

# Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 666.19:666.972.125

## Получение эффективного теплоизоляционного материала из вулканического стекла в псевдооживленном слое

*Хвастухин Ю.И., Костогрыз К.П.,  
Роман С.Н., Цюпяшук А.Н.*

*Институт газа НАН Украины, Киев*

Исследована возможность получения пустотелых микросфер из природного вулканического стекла — перлита. Описана лабораторная установка для проведения исследований и порядок проведения эксперимента по получению микросфер. Проведен анализ полученных экспериментальных и имеющихся теоретических данных. Физические процессы при образовании вспученного перлита и пустотелых стеклянных микросфер идентичны. Показана возможность использования перлитов, в том числе украинских месторождений, для производства заменителя зольных алюмосиликатных микросфер.

**Ключевые слова:** полые стеклянные микросферы, аппарат с псевдооживленным слоем, теплоизоляционный материал, вулканическое стекло, перлит.

Досліджено можливість одержання порожнистих мікросфер із природного вулканічного скла — перліта. Описано лабораторну установку для проведення досліджень та порядок проведення експерименту з одержання мікросфер. Проведено аналіз отриманих експериментальних та наявних теоретичних даних. Фізичні процеси при утворенні спученого перліта та порожнистих скляних мікросфер ідентичні. Показано можливість використання перлітів, у тому числі українських родовищ, для виробництва заміника зольних алюмосилікатних мікросфер.

**Ключові слова:** порожнистих скляні мікросфери, апарат із псевдозрідженим шаром, теплоізоляційний матеріал, вулканічне скло, перліт.

Микросферы — округлые частицы (сплошные или пустотелые) размером до 400 мкм из алюмосиликатного материала — получили широкое распространение как наполнитель в различных отраслях промышленности: надводном и подводном судостроении, для создания тепло- и электроизоляционных материалов, радиоэлектронике и многих других [1]. Перспективными направлениями использования микросфер являются производства сферопластиков, облегченных тампонажных материалов и буровых растворов, теплоизоляционной и облегченной строительной керамики, теплоизоляционных безоб-

жиговых материалов, эмульсионных взрывчатых веществ и водородных микроконтейнеров. Облегченные полыми микросферами полимерные материалы на основе фенольных, эпоксидных и полимерных смол, получившие за рубежом название синтактовых пен, широко применяются в заливочных компаундах и пластизолях.

Главным препятствием на пути расширения выпуска различных сферопластиков являются небольшие масштабы производства искусственных полых микросфер и дороговизна. Сырьем для их изготовления является стекло специального состава, подвергающееся после размола в

порошок термообработке в высокотемпературном газовом потоке. Источником получения алюмосиликатных микросфер является также зола-унос твердотопливных ТЭС. При сжигании пылеугольного топлива их выход составляет 0,1–1,2 % от выхода золы. При принятой в большинстве случаев на ТЭС мокрой схеме золоудаления легкие микросферы всплывают в виде пены на поверхности прудов-золоотвалов. После их сбора, сушки и классификации они отправляются потребителю. По разработке Института газа НАНУ [2] в пгт Мироновка (Киевская обл.) фирмой «Омега Минералз Украина» создано такое производство производительностью 5 тыс. т/год. Продукция идет в основном на экспорт, заменяя собой местные источники, оскудевшие из-за тенденции перехода западных твердотопливных ТЭС на низкотемпературное сжигание угля в котлоагрегатах с циркулирующим кипящим слоем.

В то же время существует такой масштабный сырьевой источник для получения микросфер, как месторождения перлита — вулканического стекла, подвергнутого в природных условиях гидротермальной обработке. В мире широко практикуется производство вспученного перлита для различных потребителей. Масштабы добычи перлита измеряются миллионами тонн в год. Термообработке для получения вспученного перлита подвергается крупная фракция сырья (щебень) 5–15 мм во вращающихся барабанных печах и легкая фракция (песок) 0–3 мм в газовом потоке вертикальных цилиндрических печей. Считается, что самая мелкая фракция перлитового песка 0–0,16 мм не пригодна для вспучивания в традиционных печах и является балластом во вспученном перлите [3]. Это объясняется недостаточной для столь малых частиц интенсивностью теплоподвода в стандартных печах вспучивания для создания существенного градиента температуры в частице в момент наступления вязкопластичного состояния материала на ее поверхности. В печах с псевдооживленным слоем интенсивность теплообмена выше. При попадании частиц перлита (0–100 мкм) в высокотемпературный (900–1000 °С) псевдооживленный слой инертного зернистого материала суммарный коэффициент теплоотдачи к ним достигает 1000 Вт/(м<sup>2</sup>·К), что обеспечивает процесс их вспучивания и получения полых округлых частиц — микросфер размером до 400 мкм. Качество микросфер (насыпная плотность, прочность, размер) могут регулироваться следующими технологическими параметрами: температурой псевдооживленного слоя, размером частиц исходного перлита и содержа-

нием структурной воды в них. В работе [4] показана принципиальная возможность получения микросфер из местного перлита в аппарате с псевдооживленным слоем инертного материала при одновременном сжигании в нем газового топлива. Возможность использования в качестве исходного материала вулканических стекол отечественных месторождений требует дополнительных исследований.

Для отработки в лабораторных условиях технологических режимов получения микросфер из вулканического стекла нами была изготовлена установка (рис.1). Корпус камеры вспучивания — труба диаметром 70 × 76 мм из кварцевого стекла, вставленная в металлическую коническую оправку. Конус и нижняя часть трубы заполнены в качестве газораспределителя керамическим зернистым материалом 2–5 мм. Выше в кварцевую трубу засыпали слой высотой 50–60 мм кварцевого песка фракции 0,4–0,6 мм. Газ (пропан-бутановая смесь) и воздух через ротаметры и расходные игольчатые вентили подавали в конусную часть снизу. Размолотый исходный вспучивающийся материал через жаропрочную трубку с приемной воронкой подавали непосредственно в псевдооживленный слой кварцевого песка. Использовался перлит месторождения Фогош (район Берегово, Закарпатская обл., Украина), термopодготовленный и без термopодготовки, а также вулканический пепел Магаданского перлитового месторождения (Россия). Примерный химический состав

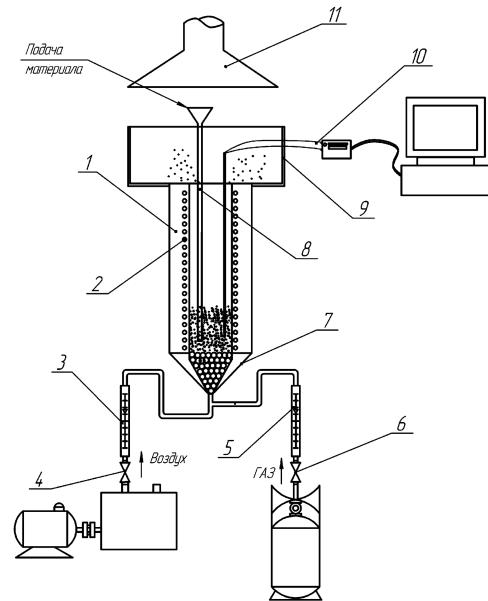


Рис.1. Схема установки для получения микросфер из вулканического стекла: 1 — кварцевая труба; 2 — обогреватель; 3, 5 — ротаметры; 4, 6 — игольчатые краны; 7 — конусная оправка; 8 — загрузочная трубка; 9 — осадительная камера; 10 — измерительный комплекс; 11 — вытяжной зонт.

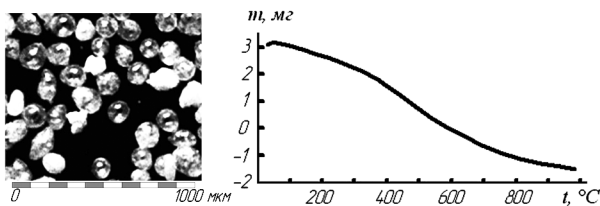


Рис.2. Микросферы из вулканического материала.

Рис.3. Данные ТГА для вулканического стекла.

перлита [3], %:  $\text{SiO}_2$  – 74;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 13;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1,36;  $\text{CaO}$  – 1,17;  $\text{MgO}$  – 0,08;  $\text{TiO}_2$  – 0,14;  $\text{SO}_3$  – 0,08;  $\text{K}_2\text{O}$  – 3,26;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 1,36.

Вспученный материал выносился газовым потоком и накапливался в осадительной камере. Температуру псевдооживленного слоя измеряли потенциометром с хромель-алюмелевой термопарой. Для компенсации потерь тепла в окружающую среду кварцевую трубу обогревали снаружи нихромовой спиралью с регулируемым автотрансформатором напряжением.

Порядок пуска установки следующий. Включали обогрев рабочей камеры. Подачей воздуха регулировали режим минимального псевдооживления кварцевого песка. Подавали газ и поджигали газовоздушную смесь. После разогрева псевдооживленного слоя до температуры более 850 °С процесс горения постепенно втягивался в псевдооживленный слой. После установления необходимой рабочей температурой слоя начинали загрузку исходного материала. При контакте частиц с псевдооживленным слоем происходил мгновенный их разогрев и вспучивание. Образовавшиеся микросферы подхватывались газовым потоком. Фотография полученных микросфер со средним размером 100–150 мкм показана на рис.2. Диапазон изменения в опытах температуры псевдооживленного слоя 860–960 °С.

Собранные после каждого опыта микросферы анализировали по гранулометрическому составу, насыпной плотности, сепарации в воде. Принятая в экспериментах из-за малых размеров установки система подачи сырьевого материала в верхнюю или среднюю зону псевдооживленного слоя приводила к тому, что 10–50 %

(мас.) частиц перлита, особенно самых мелких, не успевая вспучиться, выносилась из аппарата. Поэтому возникла необходимость в проведении сепарации микросфер по плотности и в оценке коэффициента вспучивания  $K$ .

Для определения удельного содержания газообразователя  $\Gamma_{\text{уд}}$  (кг/кг), в данном случае водяных паров, выделяющихся в интервале температур от начала вязкопластичного состояния вулканического стекла до рабочей температуры процесса вспучивания, и общих потерь при прокаливании  $\Pi$  (кг/кг) пользовались данными термогравиметрического анализа (ТГА) (рис.3) [5]. Температура начала слипания частиц стекла, близкого по составу к вулканическому стеклу [6], равна 600 °С. По-видимому, ее можно считать температурой начала вязкопластичного состояния и закрытия открытых пар в частице перлита. Давление паров оставшейся части структурной воды и является движущей силой процесса вспучивания.

В работе [7] показано, что для всех вспучивающихся зернистых материалов коэффициент вспучивания, определяемый как отношение объема вспученной частицы к объему исходной, или в первом приближении как  $K = \rho_{\text{нас}}^0 / \rho_{\text{нас}}$ , а зависит от силы поверхностного натяжения пластичного материала определенного состава  $\sigma$ , кг/кг (дин/см) при определенной температуре. Эта зависимость описывается уравнением:

$$4 \sigma / D_0 K^{1/3} = \Gamma_{\text{уд}} \cdot 10^4 / (K / \rho_{\text{м}}^0 - (1 - \Pi) / \rho_{\text{м}}) \rho_{\text{г}},$$

где  $D_0$  – начальный эквивалентный диаметр частиц, м;  $\rho_{\text{м}}^0$  – начальная кажущаяся плотность материала частицы, кг/м<sup>3</sup> (в опытах  $\rho_{\text{м}}^0 = 1600$  кг/м<sup>3</sup>);  $\rho_{\text{м}}$  – «истинная» плотность материала, кг/м<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{м}} = 2400$  кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{г}}$  – плотность газов (водных паров) при температуре вспучивания и атмосферном давлении.

Процесс вспучивания происходит при температуре более низкой, чем необходимо для получения расплава вулканического стекла, а сила поверхностного натяжения зависит от температуры в вязкопластическом состоянии и не

**Таблица 1. Результаты опытов по определению силы поверхностного натяжения вулканического стекла**

T, °C	$\Pi$ , кг/кг	$\Gamma_{\text{уд}}$ , кг/кг	$\rho_{\text{нас}}^0$ , кг/м <sup>3</sup>	$\rho_{\text{нас}}$ , кг/м <sup>3</sup>	K	$\rho_{\text{г}}$ , кг/м <sup>3</sup>	$\sigma$ , кг/м
960	0,0440	0,0140	960	94	10,2	0,180	4,95
950	0,0435	0,0138	960	137	7,0	0,181	6,0
930	0,0432	0,0135	960	180	5,8	0,184	7,0
910	0,0430	0,0130	960	207	4,62	0,188	7,9
890	0,0420	0,0125	960	232	4,13	0,192	8,1
860	0,0410	0,0115	960	286	3,35	0,197	9,0

**Таблица 2. Данные опытов по вспучиванию перлита узких фракций**

Фракция перлита, мкм	$D_0 \cdot 10^5, \text{ м}$	$\rho_{\text{нас}}^0, \text{ кг/м}^3$	$\rho_{\text{м}}^0, \text{ кг/м}^3$	К
0–50	1,5	790	250	3,2
50–63	3,67	880	198	4,45
63–100	5,3	970	180	5,45
100–160	8,4	960	116	8,3

Примечание.  $\rho_{\text{нас}}^0$  – насыпная плотность микросфер.

поддается определению по стандартным методикам, поэтому ее величину мы определяли косвенным методом из серии специальных экспериментов с перлитом месторождения Фогош (фракция 50–160 мкм,  $D_0 = 7 \cdot 10^{-5}$  м). Эквивалентный диаметр частиц определяли как произведение средневзвешенного диаметра и коэффициента формы, который, по табличным данным, для дробленого стекла равен  $\phi = 0,65$ . В табл.1 приведены данные этих опытов и результаты расчетов.

В графическом виде зависимость силы поверхностного натяжения вулканического стекла от температуры показана на рис.4.

В табл.2 приведены данные серии экспериментов по получению микросфер из перлитово-

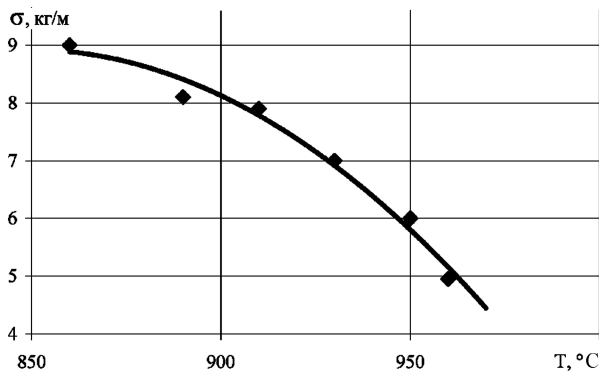


Рис.4. Зависимость силы поверхностного натяжения вулканического стекла от температуры.

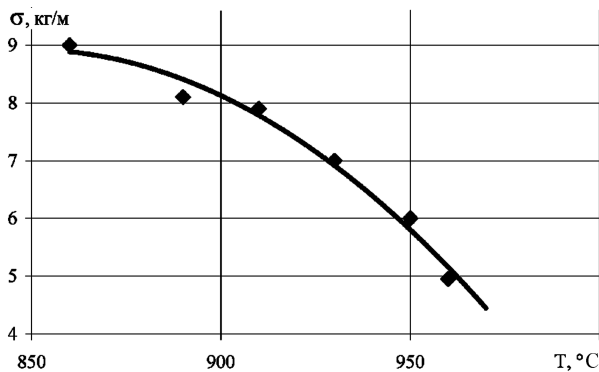


Рис.5. Зависимость коэффициента вспучивания от размера частиц.

го сырья узких фракций при температуре слоя 950 °С.

На рис.5 приведена кривая зависимости коэффициента вспучивания от размера исходных частиц перлита при заданных условиях и опытные точки. Отклонение опытных данных от расчетных объясняется в основном погрешностями определения эквивалентного диаметра частиц перлита неправильной формы, особенно самых мелких.

Результаты, полученные при вспучивании вулканического перлита Магаданского месторождения следующего фракционного состава, %: 0–50 мкм – 49,47; 50–63 мкм – 16,46; 63–100 мкм – 31,12; 100–160 мкм – 2,95, близки к полученным при вспучивании перлита. Насыпная плотность полученных микросфер  $\approx 200 \text{ кг/м}^3$ .

Насыпная плотность микросфер из нетермоподготовленного перлита и вулканического пепла низка ( $\leq 250 \text{ кг/м}^3$ ), их прочность в 2 с лишним раза ниже, чем у зольных микросфер, насыпная плотность которых выше.

Микросферы из вулканического стекла с высоким содержанием газообразователя ( $\Gamma_{\text{уд}} = 4\text{--}5 \%$ ) могут быть применены в таких теплоизоляционных композициях, где нагрузки при смешении со связующим невелики.

Для получения более прочного материала, но с большей насыпной плотностью, необходимо проведение предварительной термopодготовки перлита, как это делается при получении пористого заполнителя бетона [8]. В наших опытах после термopодготовки перлита фракции 50–160 мкм при 300 °С величина потерь при прокаливании снизилась с  $P_0 = 4,34 \%$  до  $P_T = 2,28 \%$ , а удельное газовыделение – с  $\Gamma_{\text{уд}}^0 = 1,4 \%$  до  $\Gamma_{\text{уд}}^T = 0,7 \%$  при вспучивании при 950 °С. Благодаря этому коэффициент вспучивания снизился с  $K_0 = 5,7$  до  $K_T = 2,9$ . Из-за утолщения стенки микросферы увеличилась прочность, насыпная плотность стала  $\rho_{\text{нас}}^T = 330 \text{ кг/м}^3$ . Расчетная величина  $K_T$  близка к реальной и составляет 3,0.

Таким образом, перлит различных месторождений, в том числе и украинских, и вулканический пепел могут восполнить недостаток ресурсов для увеличения и удешевления производства микросфер. Компактные и энергоэффективные аппараты с псевдоожиженным слоем инертного материала и сжиганием топлива непосредственно в слое могут быть применены для их производства.

## Список литературы

1. Кизильштейн Л.Я., Дубов И.В., Шпицглюз А.Л., Парида С.Г. Компоненты зол и шлаков ТЭС. — М. : Энергоатомиздат, 1995. — 176 с.
2. Костогрыз К.П., Хвастухин Ю.И. Сушка и классификация микросфер из золы ТЭС в аппаратах с псевдооживленным слоем // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2007. — № 2. — С. 21–29.
3. Алексеева Л.В., Черешня И.А., Бонишко В.Е., Канонученко А.Н. Перспективы использования перлитового сырья месторождения Фогош Береговского района Украины // Строит. материалы и изделия. — 2007. — № 3–4. — С. 15–18.
4. Sodeyama K., Sakka Y., Kamino Y. Preparation of fine expanded perlite // J. of Materials Science. — 1999. — Vol. 34. — P. 2461–2468.
5. Kazuo Tazaki, Tiba T., Azatani M., Miyachi M. Structural water in volcanic glass // Clays and Clay Minerals. — 1992. — Vol. 40, № 1. — P. 122–127.
6. Технология стекла / Под ред. И.И. Китайгородского — М. : Госстройиздат, 1951. — 767 с.
7. Собченко В.В., Хвастухин Ю.И. Механизм поризации гидросиликатных материалов // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2005. — № 1. — С. 72–75.
8. Хвастухин Ю.И., Костогрыз К.П., Роман С.Н., Алексеева Л.В. Кинетика дегидратации перлита в псевдооживленном слое // Строит. материалы и изделия. — 2007. — № 3–4. — С. 19–24.

Поступила в редакцию 14.02.11

## The Efficient Heat Insulated Material from Volcanic Glass in Fluidized Bed Manufacture

*Khvastukhin Yu.I., Kostogryz K.P.,  
Roman S.M., Tsyupyashuk A.N.*

*The Gas Institute of NASU, Kiev*

The possibility of hollow microspheres manufacture from natural volcanic glass such as a perlite is investigated. The laboratory unit for experiments realization and the experiments for microspheres production procedure is described. The analysis of the obtained experimental and available theoretical data is carried out. It is displayed that physical processes of expanded perlite and hollow glass microspheres are identical. The possibility of perlites including perlites from Ukrainian deposits for silica-alumina cindery microspheres substitute material manufacture is displayed.

**Key words:** hollow glass microspheres, fluidized bed unit, heat insulating material, volcanic glass, perlite.

Received February 14, 2011

Подписывайтесь на журнал  
«Энерготехнологии и ресурсосбережение» (индекс 74546)  
на 2012 г. по Каталогу изданий Украины,  
Каталогу Агентства «Роспечать»,  
Сводному Каталогу агентства «УКРИНФОРМНАУКА» для  
изданий, выпускаемых академиями наук — членами МААН  
**Информацию о журнале  
и правилах оформления статей можно найти на сайтах:**

<http://www.ingas.org.ua/index.files/Page765.htm>  
<http://www.nbu.gov.ua/portal/natural/ETRS/index.html>