

М. А. БЕЗБОРОДОВ и И. А. КОНОПЕЛЬКО

О ПОЛУЧЕНИИ ПЕНОСТЕКЛА ИЗ ПОЛОЦКОЙ И ВИТЕБСКОЙ ЛЕГКОПЛАВКИХ ГЛИН

Пеностекло—эффективный строительный материал, имеющий большое будущее. Пеностекло является хорошим тепло- и звукоизолятором; оно водо- и газонепроницаемо, температуроустойчиво, легкое по весу, не гниет и не подвергается разрушению под воздействием химических реагентов, достаточно механически прочное, но легко поддается механической обработке. Все указанные свойства обуславливают возможность широкого использования этого материала в строительстве.

Однако в настоящее время объем производства пеностекла далеко отстает от потребностей народного хозяйства. Как строительный материал пеностекло не получило еще должного применения, что обусловлено, в частности, высокой его себестоимостью. Сырье, которое служит в настоящее время для производства пеностекла, является дорогим. Возникает законное требование о снижении себестоимости пеностекла за счет изыскания и использования для его производства дешевого сырья. Таким сырьем могут служить легкоплавкие глины. О возможности получения из них пеностекла говорят работы, выполненные некоторыми исследователями.

В Центральном научно-исследовательском институте строительных материалов УССР Е. М. Каленов и Т. Т. Троцко провели исследования по получению пеностекла из легкоплавких спондиловых глин Украины [1]. Большое содержание окиси кальция (до 30%) и окислов железа (до 5%) обеспечивало низкую температуру их плавления (1250—1300°). Как указывают авторы, при 1400° получался жидкотекучий расплав. Глина плавилась в вагранке. Вытекающий из нее расплав гранулировали в проточной холодной воде, после чего стекло в виде зерен подвергалось тонкому помолу в шаровой мельнице. Для вспенивания порошкообразного стекла в качестве газообразователя применялся кокс или мел в количестве 1—2% от веса массы. Пеностекольная шихта вспенивалась при

температуре 1100—1150°. Физико-технические свойства пено-стекла, полученного из спондиловых глин, оказались вполне удовлетворительными: объемный вес—0,18—0,60 г/см³, водо-поглощение—1,71—8,00% и механическая прочность—13—117 кг/см². Большой интерес представляет разработанная авторами схема технологического процесса, которая может служить основой при организации производства пеностекла из глин.

Работа по определению пригодности подмосковных глин для получения пеностекла была проведена в Московском ордена Ленина химико-технологическом институте имени Д. И. Менделеева И. И. Китайгородским и Т. Н. Кешишяном [2]. Химический состав подмосковной глины (69,93—70,73% SiO₂; 12,17—17,12% Al₂O₃; 5,68—6,72% Fe₂O₃; 1,40—3,11% CaO; 1,50—1,71% MgO; 6,36—9,02% п.п.п.) говорит о том, что для получения жидкотекучего расплава требуется достаточно высокая температура. Для понижения температуры плавления глины авторы вводили добавки доменного шлака, мела и сульфата натрия. Чтобы обеспечить процесс вспенивания, к порошку стекла добавлялось 3% тонкоизмельченного кокса. Вспенивание пеностекольной шихты начиналось при 800° для стекла состава: 57,00% SiO₂, 13,91% Al₂O₃, 4,59% Fe₂O₃, 14,89% CaO, 1,2% MgO, 8,40% Na₂O и при 900° для стекла состава: 63,2% SiO₂, 15,30% Al₂O₃, 6,70% Fe₂O₃, 0,08% MnO, 13,10% CaO, 1,5% MgO, 0,4% Na₂O. Состав шихт в первом случае соответствовал: 65% глины, 20% мела и 15% сульфата натрия, во втором—75% глины и 25% доменного шлака. Авторы указывают, что полученные образцы пеностекла имели большое водопоглощение. С уменьшением объемного веса пеностекла от 0,41—0,38 г/см³ до 0,33—0,31 г/см³ оно возрастало от 20 до 180—200%. По приведенным данным водопоглощения нельзя еще судить о том, что глины являются малоэффективным сырьем для производства пеностекла, ибо первая упоминавшаяся здесь работа говорит об обратном.

Как показывает приведенный анализ исследований, для получения пеностекла из глиняного сырья требуется повышенная температура вспенивания пеностекольной шихты. Очень важным фактором в технологии его производства является температурный интервал размягчения порошка стекла. Чем меньше этот интервал (чем «короче» стекло), тем строже нужно соблюдать температурный режим вспенивания, т. е. тем меньше должны быть колебания температур, особенно в зоне спекания пеностекольной шихты.

Известно, что различные типы глин отличаются друг от друга по своему химическому составу. Некоторые глины одного и того же месторождения имеют довольно различный химический состав главным образом по глубине залегания.

Использование глин непостоянного химического состава для получения пеностекла нарушало бы технологический режим производства. Для исправления химического состава глин необходимо дополнительное введение тех или иных компонентов, в частности песка и мела. Введение мела предусматривает и другую цель—понижение температуры плавления глины. Количество песка и мела, которое необходимо добавить к глине, зависит от их влияния на технологические и физико-технические свойства пеностекла—температуру начала вспенивания и температурный интервал размягчения порошка стекла, объемный вес, механическую прочность и др.

Выполненное авторами исследование и ставило своей целью установить влияние отдельных компонентов, в частности песка и мела, добавляемых к глине, на процесс получения пеностекла и в первую очередь на изменение температуры вспенивания пеностекольной шихты. При решении вопроса о влиянии количества добавок к глинам на температуру вспенивания пеностекла предварительно были проведены исследования по получению пеностекла с различными газообразователями, из которых наиболее ценным оказался кокс. Экспериментальные работы были проведены в лаборатории силикатов Института геологических наук Академии наук БССР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

а) Синтез стекол

Для проведения исследований были взяты белорусские ленточные глины двух месторождений: полоцкая глина месторождения «Поздняки» и глина Витебского комбината стройматериалов. Химический анализ глин, выполненный в геохимической лаборатории Института геологических наук Академии наук БССР, приведен в таблице 1.

Таблица 1

Глина	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O ¹	п. п. п.
Полоцкая . . .	55,82	13,96	7,14	7,90	2,90	4,53	8,25
Витебская . . .	51,47	18,40	4,56	9,42	3,74	3,38	9,03

Для понижения температуры плавления к глине добавлялся мел (до 35% от веса глины), а для увеличения температурного интервала размягчения в шихту вводились добавки песка (до 15% от веса глины).

Состав шихт и расчетные составы стекол приведены в таблице 2.

¹ Определено по разности.

Таблица 2

№ стекло ¹	Составы шихт в вес. ч.			Расчетные составы стекол в вес. %					
	глина	мел	песок	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O
1 п	100	—	—	60,26	15,23	7,79	8,62	3,16	4,94
2 п	100	10	—	56,44	14,35	7,33	13,76	2,97	4,65
3 п	100	20	—	53,97	13,56	6,94	18,31	2,81	4,39
4 п	100	25	—	52,57	13,24	6,75	20,44	2,73	4,27
5 п	100	30	—	51,22	12,90	6,59	22,46	2,68	4,15
6 п	100	20	5	56,06	12,97	6,61	17,50	2,68	4,18
7 п	100	20	10	57,97	12,40	6,33	16,74	2,57	3,99
8 п	100	20	15	59,74	11,89	6,05	16,03	2,47	3,82
9 п	100	25	5	54,73	12,65	6,44	19,50	2,61	4,07
10 п	100	25	10	56,66	12,11	6,17	18,66	2,51	3,89
11 п	100	25	15	58,44	11,62	6,90	17,89	2,42	3,73
12 п	100	30	5	53,41	12,31	6,29	21,44	2,55	3,97
13 п	100	30	10	55,37	11,82	6,03	20,54	2,44	3,80
14 п	100	30	15	57,16	11,36	5,78	19,70	2,35	3,64
15 в	100	—	—	56,57	20,23	5,01	10,96	4,11	3,72
16 в	100	10	—	53,17	19,09	4,73	15,84	3,87	3,50
17 в	100	20	—	50,76	18,05	4,47	19,75	3,66	3,31
18 в	100	25	—	49,48	17,10	4,37	21,77	3,56	3,22
19 в	100	30	—	48,28	17,14	4,26	23,73	3,46	3,13
20 в	100	35	—	47,17	16,72	4,15	25,54	3,37	3,05
21 в	100	20	5	53,00	17,24	4,27	18,85	3,49	3,15
22 в	100	20	10	55,02	16,50	4,08	18,04	3,35	3,01
23 в	100	20	15	56,91	15,79	3,92	17,28	3,22	2,88
24 в	100	25	5	51,80	16,81	4,17	20,84	4,41	3,07
25 в	100	25	10	53,76	16,09	4,00	19,94	3,27	2,94
26 в	100	25	15	55,65	15,44	3,83	19,12	3,14	2,82
27 в	100	30	5	50,52	16,40	4,07	22,70	3,32	2,99
28 в	100	30	10	52,57	15,72	3,91	21,74	3,19	2,87
29 в	100	30	15	54,48	15,12	3,75	20,88	3,07	2,75
30 в	100	35	5	49,40	16,01	3,97	24,46	3,24	2,92
31 в	100	35	10	51,50	15,38	3,74	23,47	3,11	2,80
32 в	100	35	15	53,31	14,74	3,67	22,56	3,06	2,69

Варка стекол производилась в 50-граммовых фарфоровых тиглях при максимальной температуре 1350° и выдержке 1 час. Результаты варки стекол из глин с добавками мела и песка, которые приведены в таблице 2, показали, что добавляемый к глине мел, как и следовало ожидать, обеспечивает лучший провар стекол, и расплав при высоких температурах становится более жидким. Добавка песка ведет к увеличению вязкости расплава, но в то же время делает стекла более «длинными», т. е. они медленнее затвердевают. С точки зрения вяз-

¹ Стекла с буквой „п“ в номере относятся к полоцкой глине, с буквой „в“ — к витебской.

кости расплава введение песка в глину является нежелательным, но так как добавки его способствуют более медленному затвердеванию стекла, то введение некоторого количества песка в шихту целесообразно. Отрицательное влияние его добавки на вязкость стекла в известной степени ослабляется введением в шихту повышенного количества мела. Лучшими оказались стекла, синтезированные из полоцкой глины с добавками 25—30% мела и до 10% песка и из витебской глины с добавками 30—35% мела и 5% песка.

б) Выбор газообразователя

Дальнейшие исследования заключались в определении температуры начала вспенивания порошков указанных стекол. Прежде всего необходимо было выбрать газообразователь, обеспечивающий наилучшее вспенивание стеклянного порошка. Известно, что в качестве газообразователя могут служить такие вещества, которые разлагаются с максимальным выделением газов при температуре, немного превышающей температуру размягчения стекла. При подборе газообразователя необходимо особо учитывать, чтобы не было преждевременного выделения газов до начала спекания стекольного порошка.

Температура размягчения стекол, полученных из глины с добавками мела и песка, значительно выше, чем обычных стекол, следовательно, газообразователь должен выделять газы при сравнительно высоких температурах. Предварительные исследования, заключавшиеся в выборе более эффективного газообразователя, состояли в том, что к тонкоизмельченному порошку стекла № 13п, полностью проходящего через сито № 50, добавлялись поочередно кокс, мел и сульфат натрия в количестве 2% от веса стекольного порошка. Вспенивание стекольных порошков с указанными газообразователями производилось по «лодочному» способу, описание которого дается ниже. Температура в области максимального разогрева печи равнялась 1050°, выдержка—5 минутам. Полученные результаты вспенивания порошков стекла № 13п с различными газообразователями приведены в таблице 3.

Таблица 3

Газообразователь	Температура начала вспенивания в °С	Характер вспенивания
Кокс	950	Наилучшее вспенивание при 960—1020°
Мел	—	Спекание порошка при 900° и выше
Сульфат натрия .	955	Наилучшее вспенивание при 970—1000°

Как видно из таблицы, вспенивание порошка стекла обес­печивают кокс и сульфат натрия; мел не вызвал пенообразо­вания, вероятно, по причине преждевременного его разложе­ния. В отношении сульфата натрия необходимо сказать сле­дующее. Диссоциация его обычно протекает при температуре 1200—1220°. Следовало бы ожидать, что сульфат натрия можно применять как газообразователь для таких стекол, вяз­кость которых соответствует вспениванию при температурах, по крайней мере, не ниже 1200°. Однако, как видно из таб­лицы, сульфат натрия вызывает начало вспенивания при тем­пературе 955°. Это можно объяснить преждевременным его разложением в результате химического взаимодействия с оплавленным стекольным порошком.

Опыты показывают, что сульфат натрия по сравнению с коксом дает вспенивание порошка стекла одного и того же со­става в более узком интервале температур. Это позволяет сде­лать вывод, что температура вспенивания определяется не только химическим составом стекла, но и природой газообра­зователя. По всей вероятности, в данном случае играет важ­ную роль обогащение стекла щелочами за счет сульфата нат­рия при его разложении, в результате чего понижается вяз­кость стекла, из которого состоят зерна порошка.

в) Зависимость объемного веса пеностекла от технологических факторов

Для определения влияния природы и количества газообра­зователя, температуры вспенивания и времени выдержки на изменение объемного веса пеностекла было исследовано 36 проб порошка стекла № 13п с добавками 1, 2 и 3% суль­фата натрия и угля при температурах 960, 980 и 1000° и вы­держках 5 и 10 минут. Стекло № 13п было сварено в полуза­водской печи. После гранулирования оно было измельчено в лабораторной шаровой мельнице до размера зерен менее 0,12 мм. Вспенивание порошков стекол производилось в спе­циально изготовленных шамотных формочках размером 2,5×3×8 см³. Стекланный порошок весом 25 г занимал при­близительно 1/3 емкости формочки. Формочки с порошком поме­щались в муфельную электрическую печь, предварительно ра­зогретую до заданной температуры вспенивания, и выдержи­вались определенное время (5 или 10 минут). Объемный вес образцов пеностекла определялся по формуле:

$$d = \frac{25}{2,5 \times 3h} \text{ г/см}^3,$$

где h—высота подъема пеностекольной шихты в формочке после вспенивания.

Изменение объемного веса образцов пеностекла в зависимости от природы и количества газообразователя, температуры вспенивания и времени выдержки изображено на рис. 1 и 2.

Газообразователь - сульфат натрия

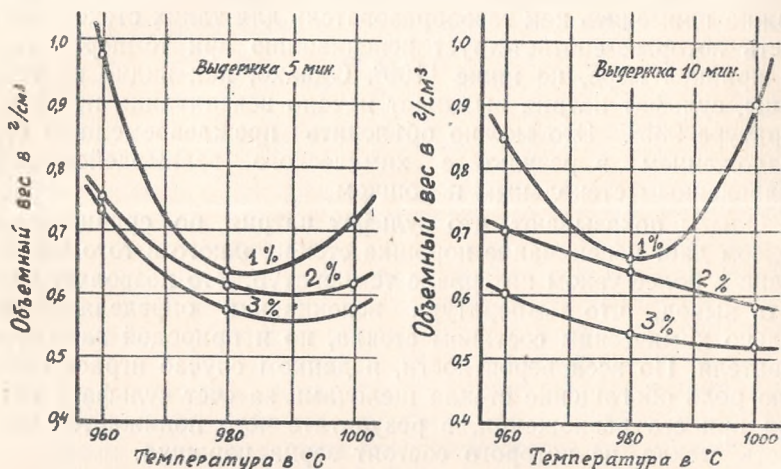


Рис. 1. Изменение объемного веса пеностекла в зависимости от температуры вспенивания и времени выдержки (стекло № 13п).

Газообразователь - кокс

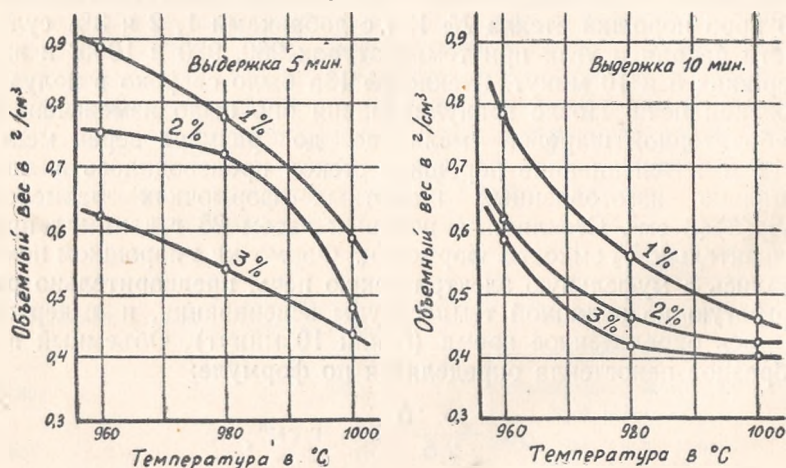


Рис. 2. Изменение объемного веса пеностекла в зависимости от температуры вспенивания и времени выдержки (стекло № 13п).

Результаты исследования показывают, что при одних и тех же условиях вспенивания меньший объемный вес имеют образцы пеностекла в том случае, если в качестве газообразователя применять кокс, но не сульфат натрия. Кроме того, кокс обеспечивает *закрытую* пористость, в то время как сульфат натрия—*открытую*.

Образцы пеностекла, полученные на основе сульфата натрия, тонули в воде несмотря на то, что их объемный вес был меньше 1; в случае применения кокса образцы пеностекла плавали на воде. При рассмотрении образцов пеностекла под лупой ($\times 20$) установлено, что их структура более однородна в случае применения кокса. Сульфат натрия как газообразователь по сравнению с коксом вызывал лучшее вспенивание при низшей температуре. Это видно из графиков, изображенных на рис. 1 и 2, которые показывают, что в случае применения сульфата натрия образцы пеностекла с наименьшим объемным весом получаются при температуре вспенивания 980° , тогда как в случае применения кокса—при 1000° .

Таким образом, можно сказать, что при нагревании порошка стекла кокс и сульфат натрия как газообразователи ведут себя различно. Это можно объяснить тем, что при нагревании пеностекольной шихты сульфат натрия, как уже упоминалось, вступает во взаимодействие со стекольным порошком. На основании проведенных опытов также установлено, что как при применении кокса, так и сульфата натрия меньший объемный вес образцов пеностекла получается в том случае, если вспенивание протекает при температуре, на $20\text{--}50^\circ$ превышающей начальную температуру вспенивания. Кривые графиков (рис. 1 и 2) показывают, что с увеличением количества газообразователей от 1 до 3% объемный вес пеностекла во всех случаях уменьшается.

г) Температура начала вспенивания стекол различного состава

Стекла, сваренные в силитовой печи из смесей глины с мелом и песком (составы их указаны в таблице 2), измельчались в фарфоровой ступке до такой тонкости, что весь порошок проходил через сито № 50. К порошкам стекол во всех случаях добавлялся газообразователь — тонкоизмельченный кокс—в количестве 3% от веса порошка. О температуре вспенивания пеностекольных шихт принято судить по температуре размягчения стекол, по падению пироскопов, сформованных из тонкоизмельченного порошка стекла, или по деформации стеклянных нитей. Следует, однако, отметить, что по температуре размягчения стекол нельзя уверенно говорить о температуре вспенивания, так как для стекол различного состава разность между температурами вспенивания и размягчения изменяется

в довольно значительных пределах. Это обусловлено различным изменением вязкости стекол в одном и том же интервале температур.

Для определения температуры начала вспенивания порошков стекол авторами был разработан «лодочный» способ, который напоминает в основном «метод стабильного падения температуры» при определении кристаллизационной способности стекол, впервые разработанный И. Ф. Пономаревым.

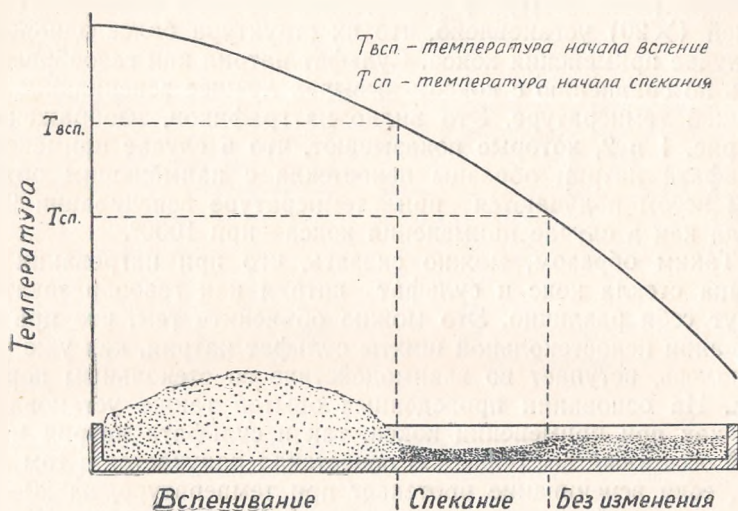


Рис. 3. Определение температуры начала вспенивания порошков стекол по «лодочному» способу.

Определение температуры начала вспенивания по «лодочному» способу заключается в следующем (см. рис. 3). Пено-стеклянная шихта в количестве 4—6 г засыпается в специально изготовленную шамотную лодочку равномерным слоем по всей ее длине. Лодочка вместе с шихтой помещается в горизонтальную трубчатую печь, в которой наблюдается равномерное падение температуры вдоль трубы. При выдерживании лодочки с шихтой в печи при постоянном температурном режиме в течение определенного времени (5—10 минут) в области высоких температур, при которых порошок начинает оплавляться, происходит вспенивание шихты. Температура начала вспенивания определяется по градуировочной температурной кривой печи. Во время опытов температура в зоне максимального разогрева печи поддерживалась 1050° , время выдержки равнялось 10 минутам.

Определенные значения температуры начала вспенивания порошков стекол приведены в таблице 4.

№ стекл	Т-ра начала вспенивания в °С	№ стекл	Т-ра начала вспенивания в °С	№ стекл	Т-ра начала вспенивания в °С	№ стекл	Т-ра начала вспенивания в °С
1 п	1020	9 п	965	17 в	1010	25 в	1000
2 п	985	10 п	955	18 в	1005	26 в	1010
3 п	965	11 п	960	19 в	995	27 в	990
4 п	970	12 п	960	20 в	995	28 в	990
5 п	980	13 п	950	21 в	1015	29 в	985
6 п	970	14 п	955	22 в	1020	30 в	985
7 п	970	15 в	нет вспен.	23 в	1030	31 в	980
8 п	975	16 в	1040	24 в	1005	32 в	980

Кривые рис. 4 и 5 показывают изменение температуры начала вспенивания порошков стекол в зависимости от количества добавок к глинам мела и песка.

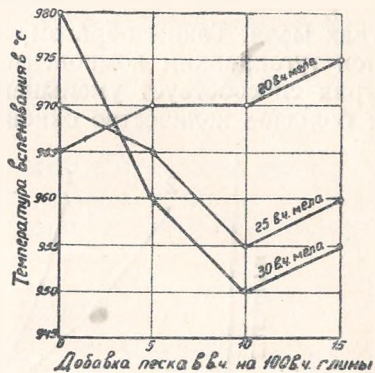
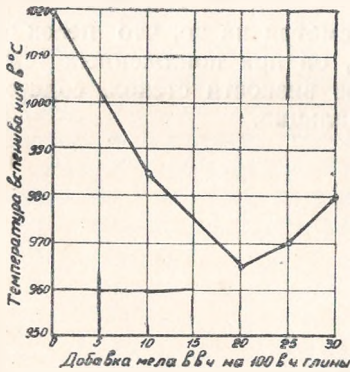


Рис. 4. Изменение температуры начала вспенивания порошков стекол в зависимости от количества добавляемых к глине мела и песка (полоцкая глина).

Как видно из таблицы 4, при одном и том же количестве добавок мела и песка значения температуры начала вспенивания ниже для стекол из полоцкой глины, чем для стекол из витебской.

Температура вспенивания стекол зависит от количества добавляемых к глинам мела и песка. На рис. 4 и 5 видно, что с увеличением добавок мела температура начала вспенивания стеклянных порошков понижается. Однако это понижение происходит до определенного количества добавки мела. Так, для полоцкой глины температура начала вспенивания пони-

жается при добавлении к глине до 20% мела; с дальнейшим увеличением количества мела она, наоборот, начинает возрастать. Добавка песка ведет к повышению температуры начала вспенивания порошков стекол при небольшом содержании мела в шихте и к ее понижению при значительных коли-

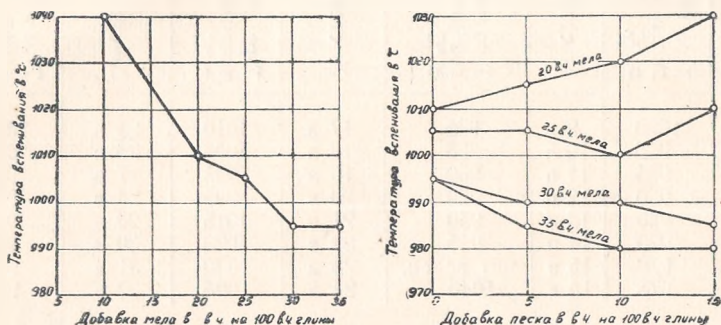


Рис. 5. Изменение температуры начала вспенивания порошков стекол в зависимости от количества добавляемых к глине мела и песка (витебская глина).

чества мела. Таким образом, несмотря на то, что песок является тугоплавким компонентом, он при пониженных температурах способствует уменьшению вязкости стекол, содержащих большое количество окиси кальция.

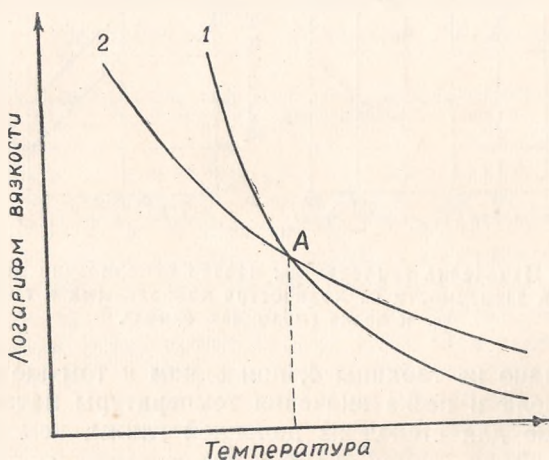


Рис. 6.

Влияние добавок песка на температуру начала вспенивания стеклянных порошков можно ясно представить по рис. 6, где схематически показан ход кривых температурной зависимости логарифма вязкости стекол.

Кривая 1 относится к стеклам с добавками мела, 2—с добавками песка. Участок кривых, расположенный правее точки А, соответствует стеклам с небольшим содержанием окиси кальция, когда добавка песка вызывает повышение вязкости, а следовательно, и температуры начала вспенивания. Наоборот, вспенивание порошков стекол с повышенным содержанием окиси кальция протекает на участке кривых, расположенном левее точки А, когда при добавке песка температура начала вспенивания понижается.

ВЫВОДЫ

1. Стекла, сваренные из белорусских легкоплавких глин—полоцкой и витебской—с добавками мела и песка без дополнительного введения щелочей, могут быть пригодны для производства пеностекла. Температура вспенивания порошков таких стекол находится в пределах 950—1050°.

2. В качестве газообразователя можно применять кокс в количестве 3% от веса порошка стекла.

3. Сульфат натрия дает открытую пористость и неоднородную структуру пеностекла, что вызывается взаимодействием сульфата натрия с размягчающимся стеклом; пеностекло, полученное с коксом, напротив, имеет закрытую пористость, более однородную структуру.

4. Установлено, что при значительном содержании в глинах окиси кальция добавка кремнезема понижает температуру вспенивания порошков стекол.

5. Разработан «лодочный» способ определения температуры вспенивания, который позволяет непосредственно наблюдать за процессом вспенивания порошков стекол в широком интервале температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каленов Е. М. и Троцко Т. Т. Изделия кристаллической и стекловидной структуры из легкоплавких глин. «Стекло и керамика» № 4, 1952.

2. Китайгородский И. И. и Кешишян Т. Н. Пеностекло. Промстройиздат, 1953.