

УДК 666.041.55

*КУДЯКОВ АЛЕКСАНДР ИВАНОВИЧ, докт. техн. наук, профессор,
kudyakov@tsuab.ru
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2
АПКАРЬЯН АФАНАСИЙ СААКОВИЧ, канд. техн. наук,
asaktc@ispms.tsc.ru
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
634021 г. Томск, пр. Академический, 8/2*

ГРАНУЛИРОВАННЫЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ*

На основе стеклобоя, глины и органических добавок разработаны гранулированный теплоизоляционный стеклокристаллический материал и технология его получения. Установлены закономерности влияния состава и температуры обжига на свойства гранул. Получен гранулированный теплоизоляционный материал с насыпной плотностью 260–280 кг/м³, прочностью гранул 1,74 МПа·с, коэффициентом теплопроводности 0,075 Вт/м °С, водопоглощением 2,6 % по массе. Проведены исследования влияния основных физических характеристик компонентов шихты на процесс порообразования. По результатам исследований установлены основные параметры, влияющие на устойчивость процесса вспучивания стекломассы. Рациональный состав шихты, теплотехнический и газовый режим синтеза подобраны так, что парциальное давление газов ниже силы поверхностного натяжения расплава. Это способствует образованию гранул с мелкими закрытыми порами и остеклованной поверхностью. В статье приведены результаты исследований зависимости коэффициента теплопроводности и механической прочности гранул от насыпной плотности.

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

*ALEKSANDR I. KUDYAKOV, DSc, Professor,
kudyakov@tsuab.ru
Tomsk State University of Architecture and Building,
2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia
AFANASII S. APKAR'YAN, PhD, A/Professor,
asaktc@ispms.tsc.ru
Institute of Strength Physics and Materials Science,
8/2, Akademicheskii Ave., 634021, Tomsk, Russia*

HEAT-INSULATING GRANULATED MATERIAL

Heat insulating glass ceramics technology was developed based on broken glass, clay, and organic additives. The influence of the composition and burning temperature upon granule properties was detected in this paper. As a result, a heat insulating granulate was obtained having

* Исследования проводились при финансовой поддержке проекта Министерством образования и науки РФ.

260-280 kg/m³ bulk density, 1,74 MPa·s granule strength, 0,075 Wt/m °C conductivity factor, and 2,6 wt. % water absorption. Research was conducted into mixture physical properties influenced pore formation. As a result, main properties influencing the stability of liquid glass melt foaming. The efficient mixture composition, heating, and gas synthesis conditions were selected to make gas partial pressure lower than surface tension force of melt. This enables a formation of granules with small closed pores and vitrified surface. The paper presents a dependence between the conductivity factor, mechanical strength of granules and bulk density.

Keywords: granulated heat-insulating material; technology; mixture; broken glass; clay; coke; sawdust; bulk density; strength; thermal conductivity; water absorption.

После вступления России в ВТО в условиях свободного перемещения товаров и услуг на мировом рынке снижение материальных и энергетических затрат в процессе строительства и эксплуатации зданий является актуальным вопросом при решении задачи повышения конкурентоспособности строительной продукции. Отечественная строительная продукция существенно уступает по энергозатратам продукции стран Европы. Большая часть энергозатрат приходится на этапы изготовления строительных материалов и эксплуатацию объектов строительства. При проектировании зданий и энергоэффективного производства необходимо большое внимание уделять качеству используемых строительных материалов для ограждающих конструкций, а именно уменьшению их средней плотности и теплопроводности при обеспечении требуемой прочности и высокой долговечности. К таким материалам относятся пористые стеклокристаллические материалы, полученные из природного сырья и отходов промышленности [1–3]. Конкурентным преимуществом этих материалов, например пеностекла, является уникальное сочетание теплоизоляционных и конструктивных свойств, таких как низкая теплопроводность, малая средняя плотность, высокая прочность и термостойкость. Для производства пеностекла используется большое количество стеклобоя, что вызывает сложности со стабильной поставкой сырья. Поэтому актуальна разработка составов и технологии приготовления нового пористого зернистого стеклокристаллического теплоизоляционного материала с частичной заменой боя стекла глинистыми природными породами и отходами лесопереработки.

Цель работы – получение гранулированного теплоизоляционного стеклокристаллического материала на основе стекольных отходов, глинистого сырья Томской области и древесных опилок.

Объект исследований – гранулы поризованные стеклокристаллические размером от 8 до 12 мм.

Предмет исследований – процессы получения гранулированного теплоизоляционного стеклокристаллического материала (ГТСМ).

Для получения гранулированного теплоизоляционного стеклокристаллического материала использовались следующие материалы: стеклобой, легкоплавкие глины, кокс и древесные опилки.

По результатам анализа химического состава (табл. 1) стеклобой различных производств обладает высокой неоднородностью, что вызывает большие затруднения при получении стеклокристаллических материалов со стабильными требуемыми свойствами.

Таблица 1

Химический состав различных видов стёкол предприятий России

Вид стекла	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	BaO	PbO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
Оконное листовое	71,8	–	2,0	4,1	6,7	–	–	14,8	–	0,1
Тарное	71,5	–	3,3	3,2	5,2	–	–	16,0	–	0,6
Посудное	74,0	–	0,5	–	7,5	–	–	16,0	2,0	0,1
Хрусталь	56,5	–	0,5	–	1,0	–	25,8	6,0	10	0,1
Химико-лабораторное	68,4	2,7	3,9	–	8,5	–	–	9,4	7,1	–
Оптическое	41,4	–	–	–	–	–	53,2	–	5,4	–
Кварцевое	96,0	3,5	–	–	–	–	–	0,5	–	–
Электроколбочное	71,9	–	–	3,5	5,5	2,0	–	16,1	1,0	–
Электровакuumное	66,9	20,3	3,5	–	–	–	–	3,9	5,4	–
Медицинское	73,0	4,0	4,5	1,0	7,0	–	–	8,5	2,0	–
Жаростойкое	57,6	–	25,0	8,0	7,4	–	–	–	2,0	–
Термостойкое	80,5	12,0	2,0	–	0,5	–	–	4,0	1,0	–
Термометрическое	57,1	10,1	20,6	4,6	7,6	–	–	–	–	–
Защитное	12,0	–	–	–	–	–	86,0	–	2,0	–
Радиационно стойкое	48,2	4,0	0,6	–	0,2	29,5	–	1,0	7,5	–
Стекловолоконное	71,0	–	3,0	3,0	8,0	–	–	15,0	–	–
Для стеклопакетов	73,0	–	0,9	3,6	8,7	–	–	13,6	–	0,1

Хорошими технологическими свойствами для производства стеклокристаллического материала обладают стёкла следующего химического состава: SiO₂ – 60–72,5 %, Fe₂O₃ – 0–2,5 %, CaO – 4–6,0 %, MgO – 1,5–2,5 %, Na₂O – 12,5–15,0 %, Al₂O₃ – 1,2–1,57 [2]. При выборе вида боя стекла для разработки гранулированного пористого стеклокристаллического материала принималось во внимание содержание оксидов щелочных металлов, которые интенсифицируют процессы плавления и вспенивания стеклокристаллической массы. Как следует из табл. 1, в наибольшей степени указанному химическому составу удовлетворяют оконное и тарное стекла, а также стекла для стеклопакетов (ГОСТ 111–2001 и ГОСТ 54170–2010). Отличительной особенностью стекол для стеклопакетов является низкое содержание Al₂O₃, что необходимо учитывать при расчете рационального состава шихты. В табл. 2 приведен химический состав оконного и тарного стекол – отходов Анжеро-Судженского стекольного завода, которые использовались при проведении экспериментальных исследований.

Таблица 2

Химический состав стекла Анжеро-Судженского стекольного завода

Вид стекла	Химический состав							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃
Листовое	72,1	1,5	0,3	6,8	4,0	15,3	–	–
Тарное	72,5	2,0	0,1	8,0	1,9	15,5	–	–

Вторым важным компонентом шихты для гранулированного стеклокристаллического материала является глинистая порода. Глина придаёт пластичность массе и способствует формообразованию, что очень важно в процессе гранулирования. С целью научного обоснования выбора глинистых пород для проведения исследования были проанализированы состав и свойства следующих месторождений, находящихся на расстоянии 100 км от г. Томска, – Воронинское, Придорожное, Марковское, Суровское, Корниловское и Кандинское [4]. Для реализации поставленной цели в наибольшей степени подходят глины, рекомендованные по данным исследований Томской геологоразведочной экспедиции и кафедрой строительных материалов и технологий ТГАСУ для производства керамзитового гравия. Глинистые породы Томской области отличаются сложностью минералогического состава и содержат глинистые минералы (каолинит, гидрослюда, монтмориллонит), кварц, полевые шпаты, карбонаты, железистые и органические примеси. Для рассматриваемых глин характерно небольшое количество органических примесей (0,4–0,6 %) и окислов железа (4,5–6,9 %). Указанные глины обладают небольшим коэффициентом вспучивания (1,2–2,2) по причине медленного образования пиропластической фазы, а небольшое газообразование наблюдается до появления в достаточном количестве жидкой фазы. Для повышения коэффициента вспучивания, руководствуясь ранее проведенными исследованиями [4], следует использовать органические добавки: солянку, уголь, древесные опилки, торф и т. д. Для производства гранулированного теплоизоляционного стеклокристаллического материала пригодны гидрослюдистые и монтмориллонитовые глины. Общее содержание SiO₂ должно быть не более 70 %, Al₂O₃ – не менее 12 %, Fe₂O₃ + FeO – до 10 %, органических примесей – 1–2 %. Требования пригодности того или иного глинистого сырья для производства стеклокристаллических гранул устанавливались по достигнутым параметрам качества (ГОСТ 9169–75, ГОСТ 21216.0–93 – ГОСТ 21216.12–93). В качестве главных критериев при обосновании применялись следующие свойства глин: коэффициент вспучивания, легкоплавкость и интервал вспучивания. Температура обжига сформированных гранул должна обеспечить переход значительной части глинистых частиц в расплав при достаточном размягчении и вязкости массы для вспучивания без удаления образующихся при обжиге газов. Оптимальной температурой считают температуру начала вспучивания, при которой формируются гранулы со средней плотностью 0,2–0,3 г/м³. Предельно возможной температурой обжига считается температура оплавления поверхности гранул.

Для производства ГТСМ с технической и экономической точки зрения в наибольшей степени подходят глины Кандинского месторождения.

Таблица 3

Химический состав глины Кандинского месторождения

Наименование	Содержание оксидов, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	SO ₃	S	п.п.п.
Глина	70,73	17,12	5,68	–	1,4	1,5	–	–	9,02

По результатам исследования гранулометрического состава по методу Рутковского глинистое сырье характеризуется как суглинок пылеватый с содержанием глинистых частиц 20–32 %, пылеватых 68–80 %.

Третьим компонентом шихты является кокс. При обосновании выбора газообразователей принимались во внимание совпадения температурных интервалов появления расплава требуемой вязкости для удержания пузырьков образующегося при выгорании органики газа и наибольшего парциального давления газообразных продуктов. В качестве газообразователя был использован кокс Кузнецкого металлургического комбината г. Новокузнецка Кемеровской области.

Четвёртый компонент в шихте – древесные опилки. Основные цели ввода в состав шихты ГТСМ древесных опилок [7]:

- увеличить температуру гранул и объем газообразования;
- обеспечить равномерное температурное поле по сечению гранулы;
- увеличить парциальное давление газа внутри гранулы;
- получить поры одинакового размера, равномерно распределённые по сечению гранулы.

При проведении исследований в лабораторных условиях использовался следующий состав шихты, % по массе: бой стекла – 82; глина – 10; кокс – 5 и древесные опилки – 3. Гранулы готовились следующим образом: стеклобой вначале измельчался в дробилке до 1,5–3,0 мм, а затем в шаровой мельнице KM1 (VEB Leuchtenbau) совместно с древесными опилками до удельной поверхности частиц 300–350 м²/кг. В этой же мельнице осуществлялся помол кокса и глины. Полученные порошки стекла, кокса, глины и древесных опилок дозировались и загружались в стержневую вибрационную мельницу 75Т-ДрМ, где перемешивались и дополнительно подвергались совместной механоактивации до удельной поверхности 400 м²/кг. Полученная шихта затворялась водой (10–15 % от массы шихты) для достижения требуемой пластичности, а затем из нее формовались гранулы размером 5–10 мм. С целью предотвращения слипания гранулы опудривали тонкодисперсными древесными опилками и укладывали на керамический поддон.

Адсорбционно связанная влага гранул благоприятно влияет на протекание процесса вспучивания смеси, поэтому нет необходимости полного высушивания гранул. Исследованиями установлено, что процесс обжига гранул необходимо осуществлять в два этапа: нагрев до 300–400 °С (осуществлялся в сушильном шкафу), а затем в лабораторной муфельной печи (СНОЛ 1.6.2.5.1/11-И2) при 830–850 °С [5]. Время выдержки образцов при максимальной температуре – 5 мин. При нагреве до 300–400 °С развитие термодеструкционных процессов в гранулах не наблюдалось (рис. 1).

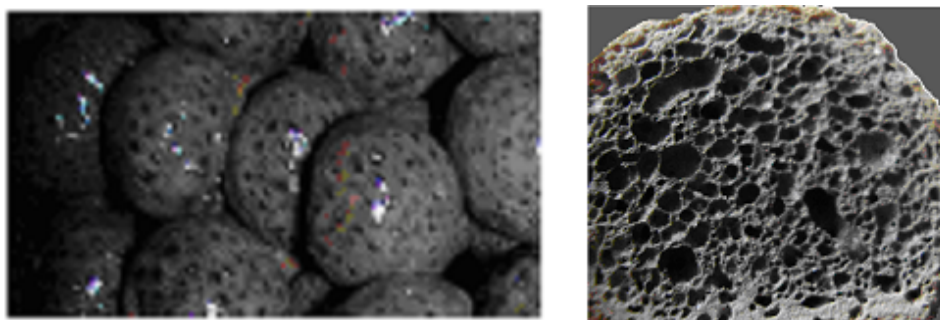


Рис. 1. Гранулы гранулированного теплоизоляционного аморфного материала после обжига

На рис. 2 приведена гистограмма распределения пор гранул по размерам и количеству на единице площади. Третья часть пор по объему с размером 0,5–0,6 мм (площадь одной поры – 0,10–0,27 мм², количество пор на 1 мм² – 31). В таких порах теплопередача происходит преимущественно за счет теплопроводности воздуха в порах. Более крупные поры распределяются равномерно по объему, а мелкие заполняют промежутки между ними с соблюдением принципов плотнейшей упаковки. Перегородки в гранулах обладают высокой прочностью. Благодаря этому гранулы обладают: высокой механической прочностью – 1,74 МПа, насыпной плотностью – 260–280 кг/м³, коэффициентом теплопроводности – 0,075 Вт/м°C, водопоглощением гранул – 2,6 % по массе, гигроскопичностью – 0,12 % при верхней температуре применения – 620 °C. Образцы имеют внутри серый и на поверхности серо-коричневый цвет (рис. 2) [5].

Испытание гранул проводилось по следующим стандартам: ГОСТ 17177–94, ГОСТ 7076–99, ГОСТ 12.1.044–89, ТУ 5914-001-43189350–2004.

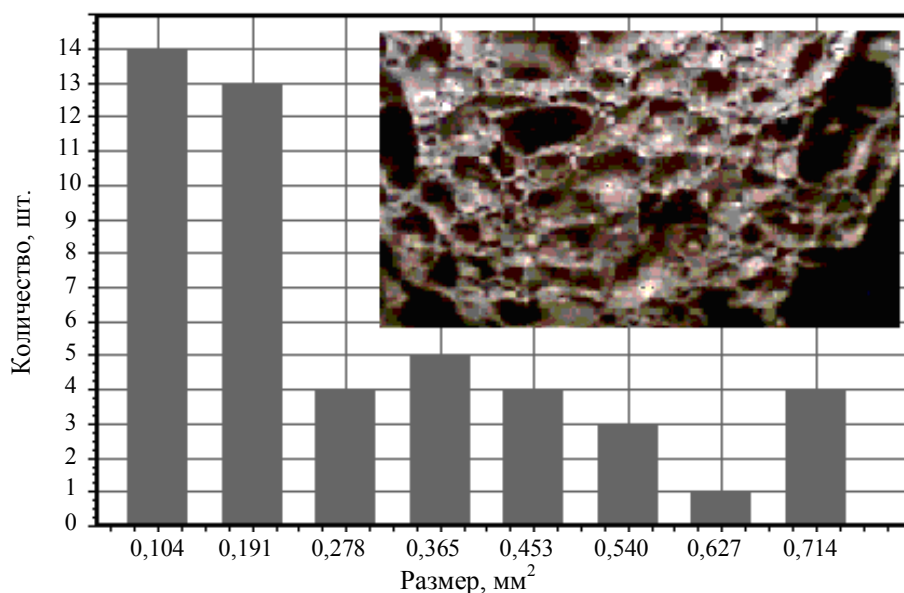


Рис. 2. Гистограмма распределения пор в гранулах

По результатам исследований установлены основные параметры, влияющие на устойчивость процесса вспучивания стекломассы:

- температура процесса вспучивания 830–850 °С;
- вязкость стекломассы при температуре вспучивания 3200 Па·с;
- поверхностное натяжение $3,4 \cdot 10^3$ Н/м.

Парциальное давление газа в порах с увеличением температуры от 600 до 850 °С повышается, начиная с температуры, превышающей температуру размягчения стекла на 50–70 °С. Наличие глины в гранулах способствует увеличению температуры размягчения с 600 (шихта без глины) до 720 °С. Вязкость расплава в грануле при этом велика, и вспучивания при температуре 720 °С практически не происходит. При подъёме температуры до 830 °С и изотермической выдержке 5–10 мин снижается вязкость и начинается процесс спекания частиц – образуется стеклокерамическая масса. Наличие кокса в образцах в пределах 5,0 % и древесных опилок 3 % способствует образованию достаточно высокого количества газов с высоким парциальным давлением. Кроме того, газообразование увеличивается также за счет взаимодействия сульфата натрия с углеродом кокса с выделением закиси углерода [6].

Рациональный состав шихты подобран так, что парциальное давление газов ниже силы поверхностного натяжения расплава. Это способствует образованию гранул с мелкими закрытыми порами и остеклованной поверхностью.

Наибольшее значение прочности достигается при температуре 830–850 °С с нахождением гранул в зоне высоких температур 5–10 мин. При увеличении продолжительности выдержки увеличивается парциальное давление газов в порах, что приводит к объединению пузырьков (коалесценции) и увеличению размеров пор до 2 мм, перегородки же становятся хрупкими и тонкими.

С использованием результатов научных исследований разработаны технические условия на гранулированный материал ТУ 5914-001-43189350–2004. Предложенный гранулированный теплоизоляционный стеклокристаллический материал рекомендуется использовать для утепления межэтажных и чердачных перекрытий, ограждающих конструкций, тепловых установок и сетей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кудяков, А.И. Зернистый теплоизоляционный материал на основе модифицированной жидкостекольной композиции / А.И. Кудяков, Н.А. Свергунова, М.Ю. Иванов. – Томск : Изд-во ТГАСУ, 2010. – 203 с.
2. Демидович, Б.К. Производство и применение пеностекла / Б.К. Демидович. – Минск : Наука и техника, 1972. – 304 с.
3. Лотов, В.А. Перспективные теплоизоляционные материалы с жёсткой конструкцией / В.А. Лотов // Строительные материалы. – 1990. – № 11. – С. 8–9.
4. Кудяков, А.И. Минеральное сырьё Томской области и его рациональное использование в технологии бетона / А.И. Кудяков. – Томск : Изд-во ТГУ, 1991. – 222 с.
5. Apkaryan, A.S. Granulated foam glass ceramic – a promising heat insulating material / A.S. Apkaryan, V.G. Khristyukov, G.V. Smirnov // Glass and Ceramics, Springer New York Consultants Bureau. – 2008. – Т. 65. – № 3–4. – С. 74–76.
6. Ketov, A. A. An experience of reuse of glass cullet for production of foam structure material / A.A. Ketov // Proceedings of International Symposium Recycling and Reuse of Glass Cullet. 19–20 March 2001, Dundee UK.

7. Соков, В.Н. О потенциальных возможностях способа выгорающих добавок при производстве теплоизоляционных огнеупоров / В.Н. Соков // Огнеупоры. – 1994. – № 7. – С. 17–25.

REFERENCES

1. Kudyakov, A.I., Svergunova, N.A., Ivanov, M.Yu. Zernisty teploizolyatsionnyi material na osnove modifitsirovannoi zhidkostekol'noi kompozitsii [Heat insulating granulate based on modified sodium silicate composition]. Tomsk: TSUAB Publishing House, 2010, 203 p. (rus)
2. Demidovich, B.K. Proizvodstvo i primeneniye penostekla [Glass foam production and application]. Minsk: Nauka i tekhnika, 1972, 304 p. (rus)
3. Lotov, V.A. Perspektivnye teploizolyatsionnye materialy s zhestkoi konstruktsiei [Prospective heat insulating materials with rigid structure]. *Construction Materials*, 1990. No. 11. Pp. 8–9. (rus)
4. Kudyakov, A.I. Mineral'noe syr'e Tomskoi oblasti i ego ratsional'noe ispol'zovanie v tekhnologii betona [Mineral raw materials of Tomsk region and its use in concrete technology]. Tomsk: TSUAB Publishing House, 1991. 222 p. (rus)
5. Apkaryan, A.S., Khristyukov, V.G., Smirnov, G.V. Granulated foam glass ceramic – a promising heat insulating material. *Glass and Ceramics*, Springer New York Consultants Bureau. 2008, V. 65. No. 3–4, p. 74–76.
6. Ketov, A.A. An experience of reuse of glass cullet for production of foam structure material. *Proc. Int. Symp. 'Recycling and Reuse of Glass Cullet'*. 19–20 March 2001, Dundee UK.
7. Sokov, V.N. O potentsial'nykh vozmozhnostyakh sposoba vygorayushchikh dobavok pri proizvodstve teploizolyatsionnykh ogneuporov [Burning additive method potentials in manufacturing heat-insulating refractory materials]. *Ogneupory*. 1994. No. 7. Pp. 17–25. (rus)