

УДК 691.618.93

ПЕНОСТЕКЛОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СТЕКОЛЬНЫХ ОТХОДОВ БЫТОВОГО И ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ И СИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

М.И. Москвичёв, В.Е. Гайшун, В.В. Сидский, Я.А. Косенок, В.В. Васькевич,
А.С. Русыкин, П.С. Яночкин

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

FOAM-GLASS MATERIALS BASED ON GLASS WASTE OF DOMESTIC AND INDUSTRIAL ORIGIN AND ALKALIUM METAL SILICATES

M.I. Moskvichyov, V.E. Gaishun, V.V. Sidsky, Ya.A. Kosenok, V.V. Vaskevich,
A.S. Rusykin, P.S. Yanochkin

F. Scorina Gomel State University

Представлена методика получения пеностекломатериалов на основе силикатов щелочных металлов и вторичного минерального сырья: стекольных отходов бытового и промышленного происхождения. Определены оптимальные составы и режимы термической обработки пеностекла. Исследованы структурные и теплофизические характеристики полученных материалов.

Ключевые слова: пеностекло, стеклобой, порообразователь, плотность, водопоглощение, теплопроводность.

A method for producing foam glass materials based on alkali metal silicates and secondary mineral raw materials: glass wastes of domestic and industrial origin is presented. The optimal compositions and modes of heat treatment of foam glass are determined. The structural and thermophysical characteristics of the obtained materials are investigated.

Keywords: foam glass, cullet, foaming agent, density, water absorption, heat conductivity.

Введение

Современное состояние строительной отрасли предполагает активное использование теплоизоляционных материалов для увеличения энергоэффективности зданий и сооружений, снижение затрат основных строительных материалов, уменьшение толщины и облегчение ограждающих конструкций [1]. Актуальным вопросом является получение новых теплоизоляционных материалов, обладающих стабильными теплофизическими и физико-механическими характеристиками: низкой теплопроводностью (не более $0,175 \text{ Вт/(м·К)}$), небольшой средней плотностью (до 600 кг/м^3), малым водопоглощением (не более 10%), экологической чистотой, устойчивостью к высоким температурам и агрессивным средам [1]–[3].

Пеностекло представляет собой пористый неорганический материал, имеющий форму блоков или гранул, который получают из смеси порошка стекла с порообразователем. Основными преимуществами пеностекла перед другими теплоизоляционными материалами являются устойчивость к влаге, относительно высокая механическая прочность, негорючесть и биологическая стойкость [3], [4].

Снижение стоимости сырьевых материалов для получения пеностекла является важной задачей. В качестве исходного компонента активно применяется кремнеземсодержащее сырье –

полезные ископаемые, щелочесодержащие горные породы, отходы химической промышленности. Ископаемыми полезными материалами, используемыми для получения блочного и гранулированного пеностекла, являются трепелы, опоки, диатомиты, перлиты, цеолитсодержащие породы, алюмосиликатные породы (глины, суглинки, глинистые сланцы, граниты, золы ТЭЦ, гранитоидные породы) [4]–[6].

Ряд работ посвящен использованию вторичного сырья в производстве пеностекла, в том числе невозвратного стеклобоя, получаемого при производстве листового, тарного, электротехнического стекла [3], [7], [8]. Использование вторичного сырья в процессе производства пеностекла позволяет решить ряд проблем, связанных с сырьевой базой, высокой стоимостью и экологической безопасностью получаемых материалов.

На размеры и форму пор и, как следствие, на характеристики пеностекломатериалов влияет тип и концентрация применяемого порообразователя. Наиболее распространены два вида порообразователей: карбонатные, которые разлагаются с выделением CO_2 и углеродсодержащие – выделяющие газ вследствие реакции окисления кислородом и триоксидом серы, растворенным в стекломассе [3]. В работе [9] отмечается, что применение традиционных углеродных порообразующих компонентов, в частности, антрацита,

содержащего до 1,5 масс. % серы, снижает экологическую безопасность пеностекломатериалов и исключает возможность их применения для внутренней отделки жилых помещений.

В работах [10], [11] при получении вспененных теплоизоляционных материалов в качестве порообразователя применяется жидкое стекло, использование которого позволяет увеличить содержание связанной воды в системе на этапе приготовления шихты. Испарение связанной воды в процессе вспенивания пеностекла значительно снижает вязкость расплава и способствует снижению плотности материала и формированию равномерно замкнутых пор [4].

Целью проводимых исследований являлось изучение возможности получения пеностекломатериалов на основе вторичного минерального сырья, в частности, стекольных отходов бытового и промышленного происхождения, с применением экологически безопасных порообразователей и формирование структуры конечного вспененного пеностекломатериала с помощью разработанных оригинальных технологических приёмов.

1 Методика эксперимента

Для получения пеностекломатериалов наиболее подходящими характеристиками обладают стекла следующего состава: 60–72,5 масс. % SiO_2 , 0–2,5 масс. % Fe_2O_3 , 4,5–6 масс. % CaO , 1,5–2,5 масс. % MgO , 12,5–15,0 масс. % Na_2O [12]. Содержание основных оксидов в оконном и бутылочном стекле, которые наиболее часто встречаются в твердых бытовых отходах, удовлетворяет вышеприведенному соотношению [4]. В качестве стекольных отходов использовали бой коричневого и полубелого тарного стекла, состав которых представлен в таблице 1.1.

Стеклобой предварительно измельчался в шаровой мельнице FRITSCHE Pulverisette 0 и просеивался через сито с диаметром ячейки 0,1 мм. Затем молотый стеклобой смешивался с натриевым жидким стеклом (ГОСТ 13078-81) [13] (а также, при необходимости, с водой) в соотношениях, представленных в таблице 1.2.

Полученная смесь помещалась в сушильный шкаф, где в течение 4–5 часов при 80° С происходило её отверждение. Затем отвержденную смесь измельчали на мелкие частицы и засыпали их в металлическую форму. Внутренние стенки формы заранее покрывались каолиновой пастой для предотвращения прилипания расплавленного стекла к металлической поверхности. Форма помещалась в муфельную печь, где при температуре от 850° до 900° С происходило образование пористой структуры, скорость нагрева составляла 450° С / час. В процессе термической обработки пеностекломатериалов особое внимание следует уделить наличию зоны резкого охлаждения. На данном этапе проводилась фиксация структуры и формы вспененных материалов,

что предотвращало оседание вспененной стекломассы и образование впадин в центре блоков, а также способствовало улучшению конечной структуры пеностекла. Температурный график процесса спекания представлен на рисунке 1.1.

Таблица 1.1 – Состав полубелого и коричневого тарных стекол

Виды стекла	Состав, масс. %			
	SiO_2	CaO	Na_2O	Оксиды Al, Fe, Mg, K и др.
Полубелое тарное стекло	67–68	10,5–11,0	14,5–15,5	6,5–8,0
Коричневое тарное стекло	69–70	9–10	14,5–15,5	4,5–7,5

Таблица 1.2 – Состав и соотношения исходных компонентов сырьевой смеси для получения пеностекломатериалов

№ образца	Компоненты	Соотношение, масс.ч.
1	Коричневый тарный стеклобой: жидкое стекло	1:0,5
2	Полубелый тарный стеклобой: жидкое стекло	1:1,2
3	Полубелый тарный стеклобой: жидкое стекло: вода	1:0,8:0,5

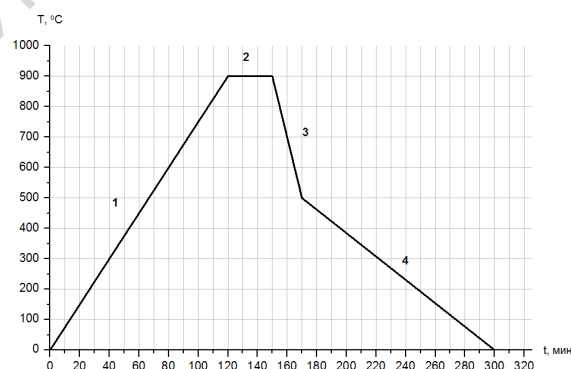


Рисунок 1.1 – Температурный график процесса спекания пеностекла: 1 – нагрев, 2 – плавление и образование пор, 3 – резкое охлаждение и стабилизация структуры, 4 – отжиг

После завершения термической обработки готовый материал извлекался из формы и обрабатывался до требуемых геометрических размеров.

2 Результаты и их обсуждение

Внешний вид поверхности полученных образцов пеностекла представлен на рисунке 2.1.

Полученные образцы имеют пористую, преимущественно замкнутую, структуру, поры равномерно распределены по всему объёму образца. Окраска образцов пеностекла зависела от цвета стеклобоя, используемого при их изготовлении.

Теплопроводность полученных пеностекломатериалов определялась с помощью измерителя теплопроводности ИТП-МГ4 «100».

Плотность образцов была установлена согласно ГОСТ 12730.1–78 при состоянии их естественной влажности [14]. Образцы, имеющие правильную прямоугольную форму, взвешивали с точностью до 0,1 грамма и определяли их объем. Объемную массу в $\text{г} / \text{см}^3$ вычисляли по формуле:

$$\rho_{\text{об.}} = \frac{M_c}{V},$$

где M_c – масса высушенного образца в граммах; V – объем образца в см^3 .

Для установления величины водопоглощения образцы пеностекла высушивали до постоянной массы (удаляли физически связанную воду) и погружали в ёмкость с водой, нагретой до комнатной температуры $(20 \pm 3)^\circ \text{C}$. Для полного погружения образца в воду на время испытания сверху помещали груз соответствующей массы. Через 24 часа образец вынимали из воды, удаляли с его поверхности избыточную воду и производили взвешивание. Масса вытекающей воды из пор образца в процессе взвешивания включалась в определяемую массу образца. Водопоглощение отдельного образца W_m по массе определяли по ГОСТ 12730.3–78 [15] по формуле:

$$W_m = \frac{m_b - m_c}{m_c} \cdot 100\%,$$

где m_c – масса высушенного образца, г; m_b – масса водонасыщенного образца, г.

Результаты исследования характеристик полученных пеностекломатериалов представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики полученных образцов пеностекла

№ образца	1	2	3
Размеры пор, мм	0,5–1,0	2,0–5,0	3,0–7,0
Плотность, $\text{г} / \text{см}^3$	0,81	0,54	0,32
Водопоглощение за 24 ч., масс. %	3,1	3,4	3,8
Теплопроводность, $\text{т} / (\text{м} \cdot ^\circ \text{C})$	0,108	0,081	0,072

Установлено, что на увеличение размеров пор и, как следствие, уменьшение плотности материала влияет исходная концентрация жидкого стекла в шихте. Дополнительное введение воды на этапе приготовления шихты позволяет снизить плотность пеностекла. Значения водопоглощения полученных образцов не превышают 3,8 масс. %, что удовлетворяет требованиям к современным теплоизоляционным материалам. Установлено, что теплопроводность полученных материалов практически линейно зависит от их плотности, поэтому наилучшие теплоизоляционные характеристики имеет образец № 3, обладающий наименьшей плотностью.

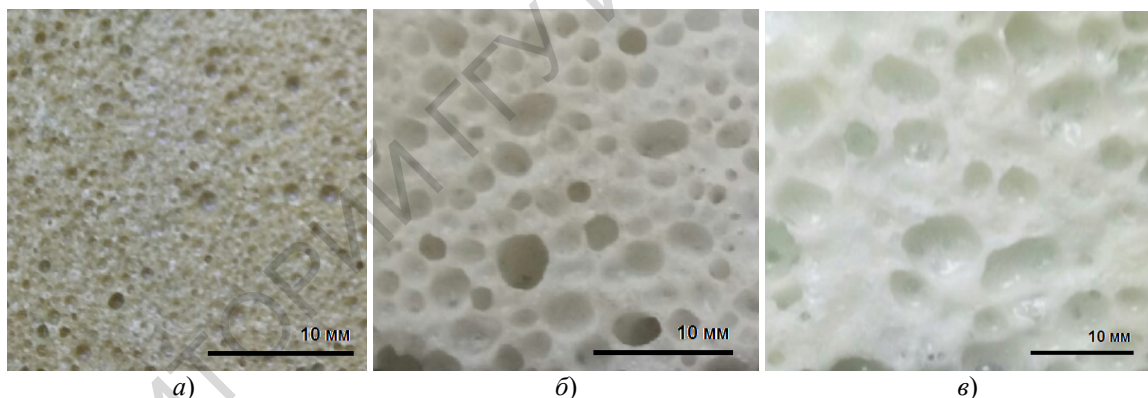


Рисунок 2.1 – Изображение пористой структуры образцов пеностекла (а – образец № 1, б – образец № 2, в – образец № 3)

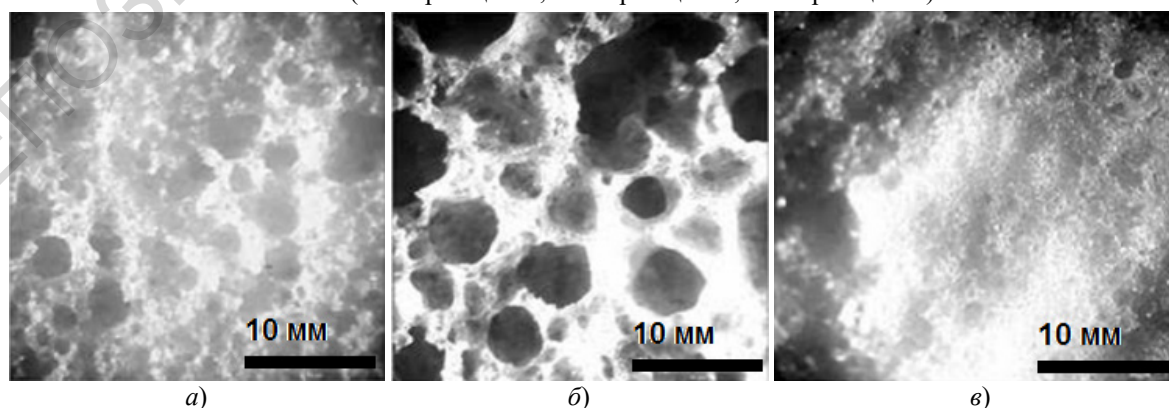


Рисунок 2.2 – Микрофотографии среза образцов пеностекла, полученных при различных температурах: а – 800°C ; б – 900°C ; в – 950°C

В результате проведенных исследований было получены образцы пеностекломатериала состава № 2 при температурах 800° С, 900° С и 950° С. Микрофотографии среза образцов представлены на рисунке 2.2.

Из рисунка 2.2 видно, что при высокой температуре обработки высушенной и измельченной шихты происходит размягчение стеклянных частиц и их последующее спекание. За счёт выделяющихся газов, образующихся при разложении порообразователя, вязкая стеклянная масса постепенно вспенивается и происходит образование системы открытых и закрытых пор. В нашем случае оптимальную структуру и размеры пор можно получить при температуре 900° С. При превышении этого значения происходит оплавление пористой структуры пеностекла, оседание вспененной стекломассы и резкое уменьшение размеров пор.

Заключение

Разработаны составы, определены этапы методики получения и установлен оптимальный режим температурной обработки пеностекломатериалов на основе стекольных отходов и экологически безопасного порообразователя – жидкого стекла. Температурная обработка предполагает этапы нагрева, плавления и образования пор, резкого охлаждения и отжига. Установленная оптимальная температура плавления и формирования пористой структуры пеностекломатериалов составляет 900° С. Полученные материалы устойчивы к воздействию влаги, высоких температур, имеют невысокую теплопроводность и, в зависимости от характеристик, могут применяться в качестве как конструкционных, так и теплоизоляционных материалов. Разработанная методика позволяет эффективно использовать стекольные отходы, решает проблему их утилизации, расширяет сырьевую базу и уменьшает экономические затраты на производство пеностекла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Щербак, А.С. Исследование свойств современных теплоизоляционных материалов / А.С. Щербак // Наука и прогресс транспорта. Вестник Днепропетровского национального университета железнодорожного транспорта. – 2013. – № 2 (44). – С. 136–143.
2. Тихонов, В.Б. Особенности использования современных теплоизоляционных материалов на полимерной основе / В.Б. Тихонов, М.П. Колесниченко // Энергобезопасность и энергосбережение. – 2011. – № 1. – С. 24–27.
3. Производство стеклообразных пеноматериалов: проблемы и решения / Р.Г. Мелконян [и др.] // Вестник Кольского научного центра РАН. – 2018. – № 1 (10). – С. 133–156.

4. Семейных, Н.С. Анализ использования различных сырьевых компонентов в производстве гранулированного пеностекла / Н.С. Семейных, Г.В. Сопегин // Вестник ПНИПУ. Строительство и архитектура. – 2017. – № 1. – С. 60–74.

5. Дамдинова, Д.Р. Эффективные пеностекла на основе отходов промышленности и природного сырья Предбайкалья / Д.Р. Дамдинова, А.А. Кулюкин // Вестник ИргТУ. – 2012. – № 3 (62). – С. 64–69.

6. Бобкова, Н.М. Пеностекло на основе отходов промышленного производства / Н.М. Бобкова, С.Е. Баранцева, Е.Е. Трусова // Стекло мира. – 2006. – № 4. – С. 90–91.

7. Preparation of foam glass from waste glass and fly ash / J. Bai, X. Yang, S. Xu, W. Jing, J. Yang // Materials Letters. – 2014. – № 136. – P. 52–54.

8. SaeediHeydari, M. Influence of Co_3O_4 , Fe_2O_3 and SiC on microstructure and properties of glass foam from waste cathode ray tube display panel (CRT) / M. SaeediHeydari, S.M. Mirkazemi, S. Abbasi // Advances in Applied Ceramics. – 2014. – Vol. 113, № 4. – 234–239.

9. Новое пеностекло на основе промышленных отходов / В.В. Артамонов [и др.] // Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого. – 2009. – № 2 (37). – С. 69–73.

10. Сырьевая смесь для изготовления теплоизоляционного материала: пат. 16311 Респ. Беларусь, МПК C04B 28/26 / Б.В. Плющ, В.Е. Гайшун, М.Н. Капшай, Я.А. Косенок; заявитель УО «Гом. гос. ун-т». – № 20101926; заявл.: 30.12.2010; дата публ.: 28.05.2012.

11. Композиция для изготовления теплоизоляционного материала: пат. 2209793 Рос. Федерация: МПК⁷ C04B028/26 C04B038/06 / В.И. Ремизникова, В.Х. Фахрутдиннова, В.Г. Хозин, Е.А. Никифоров; заявитель и патентообладатель ООО Производственно-инвестиционная компания «ДиатомитИнвест». – №20113119, заявл.: 21.11.2001; дата публ.: 10.08.2003.

12. Кулаева, Н.С. Пеностекло из стеклобоя / Н.С. Кулаева, М.С. Гаркави // Строительные материалы. – 2007. – № 3. – С. 74.

13. ГОСТ 13078–81. Стекло натриевое жидкое. Технические условия. – Введ. 1982-01-01 с изменениями. – Минск: Гос. комитет по стандартизации РБ. – 20 с.

14. ГОСТ 12730.1–78. Бетоны. Методы определения плотности. – Введ. 1980-01-01. – Минск: Гос. комитет по стандартизации РБ. – 8 с.

15. ГОСТ 12730.3–78. Бетоны. Метод определения водопоглощения. – Введ. 1980-01-01. – Минск: Гос. комитет по стандартизации РБ. – 8 с.

Поступила в редакцию 29.10.19.