

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ / CONSTRUCTION MATERIALS

DOI: 10.18454/mca.2016.03.3

Мирюк О.А.

Доктор технических наук, Рудненский индустриальный институт
Работа выполнена при поддержке гранта МОН РК № 2112. ГФ4

**ВЛИЯНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА СЫРЬЕВОЙ МАССЫ НА СТРУКТУРУ
ПЕНОСТЕКЛОМАТЕРИАЛА**

Аннотация

Статья посвящена исследованию поризации композиций на основе техногенного стекла. Объект исследования – пеностекломатериалы, полученные методом пиропластического синтеза на основе стеклобоя. Рабочая гипотеза: направленное изменение вещественного состава сырьевой смеси обеспечит формирование заданной структуры силикатных материалов. Выявлен характер влияния кремнеземсодержащих добавок на поризацию стекловой массы. Отмечено снижение температуры пиропластического синтеза материалов из стекла и повышение пористости структуры.

Ключевые слова: техногенное стекло, жидкое стекло, структура.

Miryuk O.A.

PhD in Engineering, Roundy Industrial Institute

**THE INFLUENCE MATERIAL COMPOSITION OF THE RAW MASS ON THE STRUCTURE OF THE
FOAMED GLASS MATERIAL**

Abstract

This article is devoted to the formations of cellular of compositions on the base of glass battle. The object of study – foamed glass material, received of method of pyroplastic synthesis on the base of glass battle. Working hypothesis: the directional change of the material composition of the raw mix will generate a given structure of silicate materials. The character of the influence of silica-containing additives to the formation of a cell glass mass is revealed. Decrease temperature synthesis pyroplastic glass materials and increasing the of cells of the structure.

Keywords: technogenic glass, liquid glass, structure.

Пеностекло – высокопористый материал ячеистой структуры, которая насыщена пузырьками сферической или гексагональной формы со средним размером 0,5 – 1,5 мм. Равномерность распределения и величина пор, характер пористости определяются видом сырьевых материалов и технологией получения пеностекла [1, 2]. Пеностекло лидирует по эксплуатационным характеристикам в ряду эффективных теплоизоляционных материалов благодаря комплексу преимуществ: низкая теплопроводность, высокая прочность, широкий температурный диапазон применения, низкое водопоглощение, огнестойкость, долговечность, экологическая безопасность.

Широкому распространению производства пеностекла препятствует дефицит сырьевых материалов, необходимых для изготовления полуфабриката – гранулята; энергоёмкость технологических процессов. Предпочтительна ресурсосберегающая технология получения пеностекла на основе бытовых и промышленных отходов силикатных стекол [2, 3]. Для усреднения состава разнородного стеклобоя используют жидкое стекло. При химическом взаимодействии жидкого стекла и стеклобоя на поверхности последнего образуются силикаты, которые содержат связанную воду, способствующую газообразованию [3].

Наряду с традиционным пеностеклом получают развитие технологии пеностекловых материалов с армированием межпоровых перегородок за счёт кристаллической фазы. Кристаллическая фаза может являться как остаточной, так и вновь синтезируемой. Для направленного изменения фазового состава и пористости в порошок стекловой вводят корректирующие добавки [1 – 10].

Цель работы – исследование влияния состава сырьевой смеси на порообразование пеностекломатериала.

Объектом исследования послужили поризованные стекломатериалы, полученные методом пиропластического синтеза на основе порошкового стеклобоя, полученного при измельчении смеси тарного и листового стекла.

В качестве порообразующего компонента использовано жидкое стекло.

Для регулирования процессов формирования пористости в стекломассу вводили добавки различного состава. Кремнеземсодержащие материалы (металлургический шлак, отходы обогащения магнетитовых руд, горючие сланцы, алюмосиликатная микросфера) добавляли в количестве 10 – 40%.

Шлак металлургический – доменный гранулированный шлак состоит в основном из кальциево-магниевого силикатов; имеет химический состав, мас. %: SiO₂ 38 – 45; Al₂O₃ 8 – 12; FeO 0,5 – 0,7; CaO 23 – 29, MgO 7 – 12.

Минеральную основу отходов обогащения магнетитовых руд образуют кальциевые силикаты и алюмосиликаты, в отходах присутствует пирит. Химический состав отходов обогащения магнетитовых руд представлен, мас. %: SiO₂ – 41; Al₂O₃ – 13; Fe₂O₃ – 25; CaO – 12; MgO – 6; SO₃ – 12; R₂O₃ – 3; прочие – 2; п.п.п. – 3.

Минеральная часть горючих сланцев содержит кальцит, доломит, гидрослюда, монтмориллонит, каолинит, полевые шпаты, кварц, пирит. Органическая часть составляет 10 – 30%.

Алюмосиликатная микросфера энергетических зол – полые стеклокристаллические частицы размером в среднем от 20 – 50 мкм до 400 – 500 мкм. Алюмосиликатная микросфера образуется в составе летучей золы при

высокотемпературном факельном сжигании угля.

Сырьевые материалы подвергали помолу в мельнице – активаторе «Етах». Удельную поверхность оценивали на фотоседиментометре. Образцы стекольной шихты формовали в виде таблеток диаметром 3 см, высотой 1 см. После сушки образцы обжигали при температуре 800 – 900⁰С и скорости нагрева 25⁰С/мин.

Для характеристики исследуемых материалов определяли среднюю плотность и водопоглощение образцов; рассчитывали коэффициент вспучивания К_{вс} – отношение объемов поризованного и исходного образцов; визуально оценивали структуру ячеистого стекла. Тонкое строение поризованных материалов исследовали методом электронной микроскопии.

Сравнительная оценка строения пеностекломатериалов с использованием порообразователей (газообразователей) различного происхождения позволила отдать предпочтение жидкому стеклу (табл.1). Углеродсодержащий газообразователь – кокс формирует крупные ячейки. Карбонатный газообразователь – мел обеспечивает образование открытых ячеек, повышающих водопоглощение материала. Пеноматериал на основе жидкостекольной композиции отличается повышенной пористостью и пониженной плотностью. Жидкофазный газообразователь не только обеспечивает вспенивание, но и является одновременно связующим при формировании сырца. Использование жидкого стекла положительно влияет на процесс спекания частиц, расширяя температурно-временной интервал, в котором протекает формирование структуры поризованного стекла (рис. 1). Присутствие в смеси продуктов реакций гидратации и гидролиза положительно отражается на вспучивании стекла, обусловленном более ранним спеканием смеси и выделением при нагревании дополнительных объемов газа.

Для приготовления сырьевых масс обоснован выбор плотности жидкого стекла, равной 1350 кг/м³ (табл. 2). По мере увеличения содержания жидкого стекла в смеси повышается коэффициент вспучивания, укрупняются поры (рис. 2). Увеличение содержания жидкого газообразователя свыше 25% нецелесообразно из-за уменьшения эффекта вспучивания и чрезмерного роста размера пор. Изменение количества жидкого стекла существенно не влияет на водопоглощение материала.

Таблица 1– Влияние вида газообразователя на свойства стекломатериалов

Вид газообразователя	Свойства пеностекломатериалов		
	плотность, кг/м ³	водопоглощение, %	коэффициент вспучивания
Жидкое стекло	460	3,5	2,9
Кокс	925	4,8	1,7
Мел	695	13,6	2,0

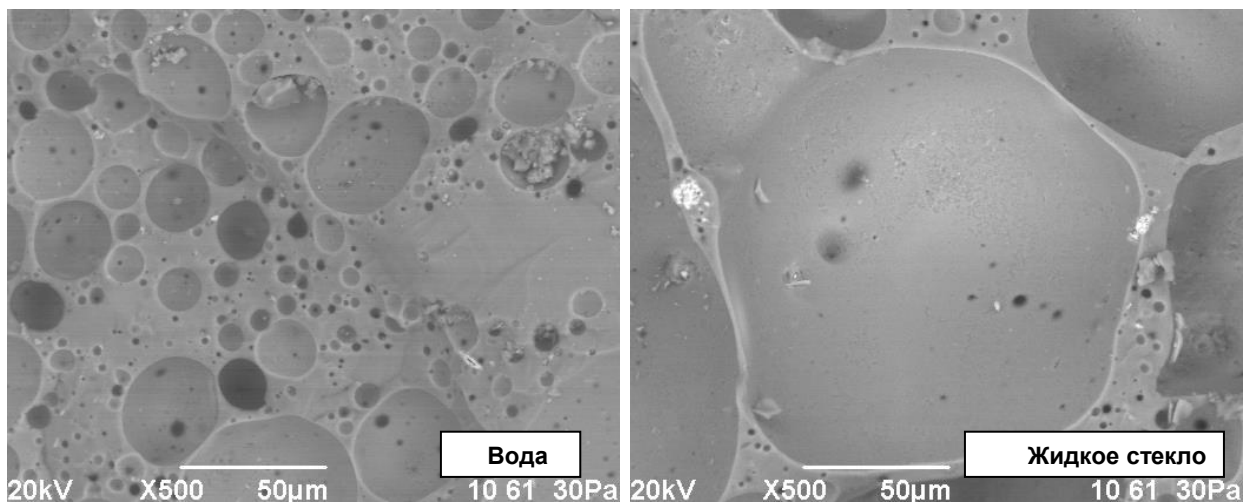


Рис. 1– Влияние жидкого стекла на микроструктуру обожженного материала

Таблица 2 – Влияние плотности жидкого стекла на поризацию стекломассы

Плотность жидкого стекла, кг/м ³ (содержание в смеси, %)	Свойства пеностекломатериалов			
	плотность, кг/м ³	водопоглощение, %	К _{вс}	особенности структуры
1150 (35)	880	6,3	1,7	Структура неоднородная. Поры замкнутые, распределены неравномерно.
1250 (35)	700	7,1	2,3	

Окончание табл. 2 – Влияние плотности жидкого стекла на поризацию стекломассы

1350 (15)	740	1,6	1,6	Структура однородна. Поры замкнутые.
1350 (25)	530	4,2	2,8	
1350 (35)	500	4,0	3,0	

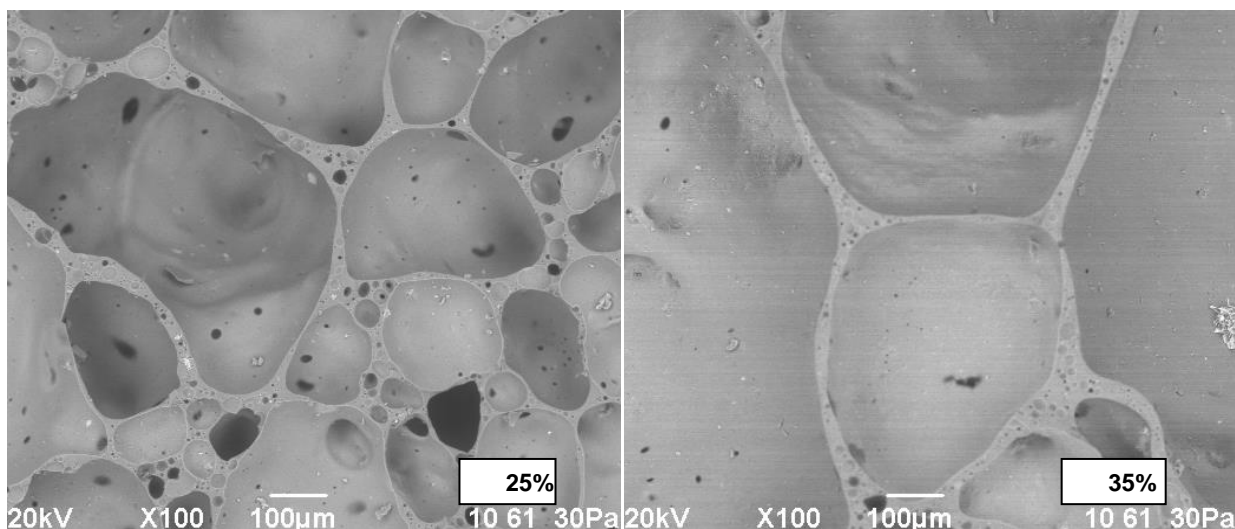


Рис. 2 – Влияние количества жидкого стекла на микроструктуру обожженного материала

Исследовано влияние минеральных добавок на пористость стекломатериала после обжига. Введение минеральных добавок в стеклосихту снижает температуру размягчения массы, изменяет характер пористой структуры.

Влияние металлургического шлака определяется долей добавки в стекольной смеси (рис. 3). Обожженные образцы имеют гладкую поверхность. Объем и размер пор меняются в зависимости от содержания шлака в смеси, которое следует ограничить 20% (рис. 4).

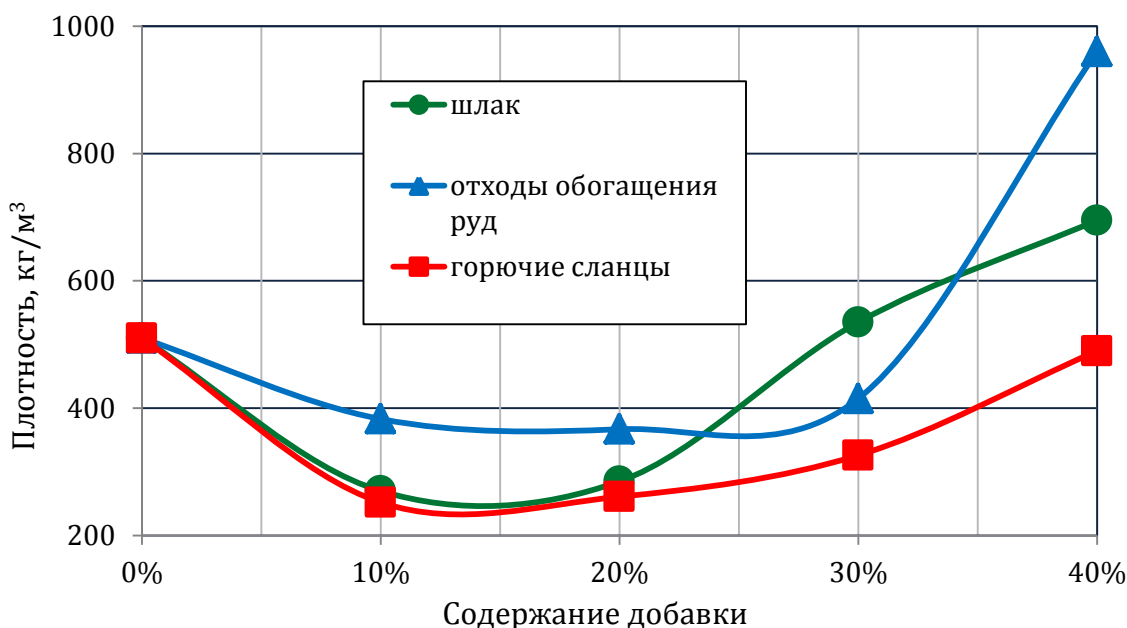


Рис. 3 – Влияние вида и количества кремнеземистых добавок на плотность пеностекломатериала

Влияние отходов обогащения магнетитовых руд проявляется в укрупнении пор, изменении плотности обожженной массы (рис. 3). Оптимальное количество отходов 10 – 20 % обеспечивает наименьшую плотность материала с закрытыми порами и равномерной ячеистой структурой (рис. 4).

Влияние горючих сланцев проявляется в увеличении внутренней пустотности образцов пеностекла, образовании открытых пор на поверхности, что повышает водопоглощение материала (рис. 4). После обжига наблюдается значительное снижение массы образцов за счет сгорания угля, присутствующего в горючих сланцах. Внутренняя поверхность образцов оплавлена. Оптимальное количество добавки сланцев 10 – 30 % (рис. 3).

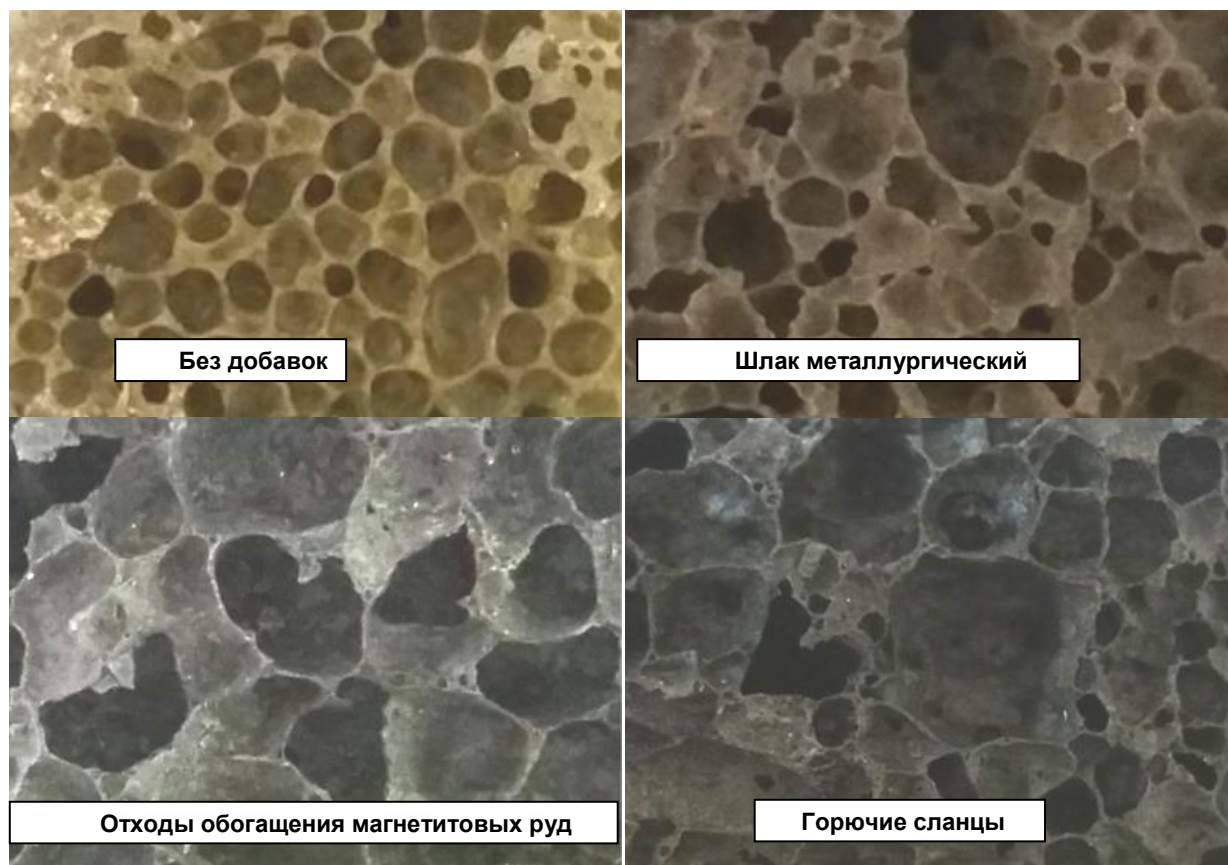


Рис. 4 – Влияние вида кремнеземистых добавок (20%) на структуру пеностекломатериала

Стекломатериал с добавкой металлургического шлака отличается наибольшей пористостью, наименьшим водопоглощением.

При обжиге стекольных масс, содержащих отходы обогащения магнетитовых руд и горючие сланцы, формируются поры различного очертания и размера, что обусловлено наличием в добавках веществ, образующих газовую фазу при обжиге.

Это подтверждают результаты исследования поризованных стекло материалов на основе порошкестеклобоя с добавкой пирита, содержащегося в отходах обогащения магнетитовых руд. Введение 5 – 15% пирита снижает температуру пиропластического синтеза пеностекломатериалов на 100°C , способствует изменению размера и формы ячеек (рис. 5).

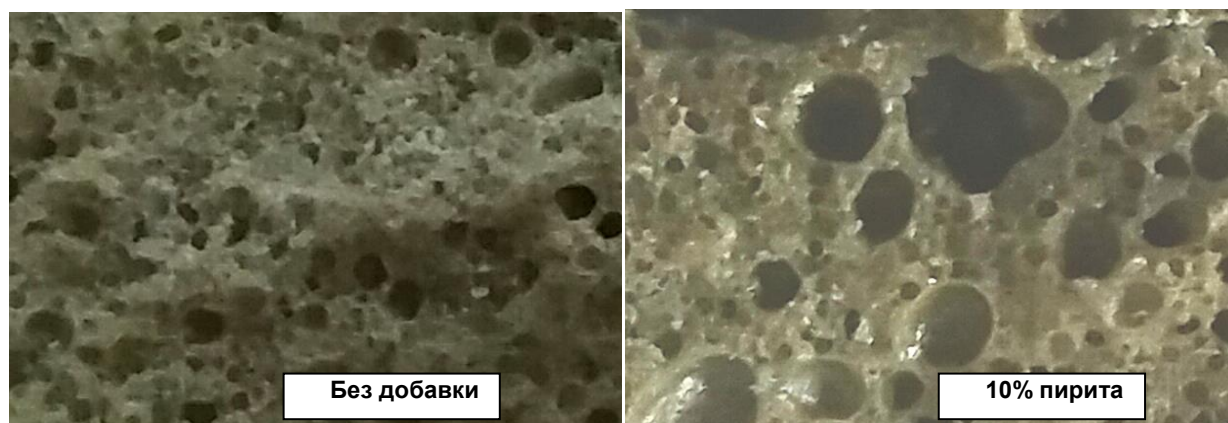


Рис. 5 – Влияние пирита на поризацию стекломассы

Для обоснования изменений структуры поризованных стекло материалов, полученных с добавкой горючих сланцев, исследовано влияние угля на поризацию стекломассы (рис. 6).

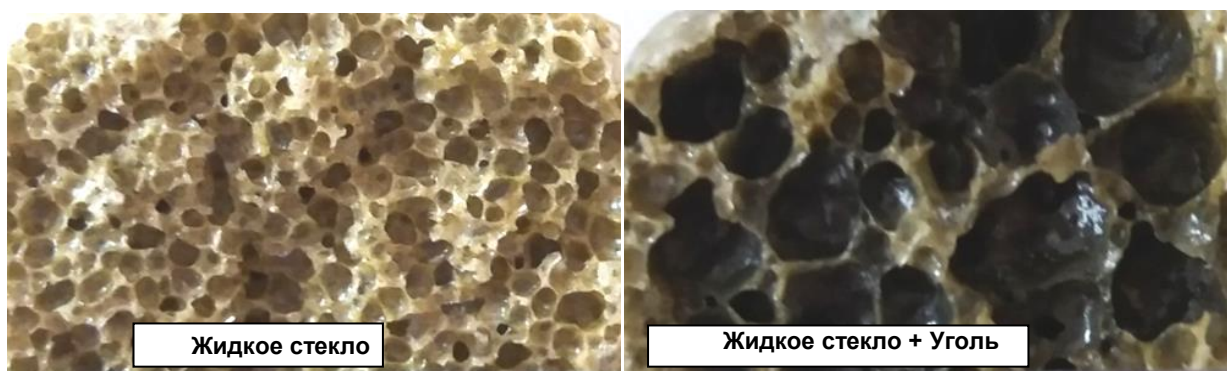


Рис. 6 – Влияние углеродсодержащей добавки на поризацию стекломассы

Выявлено, что введенная в состав стекольной смеси алюмосиликатная микросфера способствует формированию более равномерной и прочной структуры пеностекломатериала. Поры замкнутые, равномерно распределены по объему материала. Размер пор менее 0,5 мм. Форма образцов стабильна, во время обжига не деформируется. Однако с повышением концентрации микросферы увеличивается плотность материала, уменьшается размер пор (табл. 3). Предельное содержание микросферы – 20%, при введении большего количества поризация стекломассы затрудняется (рис. 7).

Таблица 3 – Влияние микросферы на свойства пеностекломатериала

Содержание микросферы, %	Свойства пеностекломатериалов		
	плотность, кг/м ³	водопоглощение, %	коэффициент вспучивания
0	520	5,3	2,3
10	560	10,3	1,9
20	650	9,2	1,6
30	700	15,7	1,3

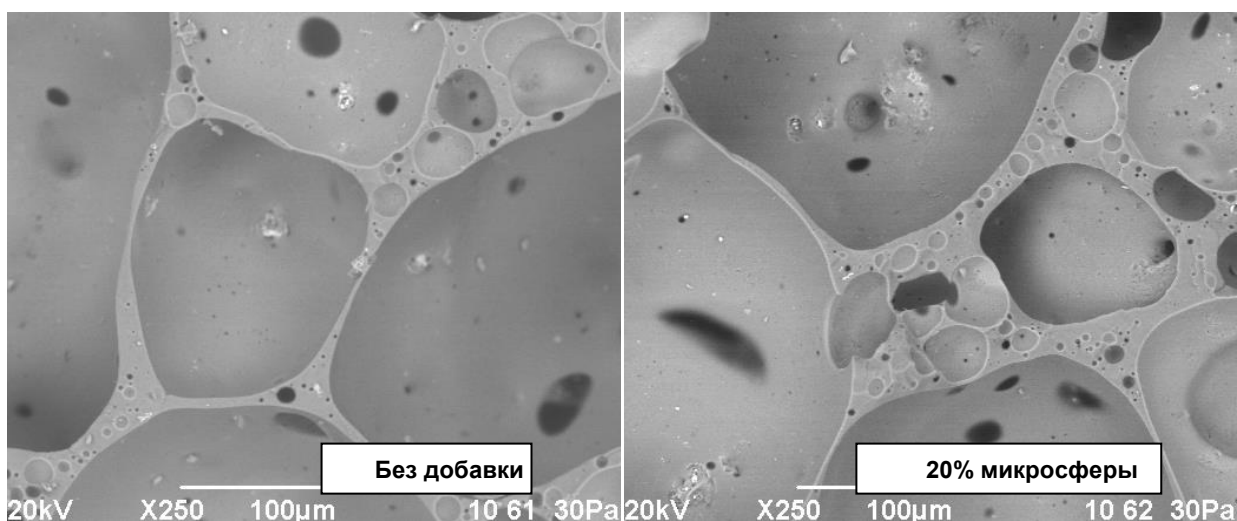


Рис. 7 – Влияние микросферы на микроструктуру обожженного материала

Следовательно, термическое вспенивание стекольной массы чувствительно к изменению химического и минерального состава компонентов.

Выводы

Определены предпочтительные условия формирования пористой структуры пеностекломатериала с использованием жидкого стекла.

Выявлена зависимость поризации стекольной массы от состава кремнеземистой добавки. Введение добавок снижает температуру пиропластического синтеза пеностекломатериалов на 25 – 75⁰С. Наличие в составе добавок газообразующих составляющих обуславливает образование дополнительного количества пор. Обоснованы рациональные концентрационные пределы кремнеземистых добавок для формирования высокопористых структур.

Литература

1. Казанцева, Л.К. Особые свойства пеностекла из природного сырья / Л.К.Казанцева, Г.И. Стороженко // Строительные материалы. 2013. № 9. С. 34 – 38.
2. Лотов, В. А. Получение пеностекла на основе природных и техногенных алюмосиликатов / В. А. Лотов // Стекло и керамика. 2011. № 9. С. 34 – 37.
3. Казьмина, О.В. Пеностеклокристаллические материалы на основе природного и техногенного сырья /О. В. Казьмина и [др.]. Томск: Изд-во ТПУ, 2014. 246 с.
4. Минько, Н.И. Стеклокристаллическое пеностекло из шлаков / Н.И. Минько, А.И. Кузьменко // Стекло мира. 2011. № 3. С. 78 – 79.
5. Никитин, А.И. Теплоизоляционные материалы и изделия на основе трепелов Потанинского месторождения / А.И. Никитин и [др.] // Строительные материалы. 2014. № 8. С. 34 – 38.
6. Самойленко, В.В. Роль рецептурно-технологических факторов в формировании пеностекла / В.В. Самойленко, О.С Татаринцева // Стекло и керамика. 2013. №6. С. 3 – 5
7. Kazantseva, L.K. Chemical Processis During Energy-Saving Preparation Lightweight Ceramics / L.K. Kazantseva, S.V. Rashchenko // J. Am. Ceram. Soc. 2014. Vol. 97. P.1743 – 1749.
8. Chen, L. The influence of carbon nanotube aspect ratio on the foam morphology of MWNT/PMMA nanocomposite foams / L. Chen and [others] // Polymer. 2010. Vol. 51. P. 2368 – 2375.
9. Kourti, I. Properties and microstructure of lightweight aggregate produced from lignite coal fly ash and recycled glass / I. Kourti, C. R. Cheeseman // Resources, Conservation and Recycling. 2010. Vol. 54. P. 769 –775.
10. Chen, B. Preparation of sintered foam glass with high fly ash content / B. Chen and [others] // Materials Letters. 2011. Vol. 65. P. 3555 – 3558.

References

1. Kazanceva, L.K. *Osobyje svoystva penostekla iz prirodnogo syr'ja* [The special properties of foam glass from natural raw materials] / L.K.Kazanceva, G.I. Storozhenko // *Stroitel'nye materialy* [Building materials]. 2013. № 9. P. 34 – 38.
2. Lotov, V. A. *Poluchenie penostekla na osnove prirodnyh i tehnogennyh aljumosilikatov* [Production of foam glass from the natural and technogenic aluminum silicates] / V. A. Lotov // *Steklo i keramika* [Glass and ceramic]. 2011. № 9. P. 34 – 37.
3. Kaz'mina, O.V. *Penosteklokristallicheskie materialy na osnove prirodnogo i tehnogennogo syr'ja* [Foam glass crystalline materials based on the natural and technogenic materials] /O. V. Kaz'mina and [others]. Tomsk: Publishing house of TPU, 2014. 246 p.
4. Min'ko, N.I. *Steklokristallichesкое penosteklo iz shlakov*[Crystal glass foam glass from slags] / N.I. Min'ko, A.I. Kuz'menko // *Steklo mira* [Glass of the world]. 2011. № 3. P. 78 – 79.
5. Nikitin, A.I. *Teploizoljacionnye materialy i izdelija na osnove trepelov Potaninskogo mestorozhdenija* [Thermal insulating materials and products on the basis of tripoli Potanin the field] / A.I. Nikitin and [others] // *Stroitel'nye materialy* [Building materials] 2014. № 8. P. 34 – 38.
6. Samojlenko, V.V. *Rol' recepturno-tehnologicheskikh faktorov v formirovanii penostekla* [The role of retseptur and technological factors in the formation of the foam glass] / V.V. Samojlenko, O.S Tatarinceva // *Steklo i keramika* [Glass and ceramic]. 2013. №6. P. 3 – 5
7. Kazantseva, L.K. Chemical Processis During Energy-Saving Preparation Lightweight Ceramics / L.K. Kazantseva, S.V. Rashchenko // J. Am. Ceram. Soc. 2014. Vol. 97. P.1743 – 1749.
8. Chen, L. The influence of carbon nanotube aspect ratio on the foam morphology of MWNT/PMMA nanocomposite foams / L. Chen and [others] // Polymer. 2010. Vol. 51. P. 2368 – 2375.
9. Kourti, I. Properties and microstructure of lightweight aggregate produced from lignite coal fly ash and recycled glass / I. Kourti, C. R. Cheeseman // Resources, Conservation and Recycling. 2010. Vol. 54. P. 769 –775.
10. Chen, B. Preparation of sintered foam glass with high fly ash content / B. Chen and [others] // Materials Letters. 2011. Vol. 65. P. 3555 – 3558.