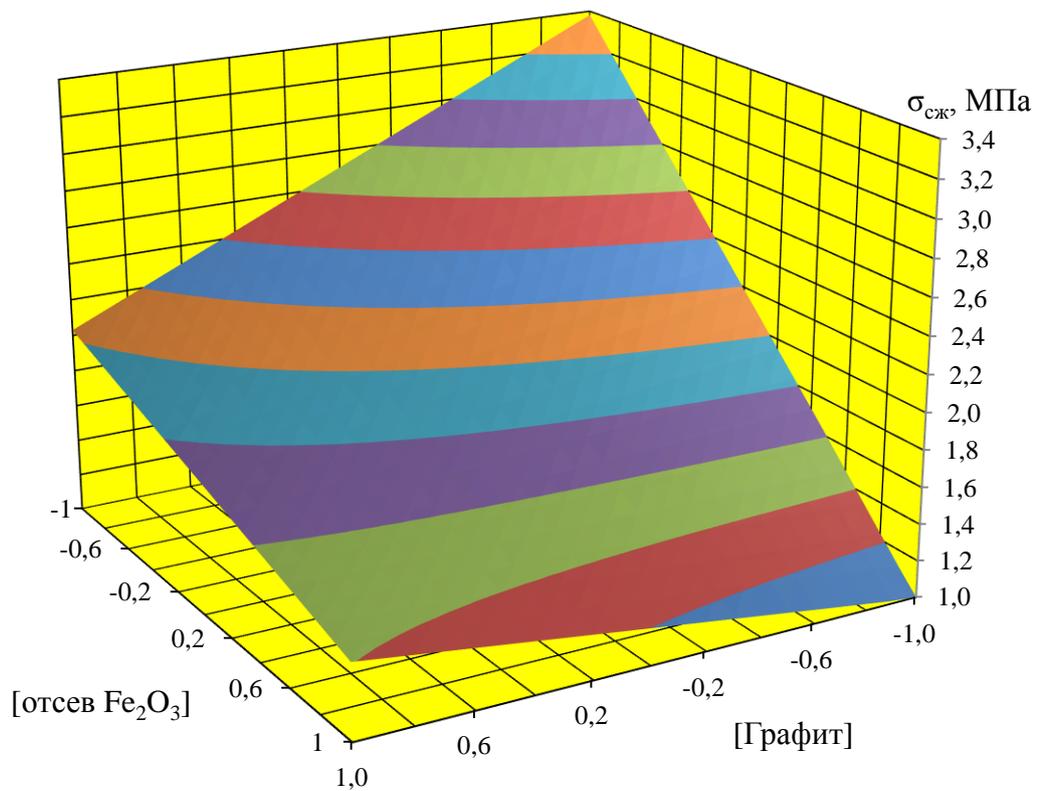


Рисунок 4.44 - Зависимость прочности при сжатии пеностекла от содержания графита и отсевов железоксидной руды при температуре вспенивания 875°C

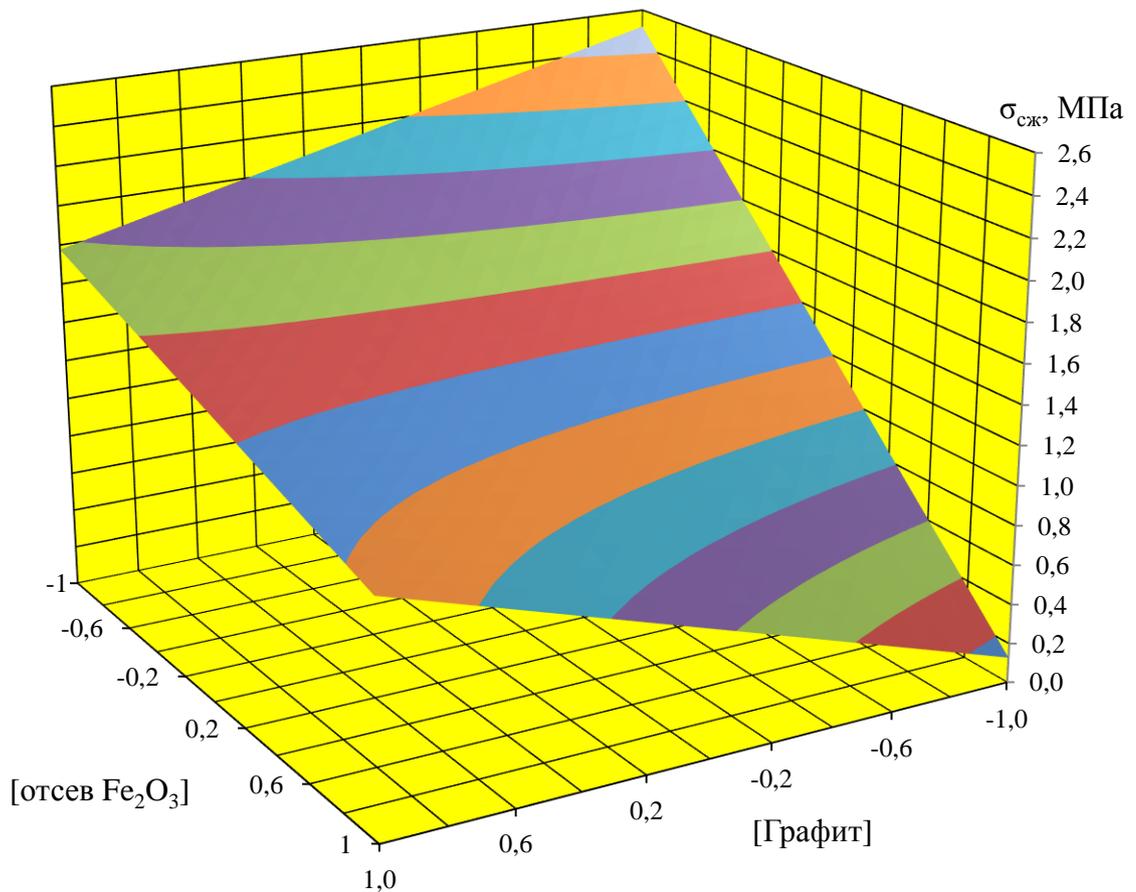


Рисунок 4.45 - Зависимость прочности при сжатии пеностекла от содержания графита и отсевов железоксидной руды при температуре вспенивания 900°С

По зависимостям, представленным на рисунках 4.37-4.45 можно сделать вывод, что предел прочности при сжатии получаемого пеностекла увеличивается при уменьшении температуры вспенивания и концентрации отсевов железоксидной руды металлургического производства, а также при снижении концентрации порообразователя в смеси.

На рисунках 4.46-4.47 представлены снимки междоузлий внутренней структуры образцов пеноматериала, сделанные на растрово-электронном микроскопе с увеличением в 2000 раз.

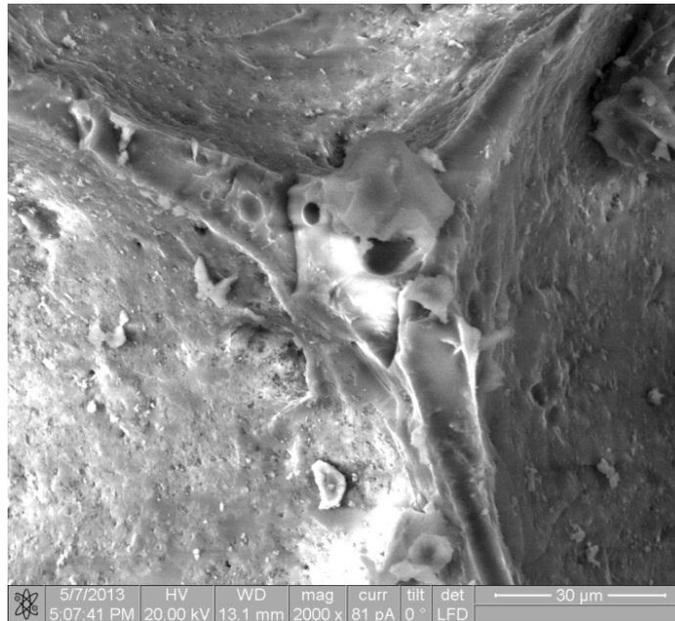


Рисунок 4.46 - Снимок внутренней структуры междузлия пеносиликата ($T_{\text{всп}} = 900^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{всп}} = 30$ мин). Состав: [ЗС] = 100 мас.ч; [графит] = 0,7 мас.ч; [отход Fe_2O_3] = 7,5 масс.ч.

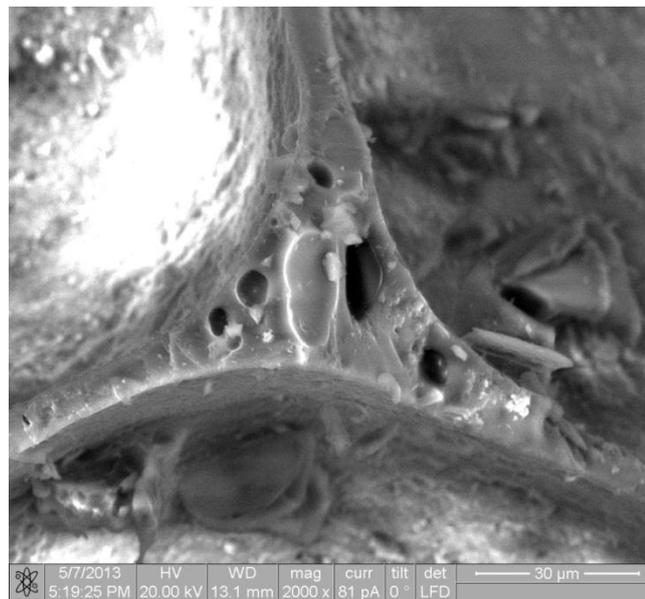


Рисунок 4.47 - Снимок внутренней структуры междузлия пеносиликата ($T_{\text{всп}} = 875^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{всп}} = 30$ мин). Состав: [ЗС] = 100 мас.ч; [графит] = 0,7 мас.ч; [отход Fe_2O_3] = 5 масс.ч.

Как видно на рисунках 4.46-4.47 с увеличением температуры вспенивания и концентрации отсевов железоксидной руды металлургического производства происходит утончение межпоровой перегородки и междузлий, а также диаметра микропор в них.

4.4. Выводы

Таким образом, оценивая весь комплекс свойств изучаемых в данном исследовании для разрабатываемого теплоизоляционного материала, можно сделать следующие выводы:

- увеличение концентрации отсевов железоксидной руды металлургического производства и температуры вспенивания заготовок ведет к возрастанию максимального диаметра пор и водопоглощения, что в свою очередь приводит к уменьшению плотности, предела прочности при сжатии и коэффициента теплопроводности получаемого пеносиликата за счет увеличения объема газовой фазы;

- увеличение концентрации графита приводит к снижению максимального диаметра пор, предела прочности при сжатии и водопоглощения и к незначительному уменьшению плотности и коэффициента теплопроводности;

- установлено, что увеличение графита от 0,4 до 1,0 масс.ч в системе содержащей отсевы железоксидной руды приводит к снижению водопоглощения, что можно объяснить восстановлением части оксида железа в металлическое железо и возникновению горячих точек формирования закрытопористой микроструктуры, тогда как в других исследованных системах наблюдается эффект увеличения водопоглощения с увеличением содержания графита;

- определено влияние температурного режима получения на свойства получаемого пеноматериала при введении различных добавок;

- методами математического планирования эксперимента определена взаимосвязь свойств получаемых изделий с температурным режимом получения и составом исходной шихты;

- в результате проведенных исследований к производству можно рекомендовать следующий состав и температурные режимы для получения блочного пеноматериала: [тарный стеклобой] = 100 м.ч., [графит]=1,0 м.ч., [отсев Fe_2O_3]=3,5 м.ч., [грегерол]=0,35 м.ч., $T_{всп}=850^{\circ}C$, $\tau_{всп}=30$ мин. Свойства получаемого при этом материала будут соответствовать следующим значениям:

плотность - $220^{\pm 10}$ кг/м³, коэффициент теплопроводности - $0,088^{\pm 0,003}$ Вт/(м·К),
водопоглощение - $5^{\pm 0,2\%}$, максимальный диаметр пор - $0,2^{\pm 0,09}$ мм, предел
прочности при сжатии - $2,2^{\pm 0,2}$ МПа.

ГЛАВА 5. ОПЫТ ВНЕДРЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ РАЗРАБОТАННОГО ПЕНОМАТЕРИАЛА

5.1. Современное состояние отечественного и международного рынка пеностекла и его применение

В настоящее время основными производителями пеностекла в мире являются США, Япония, Беларусь и Китай. Отечественная пеностекольная промышленность находится в зачаточном состоянии и на сегодняшний день в России не существует крупного производства. Поэтому на рынке представлены в основном иностранные компании.

Современные теплоизоляционные пеносиликаты по своему составу, физико-механическим свойствам и способу производства схожи с пеностеклом. Поэтому основные сферы использования данного материала также сродни пеностеклу.

В настоящее время применение пеностекла прежде всего связано со строительными теплоизоляционными нуждами. В первую очередь оно используется для утепления стен, крыш и полов жилых и офисных зданий, что напрямую зависит от уникальных свойств данного материала. Обладая значительной прочностью, пеностекло применяют для изоляции полов и стен зданий, а благодаря практически нулевому водопоглощению с его помощью (совместно со специальными влагоизоляционными материалами) монтируют кровельные конструкции любой сложности. Немаловажным фактом является отсутствие проблемы накопления в структуре материала конденсирующейся влаги (пеностекло не пропускает влагу внутрь), а также способность пеностекла хорошо переносить резкие перепады температур и влажности воздуха, зачастую связанные с температурами ниже нуля и замерзанием воды.

Герметичная замкнутость ячеек пеностекла не позволяет развиваться явлениям, которые связаны с появлением специфических запахов в помещениях пищевой промышленности и потенциальной возможности биологической

активности среды, образующейся в иных теплоизоляционных материалах. Также немаловажным фактором применения пеностекла в качестве теплоизоляционного материала в агрегатах и сооружениях пищевой промышленности являются устойчивость материала к воздействию грызунов и насекомых.

Использование пеностекольных блоков для промышленной теплозащиты дымовых труб является наиболее оптимальным инженерным решением подобной теплотехнической задачи. Основными достоинствами пеностекла в этом случае являются: широчайший температурный диапазон его эксплуатации, небольшая плотность (и как результат — вес конструкции) при высокой механической прочности, устойчивость к химическому воздействию продуктов горения углеводородного топлива (образуются соединения серы, разрушающие прочие теплоизоляционные материалы, за исключением пеностекла).

Время эксплуатации теплозащитного слоя дымовой трубы, обустроенной с использованием пеностекла, сопоставимо со сроком службы самой трубы. Фактически капитальный ремонт теплозащитного слоя и замена теплоизоляционного материала не требуется [79, 136].

В настоящий момент пеностекло практически безальтернативно служит основным материалом в атомной промышленности не только в России, но и в США, Японии и т.д. Оно применяется как в отношении теплозащиты агрегатов и комплекса механизмов самого реактора, паровых и силовых установок, так и при теплозащите сооружений и ограждающих конструкций непосредственно комплекса зданий АЭС. Основными факторами, которые принимаются в расчет при выборе пеностекла как теплозащитного материала для сооружения АЭС являются:

- полностью неорганический состав материала, что исключает образование паров и газов (в том числе и радиоактивных) при нагревании пеностекла до температур в сотни градусов Цельсия;

- долговечность пеностекла, а также неприхотливость в эксплуатации, когда даже критические режимы не приводят к полному разрушению материала и утратой им своих теплозащитных свойств;

- устойчивость к воздействию воды и перегретого водяного пара, отсутствие конденсации жидкости внутри материала за счет герметично закрытых ячеек пеностекла. Закрытопористая структура пеностекла исключает так называемый "фитильный эффект", присущий волокнистым неорганическим теплозащитным материалам, когда микропустоты между волокнами могут заполняться веществами, образующимися при эксплуатации АЭС.

Помимо всего прочего, пеностекло способно препятствовать проникновению радиации. При воздействии высоких температур оно плавится и переходит в жидкую фазу и "остекловывает" радиоактивную пыль и активно излучающие обломки других материалов и остатки ядерного оборудования, что уменьшает активность излучения и способствует более эффективной дезактивации пораженной радиацией зоны и ликвидации последствий аварии и выброса радиоактивных материалов.

Пеностекло как радиопоглощающий материал и применяется для защиты от электромагнитного излучения и для изготовления высокоэффективных поглотителей электромагнитных волн.

Блоки из пеностекла активно используются для теплозащиты механизмов и агрегатов, эксплуатируемых при низких и сверхнизких температурах. Благодаря этому оно нашло свое место в отраслях, связанных со сжиженными газами (аммиак, углеводороды и т.п.) [32, 131].

Поверхность пеностекла по своей структуре напоминает собой поверхность природной пемзы. Благодаря этому пеностекло является мягким абразивным материалом, использование которого позволяет эффективно удалять грязь и ржавчину с металлических поверхностей. Это свойство пеностекла активно используется вагоноремонтными и строительными предприятиями при подготовке железных и стальных поверхностей к повторной покраске.

Разработанный в ходе исследовательской работы теплоизоляционный пеностекольный материал выгодно отличается от существующих аналогов по следующим позициям:

- основным сырьем при получении пеноматериала выступил бытовой тарный зеленый стеклянный бой, что снизило затраты энергии, которые были бы связаны со специальной варкой стекла, которая имеет место при производстве так называемого «классического» пеностекла;

- применение отсевов железоксидной руды металлургического производства позволило уменьшить потребность в стеклوبة, снизить температуру получения пеноматериала до 850°C, а также себестоимость конечного продукта;

- разработанный состав и температурный режим получения блочного материала, который обладает набором высоких теплофизических свойств, способствуют увеличению сфер его применения;

- полученный пеноматериал представляет собой на 100% неорганический теплоизоляционный материал, что делает его в значительно большей мере экологически безопасным для здоровья людей и окружающей среды нежели многие существующие аналоги пеностекла, которые изготавливаются с использованием различных органических добавок;

- технологическая схема получения довольно проста и не требует создания нового оборудования, все технологические операции осуществимы на имеющихся в продаже агрегатах и установках.

Исходя из всего выше перечисленного, использование разработанного теплоизоляционного материала является крайне перспективным. А если еще учесть, что существующий российский рынок теплоизоляционных неорганических ячеистых материалов представлен в основном только отечественным керамзитом и пеностеклом иностранных предприятий, то создание крупномасштабного производства нового пеноматериала приобретает еще более актуальный характер.

В ходе работы была разработана технологическая схема производства пеноматериала (рисунок 5.1), которая представляет собой упрощенный вариант схемы получения «классического» пеностекла за счет вывода предварительной специальной варки стекла.

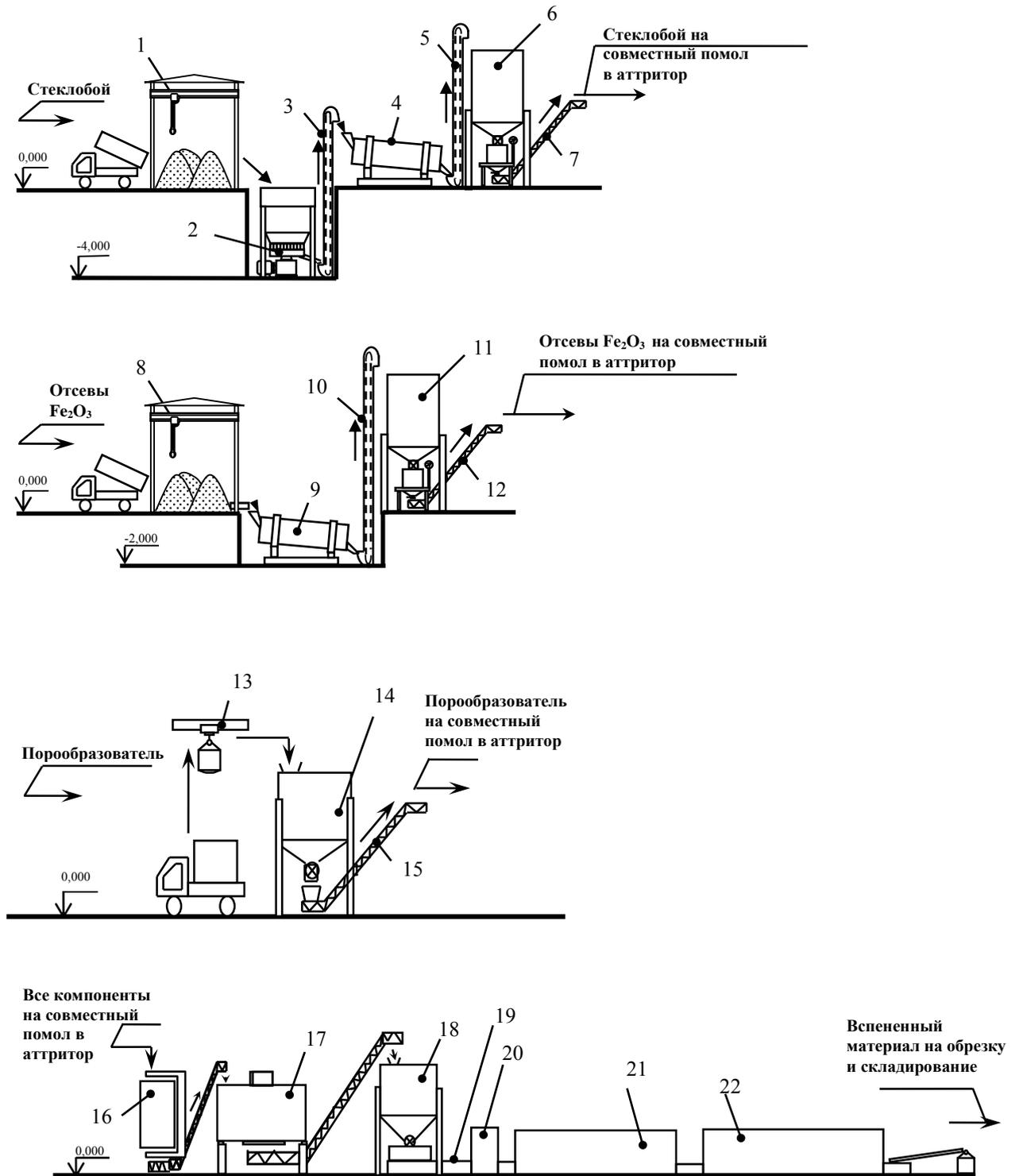


Рисунок 5.1 - Технологическая схема производства пеноматериала на основе тарного стекла и отсевов железоксидной руды

Согласно технологической схеме производства (рисунок 5.1) стеклобой поступает на завод автомобильным или ж/д транспортом и складировается в отсек для хранения стеклобоя 1 на складе сырьевых материалов. Оттуда стеклянный бой

подается в бегуны 2, где происходит его предварительный помол до размера зерен 0,3-0,6 мм. Далее элеватором 3 измельченный стеклобой поступает в сушильный барабан 4, после чего элеватором 5 - в бункер запаса стеклобоя 6, а затем по ленточному транспортёру 7 - на весовую линию 16.

Отсевы железоксидной руды металлургического производства поставляются уже в виде порошка на склад сырьевых материалов автомобильным транспортом и сгружаются в отсек для хранения 8. Далее отходы подвергаются сушке в сушильном барабане 9 и с помощью элеватора 10 транспортируются в бункер запаса 11. Откуда при помощи ленточного транспортера 12 он поступает на весовую линию 16.

Порообразователь (графит) приходит уже в готовом виде и с помощью пневмотранспортной установки 13 подается в бункер запаса 14. Откуда при помощи ленточного транспортера 15 он поступает на весовую линию 16.

После весовой линии 16, где происходит взвешивание ингредиентов согласно рецептуре, все компоненты поступают в аттритор 17 для окончательного помола (до удельной поверхности 5000-5200 г/см²), увлажнения и гомогенизации. Готовая смесь поступает в бункер запаса 18, после чего происходит отвешивание необходимого количества шихты на весах 19. Далее происходит закладка материала в формы и его прессование в прессе 20. В печи 21 происходит вспенивание пеноматериала при заданном температурном режиме, а в лере 22 осуществляется его отжиг. Отожженные блоки далее поступают на обрезку, упаковку и складирование.

Предложенная технологическая схема производства позволяет получать материал с любым необходимым набором теплофизических свойств. Это достигается тем, что возможно изменять в широких пределах, параметры и режимы работы оборудования, а также состав шихты, не вводя при этом дополнительное оборудование, что и было подтверждено в ходе исследования.

На основании анализа рынка строительных теплоизоляционных материалов и проведенного исследования к производству был рекомендован состав исходной смеси ([ЗС]=100 м.ч., [графит]=1,0 м.ч., [отсевы железоксидной руды]=3,5 м.ч.,

[грегерол]=0,35 м.ч.), который позволяет получать пеноматериал со следующими свойствами: кажущаяся плотность - $220^{\pm 10}$ кг/м³, коэффициент теплопроводности - $0,088^{\pm 0,003}$ Вт/(м·К), водопоглощение - $5^{\pm 0,2\%}$, максимальный диаметр пор - $0,2^{\pm 0,09}$ мм. Причем значение водопоглощения со временем будет оставаться таким же, так как материал не накапливает влагу в своем объеме. Полученный пеносиликат не горит и не воспламеняется (даже в приточном кислороде), огнестоек (размягчение материала наступает только при температурах выше 500°C, плавление - выше 1300°C), не выделяет газов и паров при нагревании, образует эффективную преграду огню.

Исходя из полученных свойств, разработанный пеноматериал может широко применяться в строительстве как при теплоизоляции стен жилых, коммерческих и социальных строительных объектов, а также теплоизоляции систем коммуникаций водо- и теплоснабжения, дымоходов, так и в других сферах деятельности. Экологическая и санитарная безопасность пеноматериала позволяют осуществлять утепление ограждающих конструкций не только для помещений, в которых необходима повышенная чистота воздуха (здания образовательного и медицинского назначения, спортивные сооружения, музеи, высокотехнологичные производства и т.п.), но и для зданий со специальными санитарно-гигиеническими требованиями (пищевая и фармакологическая промышленность, бани и сауны, бассейны, кафе, рестораны, столовые и т.п.).

5.2. Опыт внедрения результатов исследований в производство неорганических теплоизоляционных материалов

В настоящее время существует множество различных теплоизоляционных материалов, как на неорганической, так и на органической основе, сравнительная характеристика которых представлена в таблице 5.1.

Таблица 5.1 - Сравнительные характеристики теплоизоляционных материалов

Характеристика	Керамзитоблок	Пенополистирол	Плиты из минеральной ваты	Газобетон и пенобетон	Пеностекло
Плотность, кг/м ³	400-1800	20-150	50-125	300-1000	100-600
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,15-0,45	0,04-0,06	0,06-0,07	0,13-0,47	0,03-0,10
Прочность на сжатие, кг/см ²	50-150	0,05-1,0	-	8-50	5-75
Водопоглощение, %	8-30	0,4	1-5	15-40	0-5
Паропроницаемость, мг/(м·ч·Па)	0,2-0,4	0,05	0,38-0,60	0,23-,025	0,02
Стабильность размеров	отличная	дает усадку	удовлетворительная	отличная	отличная
Сопротивление непродолжительному воздействию тепла, °С	800	100	250	450	750
Верхний температурный предел эксплуатации, °С	550	80	200	400	500
Стабильность при эксплуатации (разрушение от времени)	В сухом состоянии время эксплуатации неограничено	Через 10-15 лет наблюдается охрупчивание и разрушение материала	Через 5-10 лет наблюдается охрупчивание и разрушение материала	В сухом состоянии время эксплуатации неограничено	Время эксплуатации неограничено
Экологическая безопасность материала	Экологически безопасен	При эксплуатации (особенно при повышенной влажности и температуре) имеет место выделение токсичных компонентов	При эксплуатации имеет место выделение опасных пылевых и газовых компонентов	Экологически безопасен	Экологически безопасен
Технологичность применения	Сочетается с любыми цементными растворами, пилится, отлично штукатурится	Крепится гвоздями или полимерными мастиками	Крепится гвоздями, требует жесткого каркаса	Пилится, клеится полимерными и неорганическими мастиками, плохо штукатурится	Сочетается с любыми цементными растворами, пилится, клеится штукатурится

Сравнительные показатели технологических параметров получения разработанного пеноматериала и выпускаемого промышленностью аналога представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 - Технологические параметры получения разработанного пеноматериала на основе боя тарного стекла и промышленного пеностекла

№ п/п	Параметр	Значение	
		Разработанный пеноматериал	Промышленный аналог (пеностекло)
1.	Содержание специально сваренного стекла в шихте, %	0	99
2.	Удельная поверхность шихты, см ² /г	5000	
3.	Продолжительность нагрева до температуры вспенивания, мин	100	150
4.	Вспенивание, мин	30	60÷180
5.	Температура вспенивания, °С	850	870
6.	Отжиг, час	10	12÷15
7.	Удельный расход форм, кг/м ³	0	30÷50

В таблице 5.3 представлены сравнительные технические характеристики разработанного пеноматериала и выпускаемого промышленностью пеностекла. В качестве базового аналога было выбрано пеностекло ОАО «Гомельстекло».

Таблица 5.3 - Технические характеристики разработанного пеноматериала и выпускаемого промышленностью пеностекла

№ п/п	Параметр	Значение	
		Разработанный пеноматериал	Промышленный аналог (пеностекло)
1.	Плотность, кг/м ³	220 ^{±10}	190-240
2.	Коэффициент теплопроводности (при +20°С), Вт/(м·К)	0,088 ^{±0,003}	0,07 – 0,10
3.	Предел прочности при сжатии, МПа	2,2 ^{±0,2}	0,7 – 1,2
4.	Водопоглощение, %	5 ^{±0,2}	0-5
5	Максимальный диаметр пор, мм	0,2 ^{±0,09}	0,2-0,6
6.	Температура начала деформации, °С	550	540
7.	Температура применения, °С	от -200° до +500°	

Разработанные составы и технологические параметры получения неорганического пеноматериала были внедрены в учебный процесс на кафедре «Химические технологии» ВлГУ, а также приняты ООО НПО «ТИС» (г. Владимир) для продвижения на производство и рынок строительных теплоизоляционных материалов в рамках договора о научно-техническом сотрудничестве по профилю «Рациональное использование сырьевых и энергетических ресурсов», что подтверждено актами внедрения (см. приложения).

5.3. Технико-экономические показатели разработанных материалов

Экономическая эффективность от производства теплоизоляционного материала по разработанной технологии определяется по формуле [81, 126]:

$$\mathcal{E} = \Delta C_i \cdot A,$$

где \mathcal{E} – экономическая эффективность новой продукции, руб;

ΔC_i – разница в себестоимости производства 1 м³ промышленного пеностекла и разработанного пеноматериала, руб/м³;

A – объем производства, м³/год.

Разницу себестоимостей в данном случае можно рассчитать по следующей формуле:

$$\Delta C_i = \Delta C_{\text{Ш}} + \Delta \text{ЭР},$$

где $\Delta C_{\text{Ш}}$ – разница стоимости шихты для производства 1 м³ пеноматериала и пеностекла, руб/м³; $\Delta \text{ЭР}$ – разница себестоимости за счёт снижения энергорасходов при снижении температуры вспенивания, руб/ м³.

В таблице 5.4 приведен расчет стоимости 1000 кг шихты для получения пеноматериала.

Таблица 5.4 - Расчет стоимости 1000 кг шихты для получения пеноматериала

Исходные сырьевые материалы	Количество, кг	Цена, руб/ кг	Стоимость, руб
Стеклобой зеленого тарного стекла	940,291	3,00	2820,87
Отсевы железоксидной руды, ОМК Сталь г. Выкса	47,015	0,15	7,05
Газообразователь	9,403	52,00	488,95
Гретерол-П	3,291	150,00	493,65
Итого	1000	-	3810,53

По литературным данным принимаем стоимость шихты для производства промышленного пеностекла 4500 руб/т.

$$\Delta C_{\text{Ш}}' = 4200 - 3810,53 = 689,47 \text{ руб/т.}$$

Разница себестоимости за счёт снижения энергорасходов $\Delta \text{ЭР}'$ обеспечивается более низкой, чем у пеностекла температурой вспенивания пеноматериала. Тогда $\Delta \text{ЭР}'$ можно рассчитать по следующей формуле:

$$\Delta \text{ЭР}' = (t_{\text{пс}} - t_{\text{ас}}) \cdot c \cdot V \cdot C_{\text{эп}} \cdot 1000,$$

где $t_{\text{пс}}$ – температура вспенивания промышленного пеностекла, °С;

$t_{\text{ас}}$ – температура вспенивания пеноматериала, °С;

c – средняя теплоёмкость шихты, кДж/(кг·К);

V – секундная производительность печи вспенивания, кг/с;

$C_{\text{эп}}$ – цена энергоресурсов, руб/кВт·ч.

$$\Delta \text{ЭР}' = (870 - 850) \cdot 0,7 \cdot 0,317 \cdot 3,99 \cdot 1000 = 17707,62 \text{ руб/т}$$

Тогда разница в себестоимость 1 т готового продукта составит:

$$\Delta C_i' = \Delta C_{\text{Ш}}' + \Delta \text{ЭР}' = 689,47 + 17707,62 = 18397,09 \text{ руб/т.}$$

Получаем, что разница в себестоимости для производства 1 м^3 промышленного пеностекла и разработанного пеносиликата на боя зеленого тарного стекла с применением отходов металлургического производства при кажущейся плотности 220 кг/м^3 ($\gamma = 0,22 \text{ т/м}^3$) составит:

$$\Delta C_i = \Delta C_i' \cdot \gamma = 18397,09 \cdot 0,22 = 4047,36 \text{ руб/м}^3.$$

Экономический эффект от выпуска пеносиликата при объеме производства $100\,000 \text{ м}^3/\text{год}$ составит:

$$\text{Э} = 4047,36 \cdot 100000 = 404\,736 \text{ тыс.руб/год.}$$

Сравнительные результаты произведенных расчетов технико-экономических показателей базового и нового варианта представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 - Техничко-экономические показатели базового и нового вариантов

Показатели	Ед. измер.	Варианты	
		Базовый	Новый
Вид продукции		Пеностекло	Пеноматериал
Характеристика продукции:			
Плотность	кг/м ³	190-240	220 ^{±10}
Коэффициент теплопроводности	Вт/(м·К)	0,06 – 0,10	0,088 ^{±0,003}
Предел прочности при сжатии	МПа	0,7 – 1,2	1,5 ^{±0,2}

Продолжение таблицы 5.5

Показатели	Ед. измер.	Варианты	
		Базовый	Новый
Водопоглощение	%	0-5	$5^{\pm 0,2}$
Максимальный диаметр пор	мм	0,2-0,6	$0,2^{\pm 0,09}$
Температура начала деформации	°С	540	550
Объем производства	м ³ /год	100000	
Годовой экономический эффект	млн.руб/год	-	404,736

Как видно из представленных расчетов, производство пеносиликата в качестве аналога пеностекла, позволит получить годовой экономический эффект, в размере 404,736 миллиона рублей. Поэтому новый материал будет конкурентоспособен на современном рынке теплоизоляционных неорганических материалов в России и во Владимирской области в частности. Это достигается благодаря более низкой себестоимости, а также высокими тепло-физическими и эксплуатационными характеристиками готового продукта, по сравнению с обычным пеностеклом. Поэтому также можно говорить о целесообразности дальнейших исследований в этой области.

5.4. Выводы

Таким образом, основываясь на анализе современного рынка и сфер применения пеностекла, можно сделать вывод, что создание новых производств в России является перспективным при условии усовершенствования составов и технологии получения.

Разработана технологическая схема производства теплоизоляционного материала на основе тарного стеклобоя и отсевов железоксидной руды металлургического производства с нужным набором теплофизических свойств без специальной варки стекла.

Проведена сравнительная характеристика технико-экономических показателей базового и нового варианта и выявлено, что производство пеносиликата в качестве аналога пеностекла, позволит получить годовой экономический эффект, в размере 404,736 миллиона рублей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенной работы можно сделать следующие основные выводы:

1. Разработаны технологический режим и составы шихты для получения теплоизоляционного материала на основе тарного стекла и отсевов железоксидной руды с требуемым набором характеристик: плотностью $220^{\pm 10}$ кг/м³, коэффициентом теплопроводности $0,088^{\pm 0,003}$ Вт/(м·К), водопоглощением $5^{\pm 0,20}\%$, прочностью при сжатии $2,2^{\pm 0,2}$ МПа.

2. Изучены механизмы влияния добавок алюмотермического шлака, аэросила, отсевов железоксидной руды и температурного режима вспенивания на плотность, коэффициент теплопроводности, прочности при сжатии и водопоглощение.

3. Установлено, что введение в состав шихты алюмотермического шлака позволяет получать теплоизоляционно-конструкционный материал с плотностью 250-550 кг/м³, коэффициентом теплопроводности 0,10-0,19 Вт/(м·К), прочностью при сжатии 1,5-4,3 МПа и водопоглощением до 4%.

4. На основании исследований по введению аэросила возможно получение теплоизоляционного материала с плотностью 175-290 кг/м³, коэффициентом теплопроводности 0,076-0,112 Вт/(м·К), прочностью при сжатии 0,5-2,5 МПа и водопоглощением до 8%.

5. При разработке технологии производства теплоизоляционного материала на основе тарного стекла и отсевов железоксидной руды с требуемым набором характеристик был применен активный эксперимент при варьировании температурно-композиционных параметров системы. Получены уравнения регрессии «состав - свойства» позволяющие рассчитать состав шихты и режим ее переработки для получения материала с заданными свойствами.

6. По итогам математического моделирования для получения теплоизоляционного материала с требуемым набором характеристик к применению рекомендованы композиция [тарный стеклобой] = 100 м.ч.,

[графит]=1,0 м.ч., [отсев железоксидной руды]=3,5 м.ч. и температурный режим получения $T_{всп}=850^{\circ}\text{C}$, $\tau_{всп}=30$ мин.

7. Опыт внедрения результатов исследований и экономические предпосылки развития производства строительных материалов при использовании зеленого стеклобоя и металлургических отходов открывают перспективу высокоэффективного внедрения разработанного материала в стройиндустрию, обеспечивают экологическую безопасность производства и потребления. Определена экономическая эффективность внедрения рекомендованного состава и температурного режима получения пеносиликата. При применении разработанного материала реализуются энерго- и ресурсосберегающие технологии.

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПАВ - поверхностно-активное вещество;

ЗС - зеленый стеклобой;

РЭМ - растрово-электронный микроскоп;

[ЗС] - концентрация зеленого стеклобоя в шихте, масс.ч.;

[графит] - концентрация графита в шихте, масс.ч.;

[гретерол] - концентрация гретерола в шихте, масс.ч.;

[шлак] - концентрация алюмотермического шлака в шихте, масс.ч.;

[азросил] - концентрация азросила в шихте, масс.ч.;

[отсев Fe_2O_3] - концентрация отсевов железоксидной руды металлургического производства в шихте, масс.ч.;

ρ - плотность, кг/м³;

d_{max} - максимальный диаметр пор, мм;

λ - коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К);

$\sigma_{\text{сж}}$ - предел прочности при сжатии, МПа;

$W^{\text{вп}}$ - водопоглощение, %;

масс.ч. - массовая часть.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов [Текст] / Е.Г.Аввакумов. - Новосибирск: Наука, 1979. -252 с.
2. Адлер, Ю.П. Введение в планирование эксперимента [Текст] / Ю.П. Адлер. - М.: Металлургия, 1969. - 159 с.
3. Айлер, Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов [Текст] / Р. К. Айлер; пер. с англ. А. Н. Бойковой и др., под ред. Н. А. Торопова. - М. : Госстройиздат, 1959. - 288 с. : ил.
4. Акулич, С.С. О характере температурной кривой вспенивания пеностекла [Текст] / С.С. Акулич, Б.К. Демидович, Б.И. Петров // Стекло и керамика. - 1976.- № 5.- С. 14-16. (о пользе брикетирования)
5. Аппен, А.А. Химия стекла [Текст] / А.А. Аппен. - М.: Химия, 1979. -352 с.
6. Артамонова, М.В. Химическая технология стекла и ситаллов [Текст] / М.В. Артамонова, М.С. Асланова, И.М. Бужинский и др. М.: Стройиздат, 1983.- 432 с.
7. Ахназарова, С.Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии [Текст] / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. - М.: Высшая школа, 1978. - 319 с.
8. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов [Текст] / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мchedлов-Петросян. - 4-е изд., перераб. и доп. - М.: Стройиздат, 1986. - 408 с., ил.
9. Баженов, Ю.М. Применение промышленных отходов в производстве строительных материалов [Текст] / Ю.М. Баженов, П.Ф. Шубенкин, Л.И. Дворкин. – М.: Стройиздат, 1986. - 54 с.
10. Баженов, Ю.М. Технология производства строительных материалов [Текст] / Ю.М. Баженов, А.Г. Комар, Л.М. Сулименко.- 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Высш.шк., 1990. - 446 с.
11. Безбородов, М.А. Диаграммы стеклообразных систем [Текст] / М.А. Безбородов, Н.М. Бобкова, С.М. Бреховских и др.; Под ред. Безбородова М.А. – Минск: Изд. Белор. Политех. Универ., 1959. - 315 с.

12. Безбородов, М.А. Синтез и строение силикатных стекол (Основы стекловедения) [Текст] / М.А. Безбородов. – Минск: Наука и техника, 1968. - 452 с.
13. Безбородов, М.А. Химическая устойчивость силикатных стекол [Текст] / М.А. Безбородов. - Минск: Наука и техника, 1972. - 302 с.
14. Белан, В.И. Современные теплоизоляционные материалы на стройках России [Текст] / В.И. Белан, А.А. Быков, И.В. Белан, В.К. Кинебас // Строительные материалы. Наука.- 2005.- № 5.- С. 18-19.
15. Белоусов, Ю.Л. Устойчивость пеностекла на контакте с цементным раствором [Текст] / Ю.Л. Белоусов, С.В. Алексеев // Строительные материалы.- 1999.-№ 7-8.- С. 45-47.
16. Бирюков, В.В. Практическое руководство по применению методов планирования эксперимента для поиска оптимальных условий в многофакторных процессах [Текст] / В.В. Бирюков. - Рига: Зинтыс, 1969. – 225 с.
17. Бобров, Ю.Л. Теплоизоляционные материалы и конструкции: Учебник для средних профессионально-технических учебных заведений [Текст] / Ю.Л. Бобров, Е.Г. Овчаренко, Б.М. Шойхет, Е.Ю. Петухова. - М.: ИНФА-М, 2003. - 268 с.
18. Боженков, П.И. Комплексное использование минерального сырья и экология [Текст] / Учебн. пос. - М.: Изд-во АСВ, 1994. - 264 с.
19. Болдырев, В.В. Инфракрасные спектры минералов [Текст] / В.В. Болдырев. - М.: Недра, 1976. -198 с.
20. Будников, П.П. Реакции в смесях твердых веществ [Текст] / П.П. Будников, А.М. Гинстлинг. -М.: Издательство литературы по строительству, 1965. - 476 с.
21. Буров, Ю.С. Технология строительных материалов и изделий [Текст] / Ю.С. Буров. - М.: Высшая школа, 1972. - 464 с.
22. Бутт, Л.М. Технология стекла [Текст] / Л.М. Бутт, В.В. Полляк. -М.: Стройиздат, 1976. - 368 с.

23. Вернигорова, В.Н. Современные химические методы исследования свойств строительных материалов. Учеб. пособие [Текст] / В.Н. Вернигорова, Н.И. Макридин, Ю.А. Соколова. - М.: Из-во. АСВ, 2003. - 240 с.
24. Вознесенский, В.А. Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях [Текст] / В.А. Вознесенский. - М.: Статистика, 1974.- 192 с.
25. Вознесенский, В.А. Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях [Текст] / В.А. Вознесенский. -2-е изд., перераб. и доп. -М.: Финансы и статистика, 1981. - 263 с.
26. Вознесенский, В.А. Статистические решения в технологических задачах [Текст] / В.А. Вознесенский. - Кишинев: Изд-во "Картя молдовеняскэ", 1969. - 232 с.
27. Волгина, Ю.М. Теплотехническое оборудование стекольных заводов [Текст] / Ю.М. Волгина. - М.: Машиностроение, 1984. - 368 с.
28. Волженский, А.В. Применение зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов [Текст] / А.В. Волженский, И.А. Иванов, Б.Н. Виноградов. -М.: Стройиздат, 1984. - 255 с.
29. Воробьев, Х.С. Легкие пористые заполнители на основе шлаков и зол [Текст] / Х.С. Воробьев // Строительные материалы. - 1987. № 9. - С. 16-17.
30. Воробьев, Х.С. Состояние и перспективы использования вторичных продуктов и отходов промышленности в производстве строительных материалов [Текст] / Х.С. Воробьев // Строительные материалы. - 1985. №10. С. 6-8.
31. Воробьев, Х.С. Теплотехнологические процессы и аппараты силикатных производств [Текст] / Х.С. Воробьев, Д.Я. Мазуров, А.А. Соколов.- М.: Высш. шк., 1965.- 774 с.
32. Воронков, С.Т. Тепловая изоляция энергетических установок [Текст] / С.Т. Воронков, Д.З. Исэров. - М.: Высшая школа, 1982. - 215 с.
33. Ганенко, А.П. Оформление текстовых и графических материалов при подготовке дипломных проектов, курсовых и письменных экзаменационных

- работ (требования ЕСКД) [Текст] / А.П. Ганенко. - М.: ИРПО; Изд.центр «Академия», 2000. - 352 с.
34. Гаркави, М.С. Технологические параметры брикетирования шихты для получения пеностекла [Текст] / М.С. Гаркави, Н.С. Кулаева // Стекло и керамика.-2005.-С. 18-19.
35. Глуховский, В.Д. Основы технологии отделочных, тепло- и гидроизоляционных материалов [Текст] / В.Д. Глуховский, Р.Ф. Рунова, Л.А. Шейнич, А.Г. Гелевер. - Киев: Вища шк., 1986. - 303 с.
36. Горлов, Ю.П. Технология теплоизоляционных материалов [Текст] / Ю.П. Горлопов, А.П. Меркин, А.А. Устенко. - М.: Стройиздат, 1990. - 399 с.
37. Горлов, Ю.П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий [Текст] / Ю.П. Горлов. - М.: Высшая школа, 1989. - 384 с.
38. Горчаков, Г.И. Специальные строительные материалы для теплоэнергетического строительства [Текст] / Г.И. Горчаков. - М.: Стройиздат, 1972. - 304 с.
39. Горчаков, Г.И. Строительные материалы [Текст] / Г.И. Горчаков, Ю.М. Баженов. - М.: Стройиздат, 1986. - 668 с.
40. Горшков, В.С. Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы: структура и свойства: справ. пособие [Текст] / В. С. Горшков, В. Г. Савельев, А. В. Абакумов. - М. : Стройиздат, 1995. - 576 с.
41. Горяйнов, К.Э. Технология теплоизоляционных материалов и изделий [Текст] / К.Э. Горяйнов. - М.: Стройиздат, 1982. - 376 с.
42. Горяйнов, К.Э. Технология минеральных теплоизоляционных материалов и легких бетонов [Текст] / К.Э. Горяйнов, К.Н. Дубенецкий, С.Г. Васильков.- М.: Стройиздат, 1976. - 536 с.
43. ГОСТ 7076-99 Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме. - М.:Изд. стандартов, 2003. - 23 с.
44. ГОСТ 8295-73. Графит смазочный. Технические условия

45. ГОСТ 16381-92. Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Классификация и общие технические требования. - М.:Изд. стандартов, 1992. - 4 с.
46. ГОСТ 17177-94. Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Методы испытаний. - М.:Изд. стандартов, 1994. - 40 с.
47. ГОСТ Р 52022-2003 Тара стеклянная для пищевой и парфюмерно-косметической продукции. - М.:Изд. стандартов, 2003. - 6 с.
48. ГОСТ Р 52233-2004. Тара стеклянная. Стеклобой. Общие технические условия. - М.:Изд. стандартов, 2004. - 8 с.
49. Гулоян, Ю.А. Технология стекла и стеклоизделий: учебник для средних специальных учебных заведений, систем профессионально-технического и производственного обучения [Текст] / Ю.А. Гулоян. - Владимир: Транзит-Икс, 2003.- 480 с.
50. Дамдинова Д.Р. Технологические приемы получения пеностекла с регулируемой поровой структурой / Д.Р. Дамдинова, П.К. Хардаев, С.А. Цыренов и др. // Строительные материалы.- 2007.- № 3. - С. 80-82.
51. Демидович, Б.К. Пеностекло [Текст] / Б.К. Демидович. - Минск: Наука и техника, 1975. - 248 с.
52. Демидович, Б.К. Пеностекло - технология и применение [Текст] / Б.К. Демидович, Н.П. Садченко // Пром. строит. материалов. Сер. Стекольная промышленность. - М.: ВНИИЭСМ, 1990. - Вып.9. - 45 с.
53. Демидович, Б.К. Производство и применение пеностекла [Текст] / Б.К. Демидович. - Минск: Наука и техника, 1972. - 304 с.
54. Дуденков, С.В. Сбор, переработка и направления использования отходов стекла [Текст] / С.В. Дуденков., В.Ф. Кроткова, Е.С. Гендлина, Д.К. Портной // Обзорная информация. Серия: Рацион, использ. материальных ресурсов. - М.: ЦНИИТЭИМС, 1978. - 47 с.
55. Дудеров, И.Г. Общая технология силикатов [Текст] / И.Г. Дудеров, Г.М. Матвеев, В.Б. Суханова. - М.: Стройиздат, 1987. - 560 с.

56. Жуков, А.В. Материалы и изделия на основе вспученного перлита [Текст] / Под общ. ред. А.В. Жукова. - М.: Стройиздат, 1972. - 159 с.
57. Зейдель, А.Н. Элементарные оценки ошибок измерения [Текст] / А.Н. Зейдель. - М.: Наука, 1967. - 99 с.
58. Зияев, А.С. Влияние механической активации на реакционную способность фарфоровых масс [Текст] / А.С. Зияев, Ш.М. Миркамилов, А.М. Эминов // Стекло и керамика. -1990.- № 12. - С. 15-16.
59. Зубанов, В.А. Механическое оборудование стекольных и ситалловых заводов: Учебник для техникумов промышленности строительных материалов [Текст] / В.А. Зубанов, Е.А. Чугунов, Н.А. Юдин // 2-е изд. перераб. и доп. - М.: Машиностроение, 1984. - 368 с.
60. Каменецкий, С.П. Перлиты. Технология, свойства, применение [Текст] / С.П. Каменецкий. - М.: Госстройиздат, 1963. - 280 с.
61. Кетова, Г.Б. Проблема вторичного использования стеклобоя и пути ее решения [Текст] / Г.Б. Кетова, А.И. Пузанов, И.С. Пузанов, А.С. Россомагина // Промышленная экология на рубеже веков: Сборник научных статей / Межотраслевой научно-исследовательский институт экологии топливно-энергетического комплекса. - Пермь, 2001. - С. 247-253.
62. Кисляк, З.Н. Зарубежный опыт сбора и использования вторичного (покупного) стеклобоя [Текст] / З.Н. Кисляк, Д.Л. Орлов, Е.М. Орлова // Пром-сть строит. материалов. Сер. 9. Стекольная промышленность. Экспресс-информация.- 1983. - Вып. 7. - С. 25-28.
63. Китайгородский, И.И. Пеностекло [Текст] / И.И. Китайгородский, Т.Н. Кешишян. -М.: Промстройиздат, 1953.- 132 с.
64. Китайгородский, И.И. Технология стекла [Текст] / Под ред. И.И. Китайгородского. - М.: Стройиздат, 1967. - 564 с.
65. Китайцев, В.А. Технология теплоизоляционных материалов [Текст]. - М.: Издательство литературы по строительству, 1970. - 384 с.

66. Кишмерер, И.С. Теплоизоляция в промышленности и строительстве (перевод с немецкого) [Текст] / И.С. Кишмерер / Под редакцией и с предисловием Л.Ф. Янкелева. - М.: Госстройиздат, 1965. - 379 с.
67. Краснощеков, Е.А. Задачник по теплопередаче [Текст] / Е.А. Краснощеков, А.С. Сукомел // Изд. 2-е перераб. и доп. - М.: "Энергия", 1969. - 264 с.
68. Кривицкий, М.Я. Ячеистые бетоны [Текст] / М.Я. Кривицкий, Н.И. Левин, В.В. Макаричев. - М.: Стройиздат, 1972. - 131 с.
69. Крук, Т.К. Планирование эксперимента [Текст] / Т.К. Крук и др. - М.: Наука, 1966. - 87 с.
70. Крупа, А.А. Физико-химические основы получения пористых материалов из вулканических стекол. [Текст] / А.А. Крупа. - Киев: "Вища школа", 1978. - 136 с.
71. Кузнецов, Г. Ф. Тепловая изоляция [Текст] / Г.Ф. Кузнецов, В.И. Бельский, В.П. Горбачев и др. Под ред. Г.Ф. Кузнецова. - 4-е изд., доп. и перераб. - М. : Стройиздат, 1985. - 421 с.
72. Куколев, Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов [Текст] / Г.В. Куколек. -М.: Стройиздат, 1966. - 463 с.
73. Кутолин, В.А. Комплексное использование отвальных хвостов и шламов горнообогатительных комбинатов для производства нового теплоизоляционного материала типа пеностекло [Текст] / В.А. Кутолин, В.А. Широких // Ресурсовоспроизводящие малоотходные природоохранные технологии освоения недр. - М.: РУДН, 2002. - С. 148-150.
74. Левченко, П.В. Расчет печей и сушил силикатной промышленности [Текст] / Л.В. Левченка. -М.: Изд-во "Высшая школа", 1968. - 364 с.
75. Либау, Ф. Структурная химия силикатов [Текст] / Ф. Либау. - М.: Мир, 1988. - 412 с.
76. Лифанов, И.И. Метрология, средства и методы контроля качества в строительстве [Текст] / И.И. Лифанов, А.Г. Шестюков. - М.: Стройиздат, 1979. - 180 с.

77. Лотов, В.А. Кинетика процесса формирования пористой структуры пеностекла [Текст] / В.А. Лотов, Е.В. Кривенкова // Стекло и керамика. - 2002. - № 3. - С. 14-17.
78. Лотов, В.А. Перспективные теплоизоляционные материалы с жесткой структурой [Текст] // Строительные материалы.- 2004.- № 11. - С. 8-9.
79. Мазурин, О.В. Расчет вязкости стекол: Учеб. пособие [Текст] / О.В. Мазурин, Г.П. Николина, М.Л. Петровская. - Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1988. - 48 с.
80. Майзель, И.Л. Технология теплоизоляционных материалов: учебник для обучения рабочих на производстве [Текст] / И.Л. Майзель, В.Г. Сандлер. - М.: Высш. школа, 1988. - 239 с. - ISBN 5060013537.
81. Матвеев, М.А. Расчеты по химии и технологии стекла [Текст] / М.А. Матвеев, Г.М. Матвеев, Б.Н. Френкель. - М.: Стройиздат, 1972. - 239 с.
82. Матюхин, А.Н. Теплоизоляционные и гидроизоляционные работы: учеб. пособие [Текст] / А.Н. Матюхин, Г.Т. Щепкина, В.А. Неелов. - М.: Высшая школа, 1991. - 287 с.
83. Мелконян, Р.К. Аморфные горные породы и стекловарение [Текст] / Р.К. Мелконян. - М.: Изд-во НИИ- Природа, 2002. - 262 с.
84. Меньшова, В.Н. Экономика химической промышленности [Текст] / В.Н. Меньшова, И.Л. Тобелко. - М.: Химия, 1982. - 303 с.
85. Нагибин, Г.Е. Перспективы использования промышленных отходов в производстве изделий из пеностекла [Текст] / Г.Е. Нагибин, В.И. Кирко, М.М. Колосова, О.А. Резинкина, А.А. Мазалова, О.В. Помилуйков. Научно-исследовательский физико-технический институт КГУ. - 2001. - 120 с.
86. Налимов, В.В. Логические основания планирования эксперимента [Текст] / В.В. Налимов, Т.И. Голикова. - М.: Metallургия, 1976. - 112 с.
87. Налимов, В.В. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов [Текст] / В.В. Налимов, Н.А. Чернова. - М.: Наука, 1965. - 341 с.

88. Онацкий, С.П. Производство керамзита [Текст] / С.П. Онацкий. - М.: Стройиздат, 1987. - 331 с.
89. Орлов, Д.Л. Пеностекло – эффективный фигурный теплоизоляционный материал [Текст] / С.П. Орлов // Стекло мира. - 1999. № 4. - С. 66–68.
90. Павликов, В.Н. Влияние фазовых превращений на спекание порошков шлакового стекла [Текст] / В.Н. Павликов, В.Г. Стратьев // Стекло и керамика. - 1984. №10. - С. 13-15.
91. Павлов, В.Ф. Способ вовлечения в производство строительных материалов промышленных отходов [Текст] / В.Ф. Павлов // Строительные материалы. - 2003. - № 8. - С. 28-30.
92. Павлушкин, Н.М. Стекло [Текст] / Под ред.. М.Н Павлушкина // Справочник. - М.: Стройиздат, 1973. - 487 с.
93. Павлушкин, Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов: Учебник для вузов [Текст] / Под ред. Н.М. Павлушкина. - М.: Стройиздат, 1983. - 432 с., ил. I
94. Пат. № 2114797 Российская Федерация, МПК⁶ С 03С 11/00. Способ получения пористых стекломатериалов из металлургических шлаков [Текст] / В.Ф. Павлов, С.Г. Баякин, В.Ф. Шабанов; патентообладатель Павлов В.Ф., Баякин С.Г., Шабанов В.Ф. - № 96104012/03; заявл. 28.02.1996; опубл. 10.07.1998. - 5 с.
95. Пат. № 2132306 Российская Федерация, МПК⁷ С 03С 11/00. Способ получения пористых стекломатериалов из мартеновских шлаков [Текст] / В.Ф. Павлов; патентообладатель Павлов В.Ф. - № 98113904/03; заявл. 20.07.1998; опубл. 27.06.1999. - 4 с.
96. Пат. 2146234 Российская Федерация, МПК⁷ С 03С 11/00. Способ получения пористых стекломатериалов из нефелиновых шламов [Текст] / В.Ф. Павлов, А.М. Погодаев, А.В. Прошкин, В.И. Моисеенко, А.Ф. Симурин, В.Ф. Шабанов; патентообладатель Павлов В.Ф. - № 97115688/03; заявл. 23.09.1997; опубл. 10.03.2000. - 5 с.

97. Пат. 2164898 Российская Федерация, МПК⁷ С 03С 11/00. Состав для получения пеностекла [Текст] / Д.Р. Дамдинова, А.Д. Цыремпилов, К.К. Константинова; заявитель и патентообладатель Восточно-Сибирский государственный технологический университет. - № 99109233/03; заявл. 19.04.1999; опубл. 10.04.2001. - 7 с.
98. Пат. № 2192397 Российская Федерация, МПК⁷ С 03С 11/00, С 04 В 5/06. Способ получения пористых стекломатериалов из шлаков [Текст] / В.Ф. Шабанов, В.Ф. Павлов, И.В. Павлов, Н.А. Павлова. Опубл. 10.11.2002. - 5 с.
99. Пат. № 2246457 Российская Федерация, МПК⁷ С 03 С 11/00. Шихта для получения пеностекляного облицовочного материала [Текст] / В.Т. Калинин, В.Н. Макаров, О.В. Суворова, Д.В. Макаров, Н.М. Кулькова; патентообладатель Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН. - № 2003118339/03; заявл. 17.06.2003; опубл. 20.02.2005, Бюл. №5. - 7 с.
100. Пат. 2255057 Российская Федерация, МПК⁷ С 03С 11/00, С 03 В 19/08. Способ получения сырьевой смеси для производства пеностекла [Текст] / В.З. Леонидов, М.П. Дудко, А.А. Зиновьев; патентообладатели Леонидов В.З., Дудко М.П., Зиновьев А.А.. - № 2003133693/03; заявл. 20.11.2003; опубл. 27.06.2005., Бюл. № 18. - 7 с.
101. Пат. 2255058 Российская Федерация, МПК⁷ С 03С 11/00, С 03 В 19/08. . Способ получения шихты для производства пеностекла [Текст] / В.З. Леонидов, М.П. Дудко, А.А. Зиновьев; патентообладатели Леонидов В.З., Дудко М.П., Зиновьев А.А.. - № 2003133694/03; заявл. 20.11.2003; опубл. 27.06.2005., Бюл. № 18. - 6 с.
102. Пат. 2255059 Российская Федерация, МПК⁷ С 03С 11/00, С 03 В 19/08. . Способ получения пеностекла [Текст] / В.З. Леонидов, М.П. Дудко, А.А. Зиновьев; патентообладатели Леонидов В.З., Дудко М.П., Зиновьев А.А.. - № 2003133695/03; заявл. 20.11.2003; опубл. 27.06.2005., Бюл. № 18. - 7 с.
103. Пат. 2255060 Российская Федерация, МПК⁷ С 03С 11/00, С 03 В 19/08. . Способ получения пеностекла [Текст] / В.З. Леонидов, М.П. Дудко, А.А.

- Зиновьев; патентообладатели Леонидов В.З., Дудко М.П., Зиновьев А.А. - № 2003134604/03; заявл. 01.12.2003; опубл. 27.06.2005., Бюл. № 18. - 7 с.
104. Пат. 2291125 Российская Федерация, МПК⁷ С 03С 11/00. Шихта для получения пеностекла [Текст] / Е.В. Баранов, Т.И. Шелковникова, А.М. Гавриленков, И.Н. Матющенко, А.А. Желтухина, Е.Ю. Никулина; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Воронежский государственный архитектурно-строительный университет. - № 2004138531/03; заявл. 28.12.2004; опубл. 10.01.2007, Бюл. № 1. - 4 с.
105. Пат. 2326841 Российская Федерация, МПК⁷ С 03С 11/00. Способ получения гранулята для производства пеностекла и пеностеклокристаллических материалов [Текст] / А.Н. Абияка, В.И. Верещагин, О.В. Казьмина; заявитель и патентообладатель ООО «Сибирский силикатный центр», ГОУ ВПО Томский политехнический университет. - № 2006108607/03; заявл. 20.03.2006; опубл. 20.06.2008, Бюл. № 17. - 4 с.
106. Пат. 2357933 Российская Федерация, МПК С 03С 11/00. Шихта для получения пеностекла [Текст] / А.А. Архипов, В.А. Лотов, В.В. Власов. - № 2007118340/03; заявл. 16.05.2007; опубл. 27.11.2008, Бюл. № 16. - 10 с.
107. Пат. 2368574 Российская Федерация, МПК С 03С 11/00. Сырьевая смесь для изготовления пеносиликата [Текст] / О.И. Лобов, А.А. Эпп, В.И. Иваненко, А.А. Филаретов - № 2008136712/12; заявл. 15.09.08; опубл. 27.09.2009, Бюл. № 27. - 8 с.: ил.
108. Пат. № 2374191 Российская Федерация, МПК С 03С 11/00. Способ изготовления пеностеклокерамики [Текст] / А.С. Апкарьян, Е.П. Абакумов, В.Г. Христюков; патентообладатели Апкарьян А.С., Христюков В.Г. - № 2006145164/03; заявл. 18.12.2006; опубл. 27.11.2009, Бюл. № 33. - 10 с.
109. Пат. № 2405743 Российская Федерация, МПК С 03С 11/00. Сырьевая смесь для получения пеносиликатного материала и способ изготовления пеносиликатного материала (варианты) [Текст] / Л.К. Казанцева, Г.И. Овчаренко; патентообладатель Институт геологии и минералогии им. В.С.

- Соболева Сибирского отделения РАН (ИГМСО РАН). - № 2009135366/03; заявл. 22.09.2009; опубл. 10.12.2010, Бюл. № 34. - 11 с.
110. Пат. 2411200 Российская Федерация, МПК⁷ С 03 С 11/00, С 03 В 19/08. Сырьевая смесь для изготовления пеностекла [Текст] / Щепочкина Ю.А.; заявитель и патентообладатель Щепочкина Ю.А. - № 2009133710/03; заявл. 8.09.2009; опубл. 10.02.2011, Бюл. № 4. - 4 с.
111. Пат. 2424997 Российская Федерация, МПК С03С 11/00. Способ получения гранулированного пеносиликата PENOSTЕК [Текст] / В.В. Егоров, С.Б. Родин, С.С. Родин; патентообладатель ЗАО "СТИКЛОПОРАС" (LT). - № 2009133384/03; заявл. 07.09.2009; опубл. 27.07.2011, Бюл. № 21. - 10 с.
112. Пат. 2427545 Российская Федерация, МПК С03С 11/00. Сырьевая смесь для изготовления пеностекла [Текст] / Ю.А. Щепочкина; патентообладатель Щепочкина Ю.А. - № 2010103822/03; заявл. 04.02.2010; опубл. 27.08.2011, Бюл. № 24. - 3 с.
113. Пат. 2430040 Российская Федерация, МПК С03С 11/00. Сырьевая смесь для изготовления ячеистого стекла [Текст] / Ю.А. Щепочкина; патентообладатель Щепочкина Ю.А. - № 2010117892/03; заявл. 04.05.2010; опубл. 27.09.2011, Бюл. № 27. - 3 с.
114. Пат. 2459769 Российская Федерация, МПК С03В 19/08, С03С 11/00. Способ производства пеностекла [Текст] / М.П. Зайцев, В.И. Лоскутов; патентообладатели Зайцев М.П., Лоскутов В.И. - № 2010139445/03; заявл. 24.09.2010; опубл. 27.03.2012, Бюл. № 9. - 9 с. (стекло + тальк)
115. Пат. 2470879 Российская Федерация, МПК С03С 11/00. Пеностекло на основе шлака ТЭС [Текст] / В.А. Смолий, Е.А. Яценко, А.С. Косарев; патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт)". - № 2011117712/03; заявл. 03.05.2011; опубл. 27.12.2012, Бюл. № 36. - 6 с. (шлак ТЭС 60-70, бура 10-20, графит 1-5, стеклобой 5-25)

116. Пат. 2478586 Российская Федерация, МПК С03С 11/00, С03В 19/08. Способ получения теплоизоляционного материала и шихта для его изготовления [Текст] / В.А. Лотов, В.А. Кутугин; патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет". - № 2011128253/03; заявл. 07.07.2011; опубл. 10.04.2013, Бюл. № 10. - 6 с.
117. Пащенко, А.А. Физическая химия силикатов [Текст] / Под ред. А.А. Пащенко. - М.: Высш. шк., 1986. - 285с.
118. Полинковская, А.И. Вспученный перлит - заполнитель легких бетонов [Текст] / А.И. Полинковская, Н.И. Сергеев, Чернова О.А.. - М.: Издательство литературы по строительству, 1971. - 104 с.
119. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник [Текст] / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин // Под ред. А.А. Потехина и А.И. Ефимова. - СПб.: Химия, 1994. - 432с.
120. Ребиндер, П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Избранные труды [Текст] / П.А. Ребиндер. - М.: АН СССР, 1966. - 381 с.
121. Ребиндер, П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные труды [Текст] / П.А. Ребиндер. - М.: Наука, 1979. - 384 с.
122. Роговой, М.И. Гранулированное пеностекло из отходов стекольного боя [Текст] / М.И. Роговой, Л.И. Волочиенко // Реф. инф., серия П / Использование отходов, попутных продуктов в производстве строительных материалов. - М.: ВНИИЭСМ, 1980. №2. - С. 9-11.
123. Роговой, М.И. Технология искусственных пористых заполнителей и керамики [Текст] / М.И. Роговой. - М.: Стройиздат, 1974. - 315 с.
124. Румянцев, Б.М. Получение теплоизоляционных материалов на основе стеклобоя [Текст] / Б.М. Румянцев, Е.И. Зайцева // Изв. вузов. Строительство. - 2002. №. 8. - С. 24-27.

125. Саакян, Э.Р. Многофункциональные ячеистые стекла из вулканических стекловатых пород [Текст] / Э.Р. Саакян // Стекло и керамика. - 1991. №1. - С.5-6.
126. Сандитов, Д.С. Физические свойства неупорядоченных структур [Текст] / Д.С. Сандитов, Г.М. Бартенев. - М.:Наука, 1982. - 258 с.
127. Саркисов, П.Д. Направленная кристаллизация стекла - основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов [Текст] / П.Д. Саркисов. - М.: Изд. РХТУ им. Менделеева, 1997. - 218 с.
128. Семин, М.А. Разработка новых составов шлакоситаллов [Текст] / М.А. Семин, П.Д. Саркисов, М.Ф. Галустян, В.Ю. Гойхман // Стекло и керамика. -1989. №8. - С. 14-15.
129. Сивориновский, Б.Г. Экономика капитальных вложений [Текст] / Б.Г. Сивориновский. - М.: Химия, 1986. - 562 с.
130. Славянский, В.Т. Взаимодействие стекла с газообразователями при вспенивании [Текст] / В.Т. Славянский, Л.В. Александрова // Стекло и керамика. -1966. - №11. - С. 8-11.
131. Спиридонов, Ю.А. Проблемы получения пеностекла [Текст] / Ю.А. Спиридонов, Л.А. Орлова // Стекло и керамика. -2003. №10.- С. 10-11.
132. Сухарев, М.Ф. Производство теплоизоляционных материалов [Текст]. - М.: Высш. шк., 1981. - 304 с.
133. Тарбеев, В.В. Производство стекла [Текст] / В.В. Тарбеев, Д.Н. Шепелев, А.И. Бутняков, Т.Г. Цепелева. - Н.Новгород.: ФГУИПП Нижполиграф, 2002. - 224 с.
134. Текунов, Ю.Н. Теплоизоляция промышленного оборудования и трубопроводов [Текст] / Ю.Н. Текунов, Э.И. Блох, А.С. Пушкарский, В.В. Растяпин, Н.Н. Богданова. - М.: Стройиздат, 1985. - 160 с.
135. Торопов, Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В. и др. Диаграммы состояния силикатных систем [Текст] / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин и др. // Справочник. Вып. 3. Тройные силикатные системы. - Л: Наука, 1972. - 448 с.

136. Умняков, П.Н. Теплоизоляция ограждающих конструкций жилых и общественных зданий [Текст] / П.Н. Умняков. - М.: Стройиздат, 1978. - 160 с.
137. Факторович, Л.М. Тепловая изоляция. Справочное руководство [Текст] / Л.М. Факторович. - Л.: Недра, 1966. - 456 с.
138. Франценюк, Л.И. Синтез шлакоситаллов [Текст] / Л.И. Франценюк, И.В. Блинцова, А.Е. Середкин //Стекло и керамика. - 1996. №12 - С.8-13.
139. Хижняков, С.В. Практические расчеты тепловой изоляции (для промышленного оборудования и трубопроводов) [Текст] / С.В. Хижняков. - М.: Энергия, 1976. - 204 с.
140. Хикс, Ч. Основные принципы планирования эксперимента [Текст] / Ч. Хикс. - М.: Мир, 1967. - 406 с.
141. Ходаков, Г.С. Тонкое измельчение строительных материалов [Текст] / Г.С. Ходаков. - М.: Стройиздат, 1972. - 307 с.
142. Ходаков, Г.С. Физика измельчения [Текст] / Г.С. Ходаков. - М.: Наука, 1972. - 307 с.
143. Христофоров, А.И. Разработка технологии получения нового ячеистого теплоизоляционного материала. Текст. / А.И. Христофоров, Д. И. Шаркаев, И.А. Христофорова // Огнеупоры и техническая керамика. - 2006. №10. - С. 30-32.
144. Шарагов, В.А. Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами [Текст] / В.А. Шарагов. - Кишинев: Штиинца, 1988. - 130 с.
145. Шилл, Ф. Пеностекло [Текст] / Ф. Шилл. - М.: Стройиздат, 1965. - 308 с.
146. Щукина, Е.Г. Комплексное использование минерального сырья и отходов промышленности при производстве строительных материалов [Текст] / Е.Г. Щукина, Р.Р. Бепле, Н.В. Архинчеева // Учебное пособие для студентов специальности 290600 «Производство строительных материалов, изделий и конструкций». -Улан Удэ: Восточно-Сибирский государственный технологический университет, 2004. - 109 с.

147. Элинзон, М.П. Производство искусственных пористых заполнителей [Текст] / М.П. Элинзон. - М.: Стройиздат, 1974. - 250 с.

Приложение 1

ЛИСТ ССЫЛОЧНЫХ НОРМАТИВНЫХ ДОКУМЕНТОВ

1. ГОСТ 16381-92 Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Классификация и общие технические требования.
2. ГОСТ 17177-94 Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Методы испытаний.
3. ГОСТ Р 52233–2004 Тара стеклянная. Стеклобой. Общие технические условия.
4. ГОСТ Р 52022-2003 Тара стеклянная для пищевой и парфюмерно-косметической продукции.
5. ГОСТ 8295-73. Графит смазочный. Технические условия
6. ГОСТ 7076-99 Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме.

**Фотографии образцов пеностекла на основе техногенных отходов зеленого
стекла в соответствующих точках плана эксперимента**

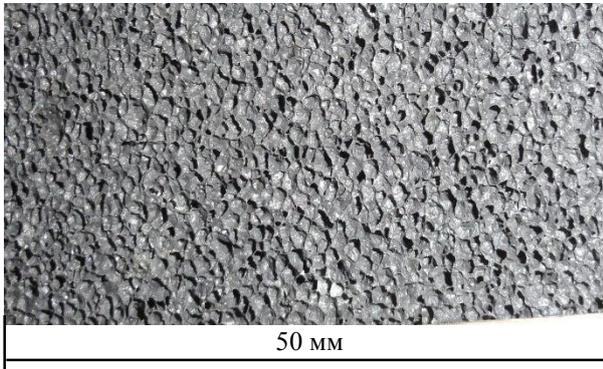


Фото первого образца ($\lambda = 0,071$ Вт/(мК); $\rho = 160$ кг/м³; $W^n = 25$ %; $d_{\max} = 1,3$ мм)

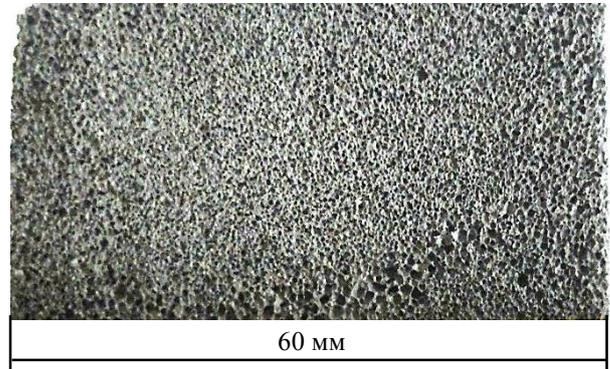


Фото второго образца ($\lambda = 0,086$ Вт/(мК); $\rho = 215$ кг/м³; $W^n = 26$ %; $d_{\max} = 0,4$ мм)

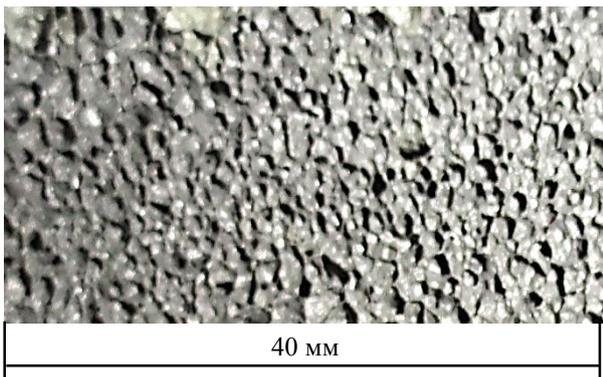


Фото третьего образца ($\lambda = 0,064$ Вт/(мК); $\rho = 138$ кг/м³; $W^n = 43$ %; $d_{\max} = 1,8$ мм)

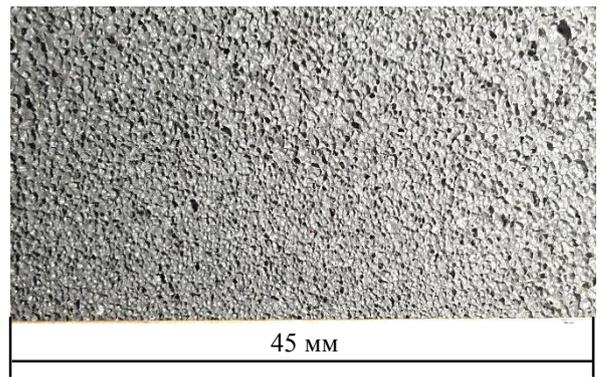


Фото четвертого образца ($\lambda = 0,091$ Вт/(мК); $\rho = 231$ кг/м³; $W^n = 10$ %; $d_{\max} = 0,7$ мм)

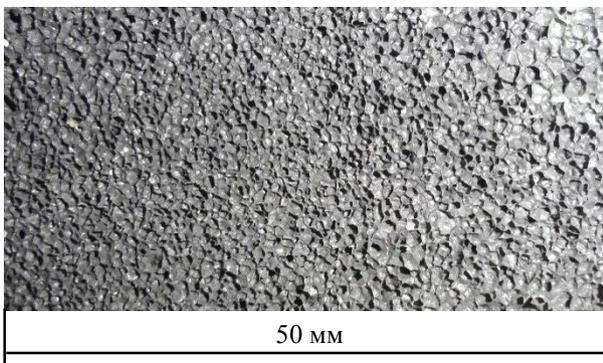


Фото пятого образца ($\lambda = 0,067$ Вт/(мК); $\rho = 148$ кг/м³; $W^n = 18$ %; $d_{\max} = 1,2$ мм)



Фото шестого образца ($\lambda = 0,079$ Вт/(мК); $\rho = 190$ кг/м³; $W^n = 9$ %; $d_{\max} = 0,3$ мм)



40 мм

Фото седьмого образца ($\lambda = 0,065$ Вт/(мК); $\rho = 139$ кг/м³; $W^H = 43$ %; $d_{\max} = 2,0$ мм)



25 мм

Фото восьмого образца ($\lambda = 0,091$ Вт/(мК); $\rho = 233$ кг/м³; $W^H = 13,5$ %; $d_{\max} = 0,2$ мм)



45 мм

Фото девятого образца ($\lambda = 0,058$ Вт/(мК); $\rho = 114$ кг/м³; $W^H = 60$ %; $d_{\max} = 2,2$ мм)



65 мм

Фото десятого образца ($\lambda = 0,074$ Вт/(мК); $\rho = 173$ кг/м³; $W^H = 25$ %; $d_{\max} = 1,3$ мм)



55 мм

Фото одиннадцатого образца ($\lambda = 0,058$ Вт/(мК); $\rho = 115$ кг/м³; $W^H = 15$ %; $d_{\max} = 1,1$ мм)



35 мм

Фото двенадцатого образца ($\lambda = 0,102$ Вт/(мК); $\rho = 272$ кг/м³; $W^H = 10$ %; $d_{\max} = 0,1$ мм)

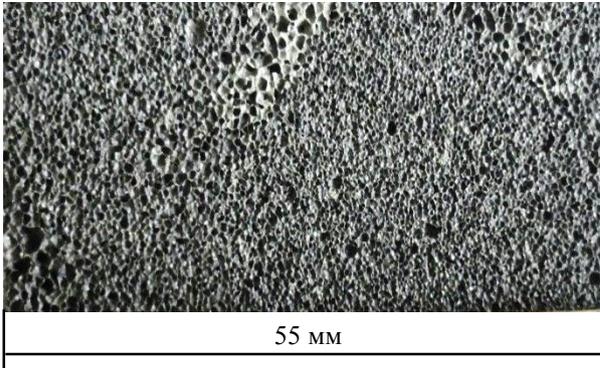


Фото тринадцатого образца ($\lambda = 0,075$ Вт/(м·К);
 $\rho = 176$ кг/м³; $W^u = 17$ %; $d_{\max} = 1,0$ мм)

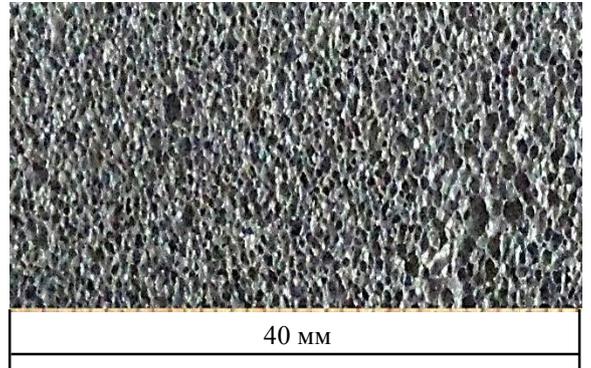


Фото четырнадцатого образца ($\lambda = 0,086$
 Вт/(м·К); $\rho = 210$ кг/м³; $W^u = 20$ %; $d_{\max} = 0,8$ мм)

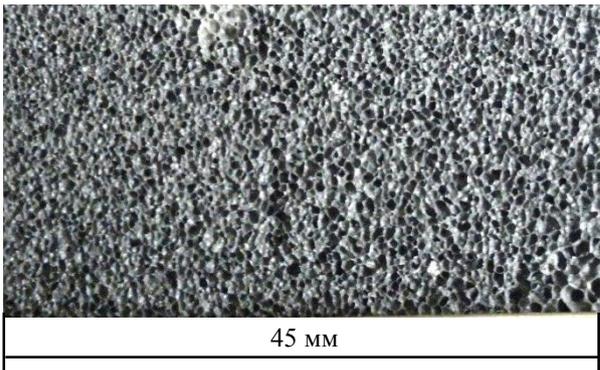


Фото пятнадцатого образца ($\lambda = 0,081$ Вт/(м·К);
 $\rho = 196$ кг/м³; $W^u = 17$ %; $d_{\max} = 0,8$ мм)

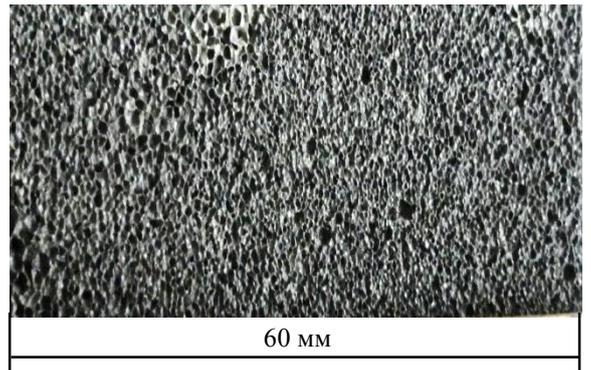


Фото шестнадцатого образца ($\lambda = 0,080$
 Вт/(м·К); $\rho = 193$ кг/м³; $W^u = 18,5$ %; $d_{\max} = 0,7$ мм)

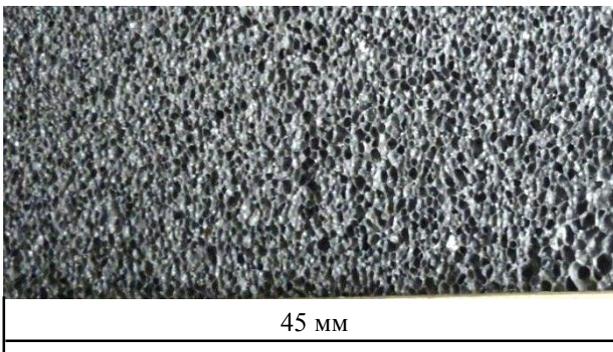


Фото семнадцатого образца ($\lambda = 0,080$ Вт/(м·К);
 $\rho = 194$ кг/м³; $W^u = 16,5$ %; $d_{\max} = 0,8$ мм)

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Владимирский государственный университет имени Александра
Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»
(ВлГУ)

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по научной работе
Д.т.н., профессор
В.Н. Ланцов
2013 г.



АКТ
о внедрении результатов
научно-исследовательской работы

Результаты кандидатской диссертационной работы аспиранта Канаева А.Ю., выполненной под руководством д.т.н., профессора Христофоровой И.А., использованы в лекционных курсах и при составлении методических указаний для выполнения лабораторных работ по дисциплинам "История химических технологий", "Технология пористых материалов", "Введение в химию и технологию силикатов", "Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов" для подготовки бакалавров, специалистов и магистров по направлениям 240100 "Химическая технология" и 241000 "Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии".

Начальник УМУ,
к.т.н., доцент

Зав. кафедрой ХТ,
д.т.н., профессор



И.П. Шеин

Ю.Т. Панов



ООО НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ
«ТЕХНОЛОГИИ. ИНФОРМАЦИЯ. СЕРВИС»

600021, Россия, г. Владимир, ул. Стрелецкая, 47.
E-mail: vakostin@mail.ru тел. 8 (920) 929-01-80

«УТВЕРЖДАЮ»



Генеральный директор

ООО НПО «ТИС»

В.А. Костин

10 2013 г.

АКТ
о внедрении результатов
научно-исследовательской работы

Результаты кандидатской диссертационной работы аспиранта Канаева А.Ю., выполненной под руководством д.т.н., профессора Христофоровой И.А., в рамках договора о научно-техническом сотрудничестве по профилю «Рациональное использование сырьевых и энергетических ресурсов» приняты ООО НПО "ТИС" (г. Владимир) для продвижения в производство и рынок строительных теплоизоляционных материалов разработанных составов шихты на основе зеленого тарного стеклобоя и металлургических отходов для получения модифицированного пеноматериала с плотностью менее 250 кг/м³.

Коммерческий директор  А.Н. Саввин



**РОССИЙСКАЯ
АКАДЕМИЯ
ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ**

ДИПЛОМ

Канаев А.Ю. , Гордеев К.И.

ФГБОУ ВПО "Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича
Столетовых" (ВлГУ)

НАГРАЖДАЕТСЯ

ЗА ЛУЧШУЮ СТУДЕНЧЕСКУЮ НАУЧНУЮ РАБОТУ

*ПЕНОСТЕКЛО НА ОСНОВЕ ТАРНОГО СТЕКЛОБОЯ И ПРОМЫШЛЕННЫХ
ОТХОДОВ*

ПРЕДСТАВЛЕННУЮ НА
VI Международную студенческую электронную
научную конференцию
«Студенческий научный форум 2014»

<http://www.scienceforum.ru/2014/>



ПРЕЗИДЕНТ РАЕ



М.Ю. Ледванов