

УДК 666.3-127.7

Микропоризованные керамические стеновые изделия на основе пыли газоочистки производства ферросплавов

Н.А. Лохова¹, Н.В. Боева¹, С.В. Либеровская¹

¹Братский государственный университет, ул. Макаренко 40, Братск, Россия. E-mail: boevanatalij@rambler.ru
Статья поступила 13.02.2012, принята 25.09.2012

Показана возможность применения пыли газоочистки производства ферросплавов (ПГПФ) и жидкого стекла в качестве основных компонентов сырьевой смеси для изготовления материала полусухого прессования, обладающего повышенной морозостойкостью. Применение данных отходов в качестве основного сырья для керамических масс позволит расширить сырьевую базу керамического производства, а также сократить расход топлива при обжиге. В работах Патраманской С.В. впервые показана эффективность получения рядовых стеновых материалов пониженной теплопроводности на основе ПГПФ и жидкого стекла. Однако морозостойкость таких изделий относительно невысока. Цель исследования: выявление особенностей пористой структуры материала полусухого прессования на основе ПГПФ и жидкого стекла и разработка способа повышения морозостойкости изделий. Состав ПГПФ служит предпосылкой использования для изготовления керамических материалов с развитой микропористостью. Присутствие органической составляющей подтверждается результатами химического анализа. Выявленные особенности позволяют использовать этот отход для изготовления микропоризованной стеновой керамики с улучшенными показателями теплопроводности. Для повышения морозостойкости материала необходимо направленное фазообразование в стенках пор. Перспективно использование техногенной кальцийсодержащей добавки полной технологической готовности – золы-уноса от сжигания бурых углей. Предварительные исследования, проведенные в Братском государственном университете показали, что дополнительное введение кальцийсодержащего компонента повышает прочность при сжатии и коэффициент конструктивного качества стенового материала.

Ключевые слова: микропоризованная керамика, микрокремнезем, жидкое стекло, высококальциевая зола.

Microporous ceramic walling products on the basis of gas purification dust of ferroalloy production

N.A. Likhova¹, N.V. Boeva¹, S.V. Liberovskaya¹

¹Bratsk State University, 40 Makarenko str., Bratsk, Russia. E-mail: boevanatalij@rambler.ru
The article received 13.02.2012, accepted 25.09.2012

The utilization possibility of gas purification dust of the ferroalloy production (GPDPF) and liquid glass as the main components of a raw material mixture to produce extra frost-resistant dry pressing material has been shown. These wastes application as the basic raw material for ceramic paste will enable to increase the raw materials base for ceramic production as well as reduce fuel consumption while burning. The researches by S.V. Patramanskaya for the first time demonstrated the effectiveness of obtaining the wall materials of lower thermal conductivity using the DGPF and liquid glass. However, the frost resistance of such products is relatively low. The objective of the research is to determine the porous structure characteristic features of the dry pressing material containing the DGPF and liquid glass and develop ways to improve the product frost resistance. The DGPF composition is a precondition for its employing in manufacturing ceramic materials with well-developed microporosity. The organic component presence is confirmed by the chemical analysis results. The ascertained features make it possible to use this waste for the manufacture of microporous walling ceramics with improved thermal conductivity. To increase frost resistance of the material, the directional phase formation in pore walls is required. The use of anthropogenic calcium-containing admixture, which is technologically ready, i.e. fly ash from brown coal burning, is considered to be prospective. The background research conducted at Bratsk State University has shown that additional introduction of calcium-containing component increases the compressive strength and constructive quality factor of the walling material.

Keywords: microporous ceramics, microsilica, liquid glass, high-lime ash.

Отсутствие кондиционного глинистого сырья в Иркутской области обуславливает необходимость поиска альтернативных сырьевых источников для изготовления стеновой керамики. При этом суровые климатические условия Сибири определяют потребность в стеновых изделиях с улучшенными показателями теплозащиты и морозостойкости.

Производство эффективной керамики (средняя плотность до 1200 кг/м³) возможно путем повышения пустотности изделий, введением выгорающих добавок или компонентов, обладающих внутренней пористостью либо приобретающих ее в процессе обжига.

В Иркутской области, перенасыщенной предприятиями металлургии, ежегодно образуется несколько десятков тысяч тонн дисперсных кремнеземсодержа-

щих пылей газоочисток ферросплавных производств. Наряду с аморфизированным диоксидом кремния такие отходы содержат дисперсные органические примеси.

Применение данных отходов в качестве основного сырья для керамических масс позволит расширить сырьевую базу керамического производства, а также сократить расход топлива при обжиге.

Таким образом, разработка составов и способов переработки техногенных масс на основе дисперсных отходов металлургии и теплоэнергетики для изготовления стеновой керамики весьма актуальна.

В работах С.В. Патраманской [1] впервые показана высокая эффективность получения рядовых стеновых материалов полусухого прессования пониженной теплопроводности на основе микрокремнезема (ПППФ) и

жидкого стекла. Однако морозостойкость таких изделий относительно невысока (25 циклов).

Цели исследования: выявление особенностей формирования пористой структуры материала полусухого прессования на основе ПППФ и жидкого стекла и разработка способа повышения морозостойкости изделий.

ПППФ – многотоннажный отход, образующийся на ОАО «Братский завод ферросплавов» («БЗФ»), является потенциальным сырьевым компонентом для изготовления строительных материалов. Ежегодное образование ПППФ на «БЗФ» – до 12 000 тонн, из них утилизируется около 700 тонн, оставшаяся часть направляется в шламонакопители.

Химический состав ПППФ и его вариативность по данным лаборатории «БЗФ» приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Усредненный химический состав ПППФ (мас. %)

Год	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Влага	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	ППП
2010	75,14	1,78	1,43	0,62	0,23	0,94	1,33	1,77	9,82
2011	70,63	1,76	1,09	0,54	0,37	1,15	3,25	2,44	11,39

Таблица 2

Коэффициенты вариации химического состава ПППФ (%)

Год	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Влага	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	ППП
2010	12,93	77,44	79,8	47,81	15,37	24,95	11,65	14,4	95,88
2011	8,19	48,2	26,82	29,56	27,03	30,04	47,09	19,57	113,8

Состав отхода, наряду с аморфизированным SiO₂ (70-75 %), включает относительно высокое количество RO и R₂O (4,6-8,3 %), положительно влияющих на спекание. Повышенное количество органических составляющих (9-11 %) служит предпосылкой использования ПППФ для изготовления керамических материалов с развитой микропористостью.

Результаты химического анализа подтверждаются данными дифференциального термического анализа (ДТА) средней пробы ПППФ. Присутствие органической составляющей проявляется экзотермическим эффектом при температуре 530 °С.

ПППФ – высокодисперсный отход, средний размер частиц 0,1-0,4 мкм (таблица 3).

Можно предположить, что в ПППФ с преобладающим размером частиц до 1,0 мкм графитизированные частицы органических примесей имеют близкий раз-

мер. Следовательно, при обжиге черепок обогащается порами размером до 1,0 мкм.

Это позволяет использовать отход для изготовления микропоризованной стеновой керамики с существенно меньшей средней плотностью, чем керамический материал на основе глинистого сырья (таблица 4).

Особенности формирования поровой структуры материала на основе ПППФ и жидкого стекла (в количестве 30 % от массы ПППФ), изученные с помощью ртутной порометрии, представлены в таблице 4. В качестве жидкости затворения используется натриевое жидкое стекло (ГОСТ 13078-81).

В соответствии с классификацией М.М. Дубинина, поры делятся на виды по размерам: микропоры (менее 0,001 мкм); переходные (0,001 – 0,1 мкм); макропоры (более 0,1 мкм).

Таблица 3

Гранулометрический состав ПППФ

Размер частиц, мкм	менее 0,1	0,1 – 0,2	0,2 – 0,4	0,4 – 1,0	1,0 – 10,0	10,0 – 50,0	50,0 – 100,0	более 100,0
Содержание по массе, %	8,5	34,5	30,0	8,0	2,5	1,0	5,0	11,0

Зависимость пористости материала на основе ПГПФ и жидкого стекла от температуры тепловой обработки

Температура, °C	Распределение пор по радиусам и их объем, (% / (см ³ /г))									Суммарный объем пор, %/(см ³ /г)	Средняя плотность, кг/м ³
	макропоры, мкм					переходные, мкм					
	150-100	100-50	50-10	10-1	1-0,1	0,1-0,04	0,04-0,02	0,02-0,01	0,01-0,0015		
100	–	–	–	7,19	4,25	39,54	36,93	–	12,09	100,0	1297
	–	–	–	0,022	0,013	0,121	0,113	–	0,037	0,306	
200	–	–	–	2,57	12,13	30,15	41,91	7,35	5,88	100,0	1315
	–	–	–	0,007	0,033	0,082	0,114	0,020	0,016	0,272	
300	–	–	–	2,45	11,89	28,67	41,26	10,14	5,59	100,0	1307
	–	–	–	0,007	0,034	0,082	0,118	0,029	0,016	0,286	
400	–	–	–	2,35	8,05	35,23	41,61	10,40	2,35	100,0	1279
	–	–	–	0,007	0,024	0,105	0,124	0,031	0,007	0,298	
500	–	–	1,22	5,47	8,21	22,49	51,67	–	10,94	100,0	1261
	–	–	0,004	0,018	0,027	0,074	0,17	–	0,036	0,329	
550	–	–	–	3,03	12,12	35,76	37,27	7,58	4,24	100,0	1278
	–	–	–	0,010	0,040	0,118	0,123	0,025	0,014	0,330	
600	–	–	–	2,81	15,31	19,38	52,81	7,19	2,50	100,0	1260
	–	–	–	0,009	0,049	0,062	0,169	0,023	0,008	0,320	
650	–	–	–	8,50	23,17	51,61	10,26	–	6,45	100,0	1249
	–	–	–	0,029	0,079	0,176	0,035	–	0,022	0,341	
700	–	–	4,33	7,43	32,82	48,61	–	4,95	1,86	100,0	1250
	–	–	0,014	0,024	0,106	0,157	–	0,016	0,006	0,323	
750	–	–	–	4,32	69,10	15,95	–	7,97	2,66	100,0	1317
	–	–	–	0,013	0,208	0,048	–	0,024	0,008	0,301	
800	–	–	–	3,77	79,56	8,49	–	4,72	3,46	100,0	1320
	–	–	–	0,012	0,253	0,027	–	0,015	0,011	0,318	
850	–	–	–	13,82	84,00	–	–	–	2,18	100,0	1335
	–	–	–	0,038	0,231	–	–	–	0,006	0,275	
950 (контрольный материал на основе анзебинского суглинка)	1,15	–	23,35	10,41	54,72	9,92	0,09	–	–	100,0	1900
	0,003	–	0,053	0,023	0,123	0,022	0,0002	–	–	0,224	

Согласно классификации пор, предложенной Н.А. Лоховой – Г.И. Бердовым [2], по степени влияния на морозостойкость поры можно разделить, в зависимости от размера, на четыре группы:

резервные (более 200 мкм);

опасные с диаметром более 10 мкм;

промежуточные с диаметром от 0,5 до 10 мкм, в которых частично может образовываться лед, но при этом остающаяся жидкой пленочная вода будет вызывать «релаксацию» напряжений, уменьшая возможные деформации стенок пор;

безопасные с диаметром 0,5 мкм и менее, в которых лед практически не может образовываться.

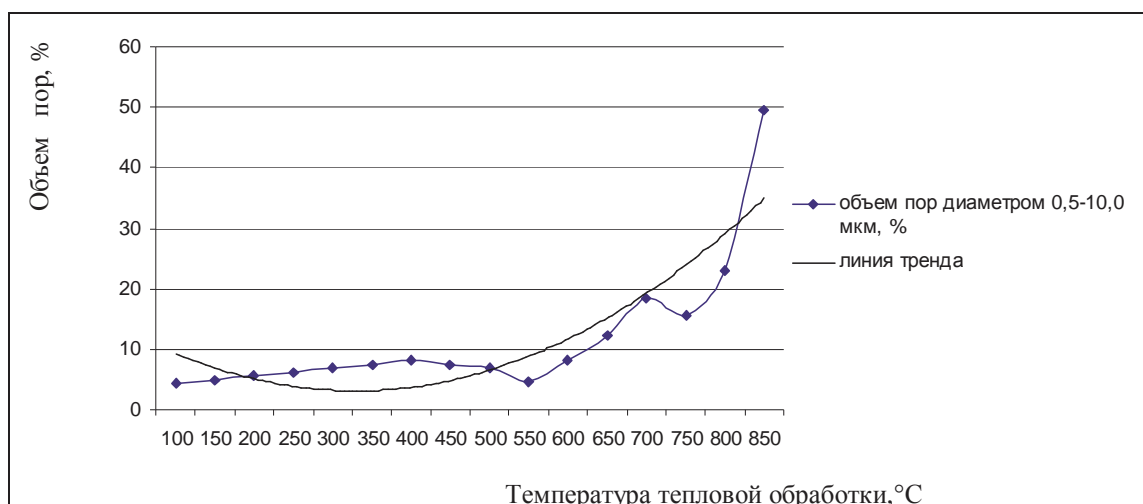


Рис. 1. Зависимость объема пор диаметром 0,5-10,0 мкм от температуры тепловой обработки материала на основе ПППФ и жидкого стекла.

На рис. 1 представлен график зависимости объема пор диаметром 0,5-10,0 мкм от температуры тепловой обработки материала в процессе обжига.

Результаты ртутной порометрии (таблица 4) показывают преобладание в исследуемом материале пор радиусом 0,1-1,0 мкм. Важно, что с повышением температуры до 850 °C существенно возрастает количество промежуточных пор (рис. 1). Таким образом, развитая микропористость черепка предопределяет не только снижение теплопроводности, но и повышение морозостойкости стеновых изделий.

Однако морозостойкость материалов на основе ПППФ и жидкого стекла, изготовленных известным способом [1] путем обжига при температуре 650-700 °C, относительно невелика (до 25 циклов), что позволяет изготавливать только рядовые изделия. Кроме того, эти изделия при повышении температуры обжига до 750-850 °C склонны к развитию трещинообразования вследствие избыточной кристаллитизации.

Для повышения морозостойкости материала и выпуска лицевого изделия необходимо направленное фазообразование в стенках пор. Перспективно использование техногенной кальцийсодержащей добавки полной технологической готовности – золы-унос от сжигания углей Ирша-Бородинского месторождения.

Химический состав золы-унос от сжигания бурых углей Ирша-Бородинского месторождения приведен в таблице 5.

Предварительные исследования, проведенные в Братском государственном университете, показали, что дополнительное введение кальцийсодержащего компонента (золы-унос) в количестве 7 % повышает прочность при сжатии и коэффициент конструктивного качества стенового материала [3].

Важно, что введение кальцийсодержащей добавки устраняет трещинообразование при повышенных температурах обжига (до 850 °C), т. е. в период формирования большей доли промежуточных пор, положительно влияющих на морозостойкость.

Таблица 5

Химический состав золы-унос Иркутской ТЭС-7 г. Братска (мас. %)

Год отбора пробы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	ППП
1996	46,6	10,4	9,9	27,3	3,9	0,2	0,3	1,3	0,1
1997	43,2	12,2	9,6	25,8	4,0	0,6	0,4	3,0	1,2
1998	50,5	8,8	8,4	27,5	1,7	0,1	0,6	1,5	0,9
2002	56,4	9,0	6,3	21,4	3,9	0,4	0,2	0,8	1,6
2004	46,8	12,9	7,9	25,8	5,0	0,5	0,5	0,1	0,5
Среднее значение	48,7	10,7	8,4	25,6	3,7	0,36	0,4	1,3	0,9
Коэффициент вариации	41,4	25,7	19,8	18,9	31,7	9,6	5,0	68,8	31,9

Таким образом, обогащение шихты кальцийсодержащей добавкой позволяет синтезировать долговечные кальцийсодержащие новообразования, обеспечить формирование благоприятной структуры микропоризованной керамической матрицы и повысить морозостойкость изделий.

Литература

1. Патраманская С.В., Макарова И.А., Лохова Н.А. Сырьевая смесь для изготовления стеновых материалов: пат. 2225853 Рос. Федерация. Бюл. № 8.

2. Лохова Н.А. Морозостойкие строительные керамические материалы и изделия на основе кремнеземистого сырья : моногр. Братск, 2009. 268 с.

3. Лохова Н.А., Макарова И.А., Патраманская С.В. Обжиговые материалы на основе микрокремнезема: моногр. Братск: БрГТУ, 2002. 163 с.

References

1. Patramanskaya S.V., Makarova I.A., Lohova N.A. Patent 2225853 Russian Federation IPC1 C04B 33/00, 35/14, 28/26. Raw mix for walling materials manufacturing . 2004, Byull. № 8.

2. Lohova N.A. Frost-resistant ceramic construction materials and products based on silica material: monogr. Bratsk, 2009. 268 s.

3. Lohova N.A., Makarova I.A., Patramanskaya S.V. Fired materials based on silica fume: monogr. Bratsk, 2002. 163 s.

УДК 681.5

Различие понятия энтропии в термодинамике и системном анализе

В.Е. Гозбенко¹, Л.Г. Евсевлева², М.С. Кирик²

¹Иркутский государственный университет путей сообщения, Чернышевского 15, Иркутск, Россия

²Ангарская государственная техническая академия, ул. Чайковского 60, Ангарск, Россия. E-mail: cpk@agta.ru

Статья поступила 23.03.2012, принята 24.09.2012

Показано, что применение методологии системного анализа к химическим системам позволяет построить эвристическую концепцию. Выводы из этой концепции не противоречат экспериментальным данным и известным законам природы. В качестве критерия членения объекта на части при многоступенчатом анализе химических систем предложен принцип энергетической дифференцировки, основанный на известной схеме иерархической организации природы. Формально принцип дифференцировки по энергии для химических систем можно записать в виде $E_{j+1} \gg E_j$. В работе дается определение связной информации как меры структурной сложности объекта. Структура объекта отображается подмножествами его частей и связей. Любая мера сложности есть функция, отображающая структуру объекта. Вводится форма для расчета связной структурной информации или сложности объекта. Вводится понятие передаваемой информации. Получение информации рассматривается как аналитическая процедура. При качественном анализе устанавливают типы униструктур и связей объекта. При количественном анализе определяют доли униструктур и связей различных типов. На этой основе даются общие соотношения для расчета энергетических и материальных затрат на передачу, получение и сохранение информации в сложных системах. Приведены примеры применения общих соотношений для различных объектов. Для определения потоков вещества и энергии, переносящих информацию, необходимо рассчитать парциальную материальную или парциальную энергетическую стоимость информации. Даны формулы для расчета этих величин. Показано, что передаваемая и связная информация не является функциями энергетических характеристик носителя информации. Это подчеркивает формальное сходство информации и термодинамической энтропии.

Ключевые слова: связная информация, типы униструктур, объект, связь, структуры, подсистемы, системы.

Difference of entropy notion in thermodynamics and in systems analysis

V.E. Gozbenko¹, L.G. Evsevleva², M.S. Kirik²

¹Irkutsk State University of Railway Engineering, 15, Chernyshevskogo str., Irkutsk, Russia

²Angarsk State Technical Academy, 60 Chaykovsky str., Angarsk, Russia. E-mail: cpk@agta.ru

The article received 23.03.2012, accepted 24.09.2012

It has been demonstrated that the application of the systems analysis methodology to chemical systems allows creating the heuristic conception. The ideas of this conception do not contradict the experimental data and the laws of nature. The authors of the article offer the principle of power differentiation based on the known scheme of the nature hierarchical organization as a criterion of an object partitioning in the process of the chemical systems multistage analysis. Formally, the energy differentiation principle for chemical systems can be represented as follows $E_{j+1} \gg E_j$. The coherent information is defined as a measure of the object structural complexity.