Композиционный гранулированный теплоизоляционный материал — пеностеклокерамика

А. С. Апкарьян, В. Г. Христюков

На основе стеклобоя, глины и органических добавок разработан гранулированный теплоизоляционный стеклокристаллический материал и технология его получения. Исследовано влияние основных физических характеристик компонентов шихты на процесс порообразования. Установлены основные параметры, влияющие на устойчивость процесса вспучивания стекломассы. Рациональный состав шихты, теплотехнический и газовый режимы синтеза, подобраны таким образом, что парциальное давление газов ниже силы поверхностного натяжения расплава. Это способствует образованию гранул с мелкими закрытыми порами и с остеклованной поверхностью. Установлены закономерности влияния состава и температуры обжига на свойства гранул. Получен гранулированный теплоизоляционный материал с насыпной плотностью 260 – 280 кг/м^3, прочностью гранул — 1,74 МПа·с, коэффициентом теплопроводности — 0,075 Вт/(м·°С), водопоглощением — 2,6 масс.%. Исследована зависимость коэффициента теплопроводности и механической прочности гранул от насыпной плотности.

Ключевые слова: гранулированный теплоизоляционный стеклокристаллический материал, технология, шихта, стеклобой, глина, кокс, древесные опилки, насыпная плотность, прочность, теплопроводность, водопоглощение.

Введение

Основное преимущество пеностекла, по сравнению с известными теплоизляционными материалами, заключается в уникальном сочетании теплоизоляционных и конструкционных свойств, что даёт возможность использовать этот материал в различных отраслях промышленности [1].

Цель работы — подбор и оптимизация структурно-фазового состава гранулированного материала для повышения конструктивных и теплофизических свойств пеностеклокерамики, а также исследование физико-химических процессов образования пор при кристаллизации алюмосиликатного расплава.

Материалы и методика исследований

В качестве сырья для производства гранулированной пеностеклокерамики использовали бой стекла, глину, кокс, древесные опилки.

Для увеличения механической прочности межпоровых перегородок и поверхности гранулы в состав шихты вводили глину, а так как при этом снижалась вязкость расплава, то для обеспечения устойчивого пенообразования вместе с газообразователем использовали органическую добавку — древесные опилки.

Высокими технологическими свойствами для производства пеностекла обладают стёкла следующего состав: SiO_2 — 60 – 72,5%, Fe_2O_3 — 0 – 2,5%, CaO — 4 – 6,0%, MgO — 1,5 – 2,5%, Na_2O — 12,5 – 15,0%, Al_2O_3 — 1,2 – 1,57 [1].

Наиболее близок к этому составу химический состав оконных стекол. Поставщиком боя оконного стекла, в частности, и являются предприятия, изготавливающие оконные стеклопакеты. Другие источники стеклобоя — это бутылочное зелёное стекло и электроколбочное стекло. Составы стекол приведены в табл. 1. Отметим, что состав стекла 4 является не оптимальным для производства пеностеклокерамики из-за недостаточного количества оксидов алюминия, железа и серы и большого количества BaO и MgO.

Для производства гранулированной пеностеклокерамики необходимо корректировать состав шихты.

Таблица 1

Химический состав используемого боя стекла

№	Вид стекла	Химический состав стекла, масс. %										
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	SO_3	K_2O	Na_2O	Cr_2O_3	BaO
1	Оконное	71,8	—	2	4,1	6,7	—	—	14,8	—	0,1	0,5
2	Стекло от стеклопакетов	73,0	0,9	0,12	8,7	3,6	13,6	0,53	—	—	—	—
3	Стекло бутылочное зелёное	70,7	4,0	0,65	6,5	3,5	—	—	—	14,5	0,15	—
4	Ламповое стекло СЛ96-1	71,9	1,5	0,1	5,5	3,5	—	—	0,15	16,1	—	2,0

Одной из важных составляющей шихты является глинистая порода. Глинистые породы Томской области отличаются сложностью минералогического состава и, кроме глинистых минералов (каолинита, монтмориллонита, гидрослюды и др.) содержат кварц, полевые шпаты, карбонаты, железистые, и органические примеси [2], глинистые минералы представляют собой более 30 % глинистого вещества с размерами частиц менее 0,005 мм.

С целью определения сырьевой базы для гранулированной пеностеклокерамики, были исследованы месторождения Вороновское, Рыбаловское, Зоркальцевское, Марковское, Малиновское, Базойское, Кандинское. Наиболее пригодны монтмориллонитовые и гидрослюдистые глины, с содержанием SiO_2 не более 70 %, Al_2O_3 — не менее 12 %, $Fe_2O_3 + FeO$ — до 10 % и органических примесей — 1 – 2%. Лучшие результаты получены при использовании глины Кандинского месторождения (табл.2), в составе которой: SiO_2 — 70,73%; Al_2O_3 — 17,12% и Fe_2O_3 — 5,68%.

Таблица 2

Гранулометрический состав глины Кандинского месторождения

Вид частиц	Размер частиц, мм	Содержание частиц, масс.%
Глинистые	Менее 0,005	20 – 32
Пылеватые	0,005 – 0,05	68 – 80
Песчаные	0,05 – 1,0	отсутствуют

Хорошей вспучиваемости глине способствует содержание иллита, хлорита, монтмориллонита, соединения железа, полевого шпата, кальцита, доломита и кварца. Глина Кандинского месторождения снижает водопоглощение гранул пеностеклокерамики до 3 – 4%, увеличивая механическую прочность и огнеупорность гранул пеностеклокерамики.

Отличительной особенностью предлагаемого состава шихты, в отличие от традиционных составов пеностекла, является введение древесных опилок, как органического компонента. Структурный состав древесины представлен в табл. 3.

Таблица 3

Состав древесины

Состав	Хвойные породы, масс. %	Лиственные породы, масс.%
Целлюлоза	45 – 56	46 – 48
Лигнин	26 – 30	19 – 28
Гемицелюллоза		
Пентозаны	11 – 12	23 – 29
Гексозаны	11 – 13	3 – 6

В композициях “стеклопорошок – глина – кокс – вода”, лучше использовать хвойные породы, так как пентозаны в присутствии воды и щелочей гидролизуются и превращаются в простые сахара, хорошо растворимые в воде. Простые сахара препятствуют хорошему сцеплению частиц шихты с древесными отходами.

Древесные опилки вводили в шихту в процессе тонкого помола стекла, что обеспечивало их измельчение до древесной муки с получением высокого значения коэффициента формы древесного волокна (отношение длины к толщине) равного 4-м и размера частиц не более 560 мкм.

Баланс химических веществ древесных опилок: 50% углерод, 6,0% — водород, 44% — кислород и около 1,0 % азот, поэтому в порах пеностеклокерамики отсутствуют экологически опасные газы.

При обосновании выбора газообразователя принималось во внимание совпадение температурных интервалов появления расплава требуемой вязкости и образования наибольшего парциального давления газообразных продуктов при выгорании органики. В качестве газообразователя был использован кокс Кузнецкого металлургического комбината.

Использовали следующий состав шихты, в масс. %: бой стекла — 67 – 84; глина — 8 – 25; кокс — 5; древесные опилки — 3. Размер помола шихты составлял 0,45 – 0,15 мм.

Гранулы готовили следующим образом: стеклобой измельчали в дробилке до 1,5 – 3,0 мм, а затем в

шаровой мельнице совместно с древесными опилками до удельной поверхности частиц 300 – 350 м^2/кг. В этой же мельнице осуществляли помол кокса и глины. Полученные порошки стекла, кокса, глины и древесных опилок дозировали и загружали в стержневую вибрационную мельницу, где перемешивали и дополнительно подвергали совместной механоактивации до удельной поверхности 400 м^2/кг. В шихту добавляли воду (10 – 15% от массы шихты) для достижения требуемой пластичности, а затем из нее формовали гранулы размером от 3 до 8 мм.

Результаты и их обсуждение

Эксперименты проводили при постоянных значениях кокса 5% и органических добавок (древесных опилок) — 3%.

Лиофобные вещества в составе шихты при температуре вспенивания 830 – 850 °С остаются в твёрдом состоянии и хорошо притягиваются к расплаву. Лиофобность предотвращает переход этих веществ в объём расплава и обеспечивает низкое значение поверхностного напряжения. Предположено, что прочное притяжение к поверхности расплава должны иметь вещества, содержащие в сравнимых количествах с боем стекла, оксид кремния (SiO_2) и оксид алюминия (Al_2O_3). Одним из таких веществ является глина. Определено оптимальное содержание глины в шихте, которое составляет 8 – 25 масс.% (рис. 1).

Как и предполагалось глина проявляет поверхностную активность и повышает плотность, механическую прочность и уменьшает водопоглощение.

Обжиг гранул проводили при температуре спекания пенообразующей смеси 830 – 850 °С 4 – 6 минут. При содержании глины в шихте 8% происходит формирование гранул, состоящих из различных по величине ячеек размером 0,135 – 2,7 мм, изредка соединенных между собой сообщающимися каналами (рис. 2*а*) и толщиной межпоровых стенок 0,07 – 0,1 мкм. Плотность гранул составила 200 кг/м^3.

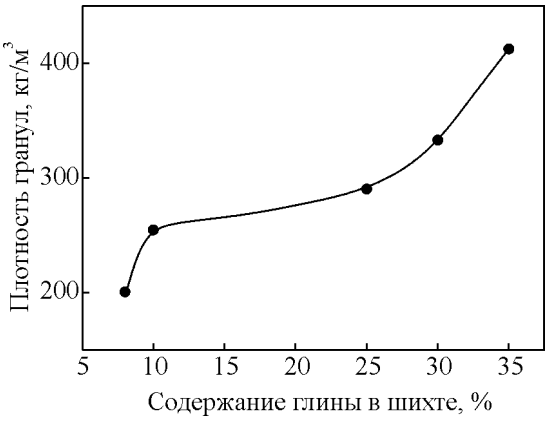

Рис. 1. Зависимость плотности гранул пеностеклокерамики от содержания глины в шихте.

Образование и устойчивость пены зависит от поверхностной энергии на границе раздела фаз “газ – жидкость”. При добавлении в шихту 10% глины увеличивается поверхностное натяжение расплава и растет свободная энергия системы, которая образует малоустойчивую пену. При увеличении содержания глины более 25% происходит уменьшение пограничной поверхности между фазами, поры взаимно объединяются с выделением газа в атмосферу — пена осаждается.

Для решения этой проблемы в шихту вводят древесные опилки до 3%, с одновременным увеличением температуры вспенивания до 830 °С. Порообразование до 5 мин, увеличивает количество газов в расплаве и их парциальное давление. При этом также снижается вязкость расплава, и начинается процесс спекания частиц — образуется стеклокерамическая масса.

При увеличении температуры на 70 – 110 °С выше температуры размягчения стекла, сульфат натрия вступает в реакцию с углеродом кокса и углеродом от выгорающих органических добавок (древесных опилок) с образованием оксида углерода:

$$Na_2SO_4 + 4\,C = Na_2S + 4\,CO.$$

Наличие глины способствует повышению температуры начала размягчения стекла и периода вспучивания, а содержание в шихте кокса до 5,0 % и древесных опилок до 3 % способствует образованию достаточно большого количества газов с высоким парциальным давлением. Рациональный состав шихты подобран таким образом, чтобы парциальное давление газов было меньше сил поверхностного натяжения расплава. Это способствует увеличению поверхности раздела между фазами и более равномерному распределению пор в расплаве. В процессе пенообразования объединение пор замедляется. Присутствие глины в расплаве значительно увеличивает силы поверхностного натяжения, а давление газа в порах с ростом их размеров уменьшается. В результате образуются до 92% закрытых пор размером 0,2 – 0,4 мм, у которых толщина разделительных стенок между ячейками находится в пределах от 0,07 – 0,1 мкм до 12 мкм.

Согласно механизму формирования силикатных пен, максимум замкнутых ячеек образуется при вспенивании гомогенных систем с оптимальной

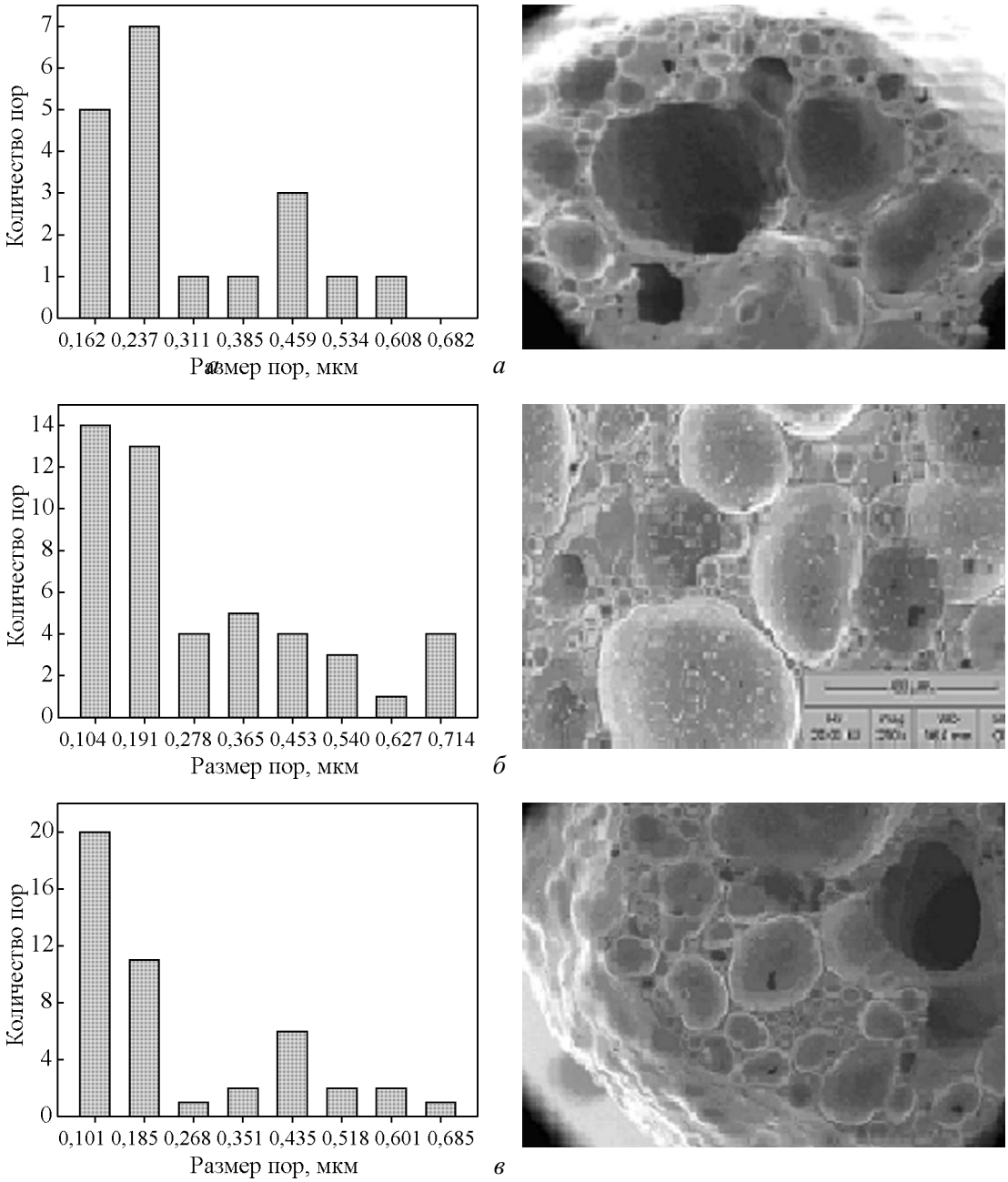

Рис. 2. Распределения пор по количеству и размерам и поровая структура пеностеклокерамики, с содержанием глины в шихте, %: *а* — 8, *б* — 10, *в* — 25. Плотность гранул, кг/м^3: *а* — 200, *б* — 260, *в* — 290.

вязкостью расплавов, в которых обеспечиваются, с одной стороны, плавное и беспрепятственное пенообразование, с другой — высокая устойчивость сформировавшейся пены за счет ее структурно-механического фактора (рис. 2*б*). Плотность гранул составила 260 кг/м^3.

Взаимное соединение и образование открытых пор происходит в начальный период пенообразования — при свободном выходе газов. Как только давление газов в системе выравнивается, этот процесс прекращается. При относительно высокой вязкости расплава равновесное состояние системы достигается значительнее медленнее. Формированию закрытых пор в пеностеклокерамике способствует введение в шихту легкоплавкой глины, которая, с одной стороны уменьшает вязкость расплава и значительно повышает его пластичность, а с другой, увеличивает механическую прочность межпоровых перегородок. В

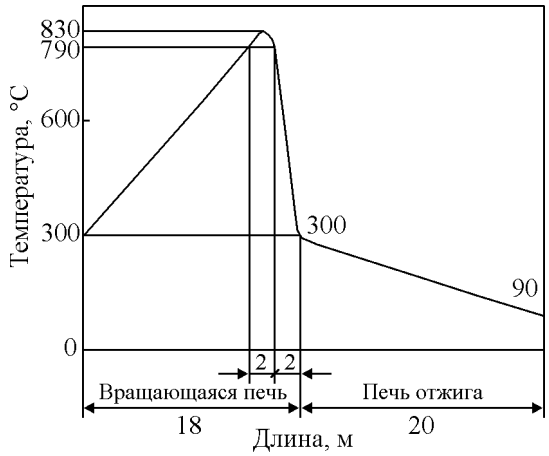

Рис. 3. Оптимальный график температурного режима спекания и поризации гранул пеностеклокерамики.

результате чего, межпоровые перегородки не прорываются и формирование новых пор происходит самостоятельно, без влияния процессов газообразования в соседних порах.

Глина, как легкоплавкая добавка в рациональном составе шихты, играет роль стабилизатора. Стабилизирующее влияние глины способствует образованию "энергетического барьера", который повышает механическую прочность тех перегородок, которые обладают наименьшей толщиной. Увеличение содержания глины в шихте до 25% способствует повышению вязкости расплава, увеличению толщины и механической прочности стенок. Давление газов в порах не достаточно для увеличения их размеров. В результате образуются поры малых размеров в пределах от 0,036 до 0,135 мм, а толщина межпоровых стенок увеличивается и колеблется от 0,07 – 0,1 мкм до 50 мкм (рис. 2*в*). Плотность гранул составляет 290 кг/м^3.

На поверхности гранул образуется стекловидный слой, способствующий формированию сплошной поверхности на стадии вспучивания, в результате чего повышается механическая прочность на сжатие и уменьшается водопоглощение.

Формирование пористой структуры при нагревании разделено на этапы: синтез — формирование гранул при нагревании до температурного интервала спекания; вспучивание — процесс изменения объёма и структуры материала; отжиг — охлаждение по специальному режиму.

Определён оптимальный термопрофиль режима спекания и порообразования в гранулах (рис. 3).

Характерным для температурной обработки гранул является термический удар в зоне высоких температур (830 °С) в восстановительной среде, с содержанием СО — 3,0%. При этом механическая прочность достигает наибольшего значения при нахождении гранул в зоне высоких температур в течение 5 – 6 мин. Температурный режим "вспенивание → порообразование → отжиг" (рис. 3) обеспечивает оптимальное время нахождения гранул в зоне вспенивания, регулируя размер и количество пор, и предотвращает процесс коалесценции пузырьков, для развития которого необходимо большее время.

При увеличении времени более 10 мин, увеличивается вероятность укрупнения пор и их схлопывания. Количество пор в гранулах уменьшается, они становятся крупнее — до 2 мм, а перегородки — хрупкими и тонкими.

Для закрепления полученной пористой структуры и снятия температурных напряжений в гранулах используют отжиг. Наилучший результат обеспечивает отжиг от 300 до 90 °С, при скорости снижения температуры 11,6 град./мин. Благодаря наличию глины в шихте и удлинённого периода кристаллизации при такой скорости не происходит разрушения гранул и образования трещин на поверхности.

Механическая прочность на сжатие, плотность и теплопроводность, зависят от размера и количества пор, от толщины и состава перегородок (рис. 4). При увеличении плотности, за счёт увеличения процентного содержания глины в рациональном составе шихты, растет теплопроводность и механическая прочность гранул. По мере роста температуры уменьшается вязкость расплава, увеличивается давление газа, развивается сдвигающее действие

Таблица 4

Свойства гранулированной пеностеклокерамики и керамзитового гравия фракций 5 – 10 мм

№	Показатель	Керамзит, 5 – 10 мм	Гранулированная пеностеклокерамика, 5 – 10 мм
1	Насыпная плотность, кг/м^3	500 – 550*	260
2	Горючесть	не горюч	не горюч
3	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°С)	0,065 – 0,097	0,075
4	Предел прочности на сжатие, МПа	1,7 – 2,5	1,74
5	Водопоглощение, %	8 - 20	2,6*
6	Верхняя температура применения, °С	до 600	620

* Традиционное пеностекло промышленного изготовления с закрытой пористостью, имеет водопоглощение 6 – 9 об.%.

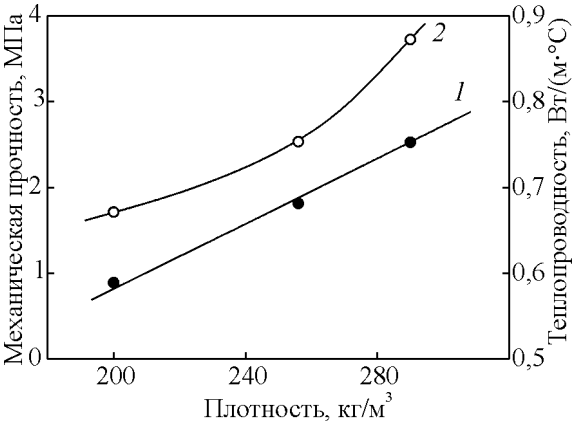

Рис. 4. Зависимость эксплуатационных свойств пеностеклокерамики: *1* —механической прочности; *2* — теплопроводности, от её плотности.

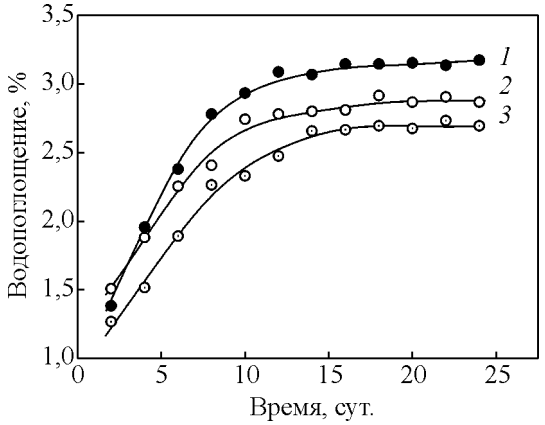

Рис. 5. Изменение водопоглощения гранул пеностеклокерамики в зависимости от изменения плотности, кг/м^3: *1* — 200, *2* — 260, *3* — 290.

капиллярных сил. Поры заполняются жидкой фазой, что приводит к уплотнению материала.

Результаты испытаний гранулированной пеностеклокерамики на водопоглощение приведены на рис. 5. Водопоглощение зависит от размеров пор, их количества и типа — открытые или закрытые. Низкий процент водопоглощения — один из важнейших факторов при выборе состава шихты. Этот параметр находится в обратной зависимости от плотности и от коэффициента теплопроводности.

Свойства гранулированной пеностеклокерамики плотностью 260 кг/м^3, а также керамзита аналогичной плотности представлены в табл. 4.

Выводы

1. Установлено, что оптимальный состав шихты для гранулированного теплоизоляционного стеклокристаллического материала содержит 10% глины, что обеспечивает плотность обожженных гранул 260 кг/м^3, они имеет низкую теплопроводность и водопоглощение, высокую механическую прочность и температуру эксплуатации. При содержании глины ниже 8 %, изделия хрупкие, с низкой прочностью и большими порами; при содержании выше 25% по своим физико-техническим свойствам гранулы приближаются к керамзиту.

2. Разработана технология получения из гранулированной пеностеклокерамики изделий различных геометрических форм — плит, блоков, сегментов, скорлуп, что позволяет рекомендовать ее в качестве эффективного теплоизоляционного материала в строительстве, теплоэнергетике.

Литература

1. Демидович Б.К. Производство и применение пеностекла. Минск: Наука и техника, 1972, 304 с.
2. Кудяков А.И. Минеральное сырье Томской области и его рациональное использование технологии бетона. Томск: Изд-во ТГУ, 1991, 222 с.

References

1. Demidovich, B.K. Proizvodstvo i primeneniye penostekla [Production and use of foam glass]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1972, 304 p.
2. Kudyakov, A.I. Mineralnoye syrye Tomskoy oblasti i ego ratsionalnoye ispolzovaniye tekhnologii betona [Minerals of Tomsk region and its rational use of concrete production]. Tomsk, Tomsk State Univ. Publ., 1991, 222 p.

Статья поступила в редакцию 11.03.2014 г.

Апкарьян Афанасий Саакович *— Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (ИФПМ СО РАН) (г. Томск), кандидат технических наук, руководитель структурного подразделения Филиала НОЦ ТГУ по нанотехнологиям, Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники (ТУСУР), доцент. E-mail: asaktc@ispms.tsc.ru.*

Христюков Владимир Григорьевич *— Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники (г. Томск), доцент. E-mail: tec@main.tusur.ru.*

Foam glass-ceramics — granular heat-insulating material

A. S. Apkaryan, V. G. Chistykov

Based on broken glass, clay and organic additives, granular insulating glass crystalline material and technology of its receipt is developed. Effect of composition, firing temperature on the granules properties are studied. The resulting granular thermally insulating material is produced with a bulk density — 260 – 280 kg/m^3, pellet strength — 1.74 MPa, thermal conductivity — 0,075 W/(m·°C), water absorption — 2.6 % by weight. The effect of the basic physical characteristics of the components of the charge on the process of pore formation is studied. According to the research rezults, the basic parameters affecting the sustainability of the swelling glass are specified. Rational charge composition, thermal and gas synthesis mode, are chosen so that the partial pressure of gases is below the surface tension of the melt. This allows to formate granules with small closed pores and vitrified surface. Dependence of thermal conductivity coefficient and mechanical strength of the granules on the bulk density is determined.

***Key words*:** broken glass, ecology, wastes, foamed glass ceramic, charge, granular, density, thermal conductivity, temperature, water absorption, thermal insulation, furnace, aggregate, pores, organic matter.

Apkaryan Afanasy — *Nanotechnology Institute of strength physics and materials science, Tomsk Scientific Center (IFPM SB RAS) (Tomsk, RF), PhD, head of the Branch Scientific — educational Center TSU. E-mail: asaktc@ispms.tsc.ru.*

Chistykov Vladimir — *Tomsk state University of control systems and Radioelectronics (Tomsk, RF), Associate Professor of the Department of radio Electronic technologies and technological monitoring. E-mail: tec@main.tusur.ru*