

## Стъклокерамични материали с използване на пепел от ТЕЦ – изследвания върху кинетиката на кристалонарастване

Янчо Христов, Богдан Богданов, Ирена Марковска, Димитър Георгиев

**Glassceramic materials using ash from thermal power station - studies on the kinetics of crystal growth:** The aim of the present work is obtaining of glass-ceramics using technical and waste materials – 0,25- 45% coal fly ash from thermal power station “Sliven”. The obtained glass-ceramic materials have a marble-like effect. By isothermal method the main characteristics of process of crystallization were determined.

**Key words:** Glass-ceramics, waste materialst, degree of the phase transformation, activation energy of crystal growth

### ВЪВЕДЕНИЕ

Производство настъклокерамични материали е ефективен метод за рециклиране и използване на различни видове промишлени отпадъци. Първите приложни резултати на този метод са в създаване настъклокерамични плочки от система  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , получени с използване на шлаки от металургичната промишленост, пепел от ТЕЦ и отпадъци от въгледобив и химическата промишленост /1,2/, известни като "Slagsital"/3/ и "Slagceram" /4/стъклокерамика.

Конвенционалният процес за получаване настъклокерамични материали се базира на продължителна изотермична задръжка за зародишообразуване и термообработка за кристалонарастване. Алтернативен метод е използван при получаването на мрамороподобнастъклокерамика "Neoraries" през 1970г./5/ базиращ се на спичане при вискозно течение настъклени фрити, със съпътстваща кристализация, известен още като "синтероване - кристализация" /6,7/. Използваното изходностъкло за получаване настъклокерамика е под формата на прах или гранули, което ограничава необходимостта от скъпи обработки за пречистване след витрификация, насочени към премахване на дефекти, като газови мехурчета. Тази особеност е от изключително значение при обработването на отпадъчни материали и превръщането им встъклокерамични материали /8,9/.

### ИЗЛОЖЕНИЕ

Целта на настоящото изследване е използването на пепел от ТЕЦ и технически суровини при синтеза настъклокерамични материали и определяне на важни физико-химични параметри на кристализационния процес – степен на фазова трансформация, параметър на Аврами и енергия на кристален растеж.

### ЕКСПЕРИМЕНТ

За синтезирането настъклокерамични материали са използвани пепел от ТЕЦ - технологичен отпадък на "Топлофикация – Сливен" ЕАД гр. Сливен и технически продукти с чистота над 98%. Оксидният състав на използваната пепел и изходнитестъкла е посочен в таблица 1.

В корундови тигли с вместимост 500 ml е проведено топене на шихтите в температурния интервал 1450–1500°C. При достигане на максималната температура се провежда едночасова изотермична задръжка за хомогенизиране и дегазиране на стопилката в тиглите. След изтичане на задръжката тиглите се изваждат и стопенотостъкло с нисък вискозитет се излива в съд със студена вода. Получената фрита е изсушена, натрошена и пресята, като фракцията между 0,6 - 2,5 mm се подлага на термообработка и изследване.

Оксидни състави на пепел и изходни стъкла				
	Пепел от ТЕЦ	GP0	GP1-30	GP2-50
SiO <sub>2</sub>	47.41	59.00	57.66	59.24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.47	7.00	6.90	7.83
CaO	7.31	17.00	16.60	14.21
Na <sub>2</sub> O	0.67	3.00	2.92	3.50
K <sub>2</sub> O	2.21	2.00	1.95	1.40
MgO	2.73	-	0.60	0.60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.04	-	2.72	2.80
TiO <sub>2</sub>	1.04	-	0.30	0.20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.11	-	0.03	0.04
MnO	0.12	-	0.03	0.03
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1.00	-	1.05
BaO	-	4.00	3.89	3.50
ZnO	-	6.50	6.40	5.00
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.50	-	0.60
SO <sub>3</sub>	1.46	-	-	-
З.Н.	5.43	-	-	-
<b>Участие на пепел в стъклото, %</b>	-	<b>0</b>	<b>25</b>	<b>45</b>

Кинетиката на фазова трансформация, параметъра на Аврами и активиращата енергия на кристален растеж са определени по изотермичния метод, чрез термообработка на изходни стъкла в температурния интервал 1000 ÷ 1070°C при различни времена на изотермична задръжка (20÷540min.).

Изследвана е текстурата и морфологията на формиралите се кристали чрез СЕМ Tesla BS 340 (Чехия) в режим на вторични електрони и ускорение от 20 kV на разядена повърхност. Стъклокерамичните образци са полирани и разядени с 1% HF в продължение на 60 s., след което се нанася филм от злато.

Стъклените фрити са подложени на термообработка както следва : GP0 – 1070°C/60min., GP1-30 и GP2-50 1050°C–60 min. Получените стъклокерамични материали са изрязани, шлифовани и полирани. На външен вид наподобяват природните мрамор и гранит (фиг.1).



Фиг.1 Синтезирани стъклокерамични материали

### РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

За да се обясни кинетиката на кристализация на преохладени стопилки обикновено се използва уравнението Аврами [10-12].

$$\alpha(\tau) = 1 - \exp(-gI_0U^{n-1}\tau^n) \quad (1)$$

където  $\alpha(\tau)$  е степента на трансформация при дадена време  $\tau$ ,  $g$  е постоянна константа,  $I_0$  е коефициент на стационарно зародишообразуване,  $U$  степен на

кристален растеж и  $n$  е цяло число, което зависи от механизма на кристалонарастване и морфологията. При двойно логаритмуване на уравнение (1), стойността на параметъра на Аврами  $n$ , може да се изчисли от наклона на експериментална крива.

В случай на нарастване на кристали от предварително създадени постоянен брой зародиши, параметъра на Аврами зависи единствено от кристалонарастването. В този случай, използвайки изотермичните резултати получени при различни температури, енергията на кристален растеж  $E_c$ , може да се определи приемайки температурната зависимост на Арениус, т.е.  $U = U_0 \exp [-E_c/(RT)]$ , тогава уравнение(1) може да се запише по следния начин:

$$\ln 1/\tau_\alpha = E_c/(RT) - \ln(\text{const } U_0^n) / n - [\ln - \ln(1 - \alpha)]/n \quad (2)$$

където  $\tau_\alpha$  време съответстващо на определена стойност на  $\alpha$ . При изчертаване на графика в координати  $\ln(1/\tau_\alpha)/(1/T)$ , наклона дава стойността на  $E_c/(RT)$ .

Степента на фазова трансформация може да се определи като се използват експериментално определени стойности на плътностите по следното уравнение [13]:

$$\alpha = [(\rho_{x(\tau)} - \rho_g) \rho_{x(\text{tot})}] / \{ \rho_{x(\text{tot})} - \rho_g \} \rho_{x(\tau)} \quad (3)$$

където  $\rho_g$  – плътност на изходно стъкло,  $\rho_{x(\tau)}$ - плътност при време  $\tau$  и  $\rho_{x(\text{tot})}$  – максималната плътност в края на кристализационния процес.

Определена е зависимостта - плътност на материала като функция от времето на изотермична задръжка при температури  $-1000, 1025, 1040, 1050$  и  $1070$  °C за времевия интервал  $- 10 \div 540$  мин. (фиг.2).

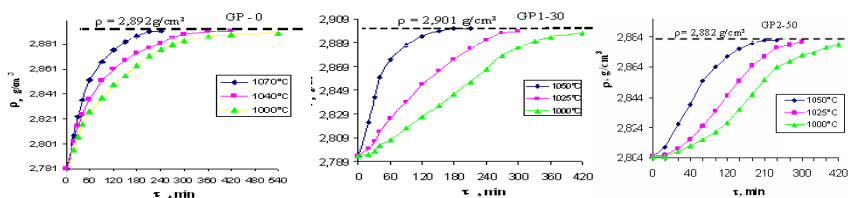
Плътностите на термообработваните стъкла са определени по пикнометричния метод и са изчислени по следното уравнение:

$$\rho = \frac{m_1 (\rho^1 - \rho^2)}{m_1 + m_2 + m_3}, \text{ kg / m}^3 \quad (4)$$

където:  $m_1$ - масата на пробата,  $m_2$ - масата на пробата с пикнометъра и етанола,  $m_3$ - масата на пикнометъра с етанола,  $\rho^1$ - плътността на етанола при температура на опита,  $\rho^2$ - плътността на въздуха при температура на опита.

При термообработваните стъкла максимална плътност е получена за стъклокерамичен материал със състав на изходно стъкло GP1-30 и е  $2,901 \text{ g/cm}^3$ . С увеличаване количеството пепел до 45% в изходните шихти плътността на стъклокерамичния материал се понижава до  $2,882 \text{ g/cm}^3$ , която е и по-малка от образец получен от чисти суровини без въвеждане на пепел. Вероятно това се дължи на формирани се различни по вид кристални фази.

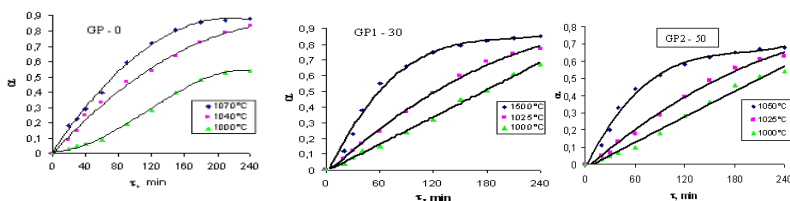
Степента на трансформация  $\alpha$  (степен на кристализация) е изчислена по уравнение (3).



Фиг. 2 Промяна на плътността като функция от времето при постоянна температура

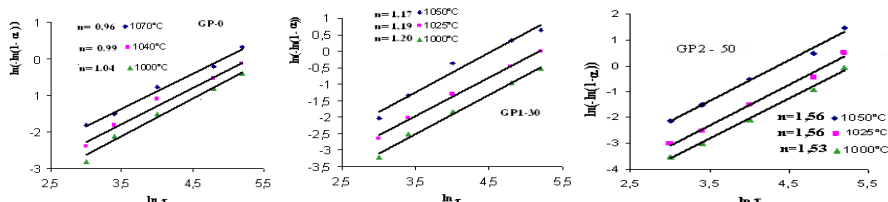
На фигури 3 са показани степените на трансформация, като функция от времето при постоянна температура. Степента на трансформация е 0,82, 0,78 и 0,71 за стъкла GP-0, GP1-30 и GP2-50 при тези условия на термично третиране.

Чрез построяване на графика  $\ln(-\ln(1-\alpha))$  като функция на  $\ln \tau$  може да се получи параметъра на Аврами ( $n$ ) от наклона на експерименталната линейна регресия. Фигура 4 показва стойностите на  $n$  получени при различни термообработки на стъклата.



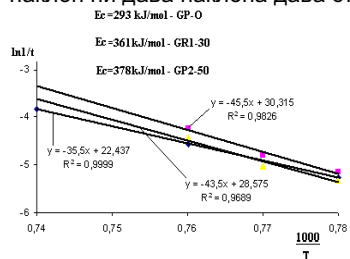
Фиг.3 Степен на трансформация като функция от времето при постоянна температура на термообработени стъкла

Стойности на  $n$  за GP-0 и GP1-30 в порядъка 1.0 – 1.2 кореспондират с едномерен механизъм на кристален растеж [11,12] и показва, че кристализацията започва от повърхността [15]. При стъкло със състав GP2-50  $n$  увеличава стойността си до 1,6, и предполага двумерен механизъм на кристалонарастване, което се потвърждава и от направения SEM (фиг.6).

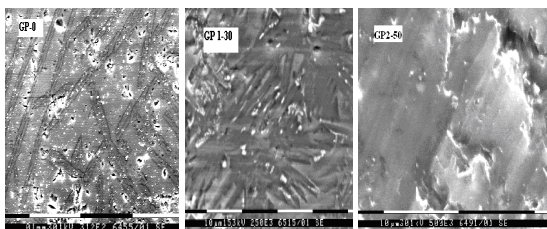


Фиг.4 Параметър на Аврами определен при различни температури

Използвайки уравнение (2) се изчертава графична зависимост, чийто наклон ни дава наклона дава стойността на  $E_s/(RT)$  (фиг. 5).



Фиг.5 Активираща енергия на кристалонарастване



Фиг.6 СЕМ на стъклокерамики

Изчислените стойности на  $E_s$  са в интервала  $290 \pm 380$  kJ/mol. Според Каганов et al. [14] при формиране на пироксенови твърди разтвори  $E_s = 298 - 321$  kJ/mol.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изследвана е кинетиката на кристалонарастване на стъкла с въвеждане на пепел ТЕЦ в количество от 0, 25 и 45%. Енергиите на кристалонарастване са в

границите 290–380 kJ/mol като се наблюдава увеличаване на стойностите с въвеждане на по-голям процент пепел към основното стъкло. Параметърът на Аврами със стойности 1-1,6 е показател че, кристализацията на стъклата до голяма степен е хетерогенна и кристалонарастването започва от повърхността. Стъклени фрити са термообработени в интервала 1050÷1070°C (60 min.) и са получени стъклокерамични материали с външен вид наподобяват природните мрамор и гранит.

### БЛАГОДАРНОСТ

Авторите изказват своята искрена благодарност на фонд „Научни изследвания“ към Министерството на образованието, младежта и науката за финансовата подкрепа на настоящата разработка.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Höland, W. and Beall, G., *Glass–Ceramic Technology*. The American Ceramic Society, Westerville OH, USA, 2002.
- [2]. Strnad, Z., *Glass–Ceramic Materials*. Elsevier Sci. Publishers, Amsterdam, 1986.
- [3]. Sarkisov, P. D., The modern state of technology and application of glass ceramics. In *Glass 89 Survey papers of the XVth International Congress on Glass*, 1989, pp. 411–441.
- [4]. Davies, M. W., Kerrison, B., Gross, W. E., Robson, M. J. and Witchall, D. F., Slag ceramics: a glass ceramic from blast-furnace slag. *J. Iron Steel Inst.*, 1973, 208, 348–370.
- [5]. Tashiro, M., Crystallization of glasses: science and technology. *J. Non-Cryst. Sol.*, 1985, 73, 575–584.
- [6]. Gutzow, I., Pascova, R., Karamanov, A. and Schmelzer, J., The kinetics of surface induced sinter-crystallization and the formation of glass–ceramic materials. *J. Mater. Sci.*, 1998, 33, 5265–5273.
- [7]. Karamanov, A., Gutzow, I., Chomakov, I., Christov, J. and Kostov, L., Synthesis of wall covering glass–ceramics from waste raw materials. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.*, 1994, 67, 227–230.
- [8]. Karamanov, A., Pelino, M. and Hreglich, S., Sintered glass–ceramics from municipal solid waste-incinerator fly ashes-part I: the influence of the heating rate on the sinter-crystallization. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, 23, 827–832.
- [9]. Brusatin, G., Bernardo, E., Andreola, F., Barbieri, L. and Lancellotti, I., Reutilization of waste inert glass from the disposal of polluted dredging spoils by the obtainment of ceramic products for tiles applications. *J. Mater. Sci.*, 2005, 40, 5259–5264.
- [10]. D. Uhlmann and E. Uhlmann, Crystal growth and melting in glass-forming system — a view from 1992. In *Ceramic Transactions Series*, 1992, vol. 30, Wiley.
- [11]. Z. Strnad, “Glass-Ceramic Materials”, Amsterdam, 1986, Elsevier.
- [12]. I. Gutzow and J. Schmelzer, “The Vitreous State-Structure, Thermodynamics, Rheology and Crystallisation”. Berlin, New York, 1995, Springer, Verlag.
- [13]. A. Karamanov, M Pelino, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, 19, 649-654.
- [14]. A. Karamanov, P. Piscicella, *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000, 20, 2233–2237.
- [15]. C.S. Ray, W. Huang, D.E. Day, Crystallization kinetics of alithia-silicate glass: Effect of sample characteristics and thermal analysis measurement techniques, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, (1991), 60–66.

### За контакти:

Гл.ас. Янчо Хр. Христов – катедра „Технология на материалите и материалознание“, Университет “Проф. д-р Асен Златаров”, 8010 Бургас, тел. 056 858 473, e-mail: janchrist@abv.bg

Докладът е рецензиран.