

УДК 666.189.3

Я.И. ВАЙСМАН¹, д-р мед. наук; Д.Д. ЖУКОВ², канд. техн. наук;
Ю.А. КЕТОВ¹, магистрант (ketov1992@list.ru)

¹ Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614600, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29)

² Белорусская государственная академия искусств (Республика Беларусь, 220012, г. Минск, пр-т Независимости, 81)

Утилизация минеральных ват в производстве ячеистого стекла

Рассмотрены вопросы утилизации минераловатного теплоизоляционного материала после завершения жизненного цикла. Показано, что одним из перспективных направлений вторичного использования минеральной ваты может быть ее использование в качестве добавки при подготовке шихты для производства пеностекляных материалов. Обоснованы технологические операции переработки. Сделаны предложения о границах применения предложенного метода и областях использования получаемого материала.

Ключевые слова: теплоизоляционные материалы, минеральная вата, энергоэффективность, пеностекло.

Ya.I. VAYSMAN¹, Doctor of Sciences (Medicine), D.D. ZHUKOV², Candidate of Sciences (Engineering), Yu.A. KETOV¹, Undergraduate (ketov1992@list.ru)

¹ Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky Avenue, 614600, Perm, Russian Federation)

² Belorussian State Academy of Arts (81, Nezavisimosti Avenue, 220012, Minsk, Republic of Belarus)

Utilization of Mineral Wools When Producing Cellular Glass

Issues of the utilization of mineral wool heat insulating material after the completion of the life cycle are considered. It is shown that one of the prospective ways of secondary use of mineral wool can be its use as an additive when preparing the batch for manufacturing foam glass materials. Technological operations of utilization are substantiated. Proposals about the boundaries of using the proposed method and the spheres of application of the material obtained are made.

Keywords: heat insulating materials, mineral wool, energy efficiency, foam glass.

Искусственное минеральное волокно широко применяют для производства теплоизоляционных и акустических изделий. Общий объем материалов и изделий на основе искусственного минерального волокна составляет немалую долю от выпуска теплоизоляционных и акустических материалов всех видов. Теплоизоляционные изделия на основе минерального волокна позволяют создавать различные варианты легких конструкций. Применение панельных ограждений с утеплением из минераловатных плит позволяет по сравнению со зданиями из типовых железобетонных конструкций снизить массу основных конструктивных элементов в 4–5 раз, трудоемкость монтажа здания – в 1,8–2 раза, значительно сократить сроки строительства [1].

Однако минераловатные изделия имеют ограниченный срок эксплуатации, продолжительность которого связана как с неотъемлемыми свойствами материала, так и с внешним воздействием [2].

Если предположить, что минеральная вата в процессе эксплуатации не претерпевает существенных химических изменений и разрушается только структурно-механически, то наиболее логичным вариантом ее вторичного использования является добавление в сырьевую композицию при варке расплава в производстве той же минеральной ваты. Малый удельный вес отходов и, как следствие, сложность теплопередачи и плавления могут преодолеваются путем прессования. Аналогично, например, может быть решена проблема утилизации так называемых корольков – частиц застывшего расплава сферической, вытянутой и осколочной формы. В работе [3] предложено отходы производства минеральной ваты в виде корольков прессовать с добавками жидкого стекла и глинистых материалов, после прессования и сушки отправлять полученные брикеты как вторичное сырье в производстве минеральной ваты.

Существенные отличия отработанной минеральной ваты и корольков заключаются в том, что последние образуются как побочный продукт на том же самом

производстве, а отработанная минеральная вата расщеплена в различных строительных конструкциях. Минеральная вата имеет существенно большую удельную поверхность и меньший кажущийся удельный вес, чем корольки, что затрудняет прессование.

Малые линейные размеры минерального волокна можно было бы утилизировать в тех технологиях, где сырьевые материалы также имеют малые линейные размеры, например в технологии пеностекла (размеры сырьевых зерен стекла менее 80 мкм).

Химический состав минеральных волокон также должен быть представлен преимущественно силикатами. Например, базальтовые волокна производятся из базальтовых пород вулканического происхождения, обладающих высокими теплофизическими свойствами и химической стойкостью. Основными элементами базальта являются оксиды кремния, алюминия, железа, кальция и калия [4].

Наряду с базальтовыми минеральными ватами широкое распространение получили волокнистые материалы на основе стекла и шлаков, но в любом случае химической основой волокна являются силикаты. Готовые минераловатные изделия представляют собой композиционные материалы, которые помимо собственно силикатных волокон содержат полимерную связку. Технические требования к минераловатным изделиям приведены в ГОСТ 4640–93 «Вата минеральная». Минеральная основа в готовом изделии составляет не менее 97 мас. %, по данным [5]. Оставшиеся 3 мас. % – это полимерные органические соединения, как правило, связующие смолы термореактивного твердения и масла. Обычно в качестве связки применяются мочевиномодифицированные феноло-формальдегидные смолы, так как они характеризуются низкой эмиссией формальдегида в процессе эксплуатации.

Поэтому вариант термического метода утилизации минераловатных материалов, а именно к термическим методам относится производство пеностекла, имеет дополнительное преимущество в связи с окислением

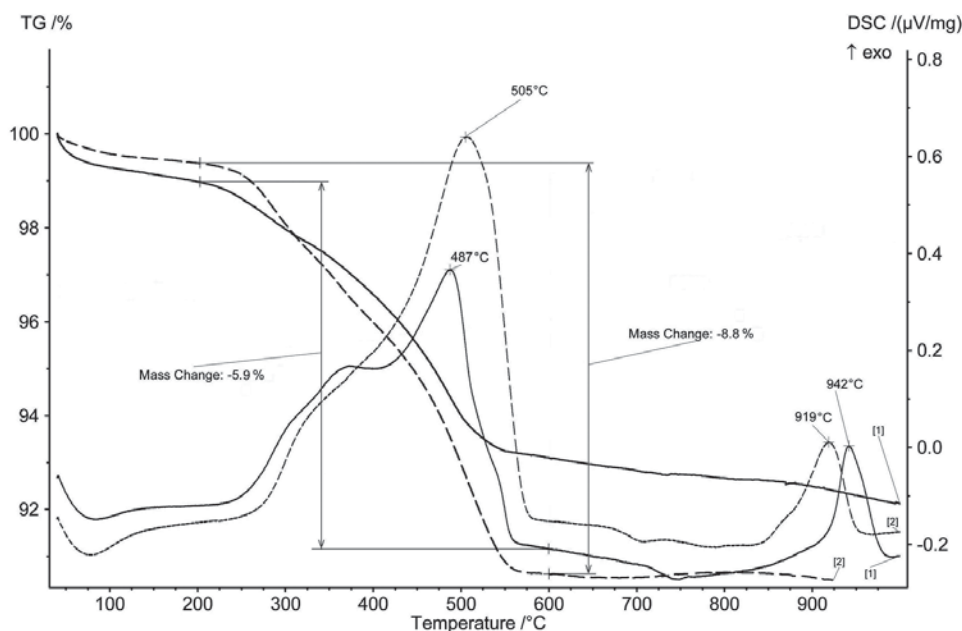


Рис. 1. Кривые термогравиметрии и дифференциально сканирующей калориметрии для образцов минеральной ваты «Эковер» и «Rockwool»

полимерной связки. Количество последней может быть в некоторых минераловатных изделиях выше 5 мас. %, но активно окисляется в воздушной среде [6]. Поэтому полимер и образующийся при его пиролизе пироуглерод можно рассматривать как восстановитель, необходимый для газообразования в условиях пиропластичности силикатного расплава.

Добавление минераловатных волокон в исходную шихту для производства пеностекла несет двойную функцию. С одной стороны, сырье обогащается силикатными составляющими, а с другой – в шихту вводится восстановитель в виде полимеров, оставшихся на поверхности волокон и в свободном состоянии. Для исследования были выбраны минераловатные утеплители марок «Эковер» и «Rockwool», взятые на объектах после года эксплуатации.

Для определения остаточного полимера и возможности использования пироуглерода, получаемого при термодеструкции полимерной связки из изделия после года эксплуатации в реальных условиях, применяли

термогравиметрический анализ. Термогравиметрический анализ проводили в атмосфере воздуха с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 F1 производства фирмы NETZSCH (Германия), позволяющего проводить термическое исследование образца с одновременной регистрацией термогравиметрических и калориметрических характеристик.

Результаты исследований представлены на рис. 1. Кривые термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии № 1 относятся к «Эковер», а № 2 – «Rockwool». Потеря массы в интервале температуры 200–600°C составляет в первом случае 5,9, а во втором – 8,8 мас. %. Очевидно, что процесс разложения носит ступенчатый характер и в интервале 400–430°C происходит преимущественно термодеструкция полимера. При более высокой температуре окисляется уже образовавшийся на первом этапе пироуглерод. Максимальный экзотермический эффект, наблюдаемый в первом случае при 487 и во втором при 505°C, соответствует предположительно глубокому окислению пироуглерода.

Для обоих образцов характерно наличие экзотермического пика при температуре выше 850°C с максимумами при 942 и 919°C соответственно, не сопровождаемого термогравиметрическими эффектами, что однозначно может быть обусловлено эффектом кристаллизации первоначально аморфных волокон.

Можно предположить, что наличие в составе минеральных ват органической связки будет способствовать окислительно-восстановительным процессам газообразования, что позволит отказаться от необходимости добавления в исходную композицию углерода при получении ячеистых стекол. Аморфная структура исходного волокна и химический состав позволяют на-

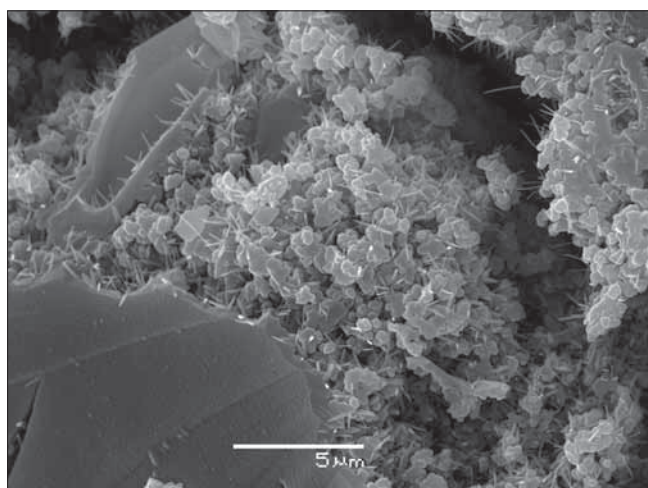


Рис. 2. Скол сырьевого блока из гидратированных полисиликатов натрия и утилизируемых минераловатных волокон

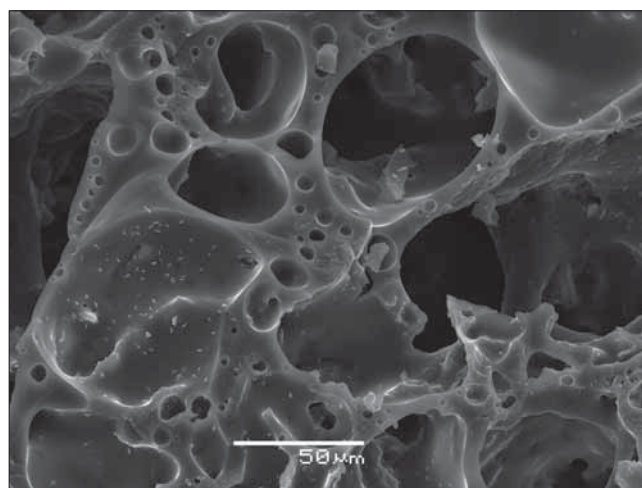


Рис. 3. Скол готового пеностеклянного блока, полученного из гидратированных полисиликатов натрия и утилизируемых минераловатных волокон

деяться на растворение волокон в стекле сырьевой композиции в пиропластичном состоянии.

Для изготовления шихты воспользовались двумя способами, описанными в литературе и отличающимися образованием твердых композиций, пригодных для термической обработки с образованием пеностекла. Это способ включает изготовление шихты из порошка стекла со связкой на основе гидратированных полисиликатов натрия [7] и метод на основе аморфного оксида кремния и гидроксида натрия [8]. В обоих случаях помол исходных сухих компонентов в шаровой мельнице осуществляли совместно с добавкой минеральной ваты. Для экспериментов применяли образцы, высушенные при температуре 80°C в течение 1 сут. Количество добавляемой минеральной ваты варьировали от 10 до 40 мас. % по отношению к количеству порошка в композиции в первом случае и к количеству аморфного оксида кремния – во втором.

Структура сырьевых материалов показана на рис. 2. После образования твердых полисиликатов из пасты результаты сканирующей электронной микроскопии демонстрируют равномерное распределение волокон минеральной ваты по матрице полисиликатов, полученных из трепела и гидроксида натрия. Аналогичная картина наблюдается и при использовании в качестве сырья стеклянного порошка с полисиликатной связкой.

Термическая обработка полученных композиций приводит к дегидратации и стеклообразованию, причем количество газов, выделяющихся при температуре термопластичности силикатов, оказывается достаточ-

ным для образования ячеистой структуры, как было показано ранее [9].

В результате во всех случаях получены образцы материалов с кажущейся плотностью 200–260 кг/м³ с образованием ячеистой структуры, характерной для пеностеклянных материалов (рис. 3). В процессе термообработки композиции минеральные волокна полностью растворились в силикатном расплаве, и обнаружить их в готовом продукте не удалось.

Несмотря на возможное повышение склонности расплава к кристаллизации в случае добавления минеральных волокон и смещения состава расплава в направлении высокоплавких композиций, получаемый материал обладает однородной структурой силиката, что может быть объяснено полным растворением минеральных волокон в расплаве. Наличие полимера в составе исходного минераловатного изделия позволяет увеличить газовыделение и получить ячеистые материалы с приемлемыми характеристиками.

Таким образом, минераловатные изделия могут быть утилизированы путем добавления в шихту при получении пеностеклянных материалов. Отличительной особенностью технического решения является возможность применения отходов минераловатных изделий без предварительного удаления полимерной связки.

Работа выполнена при поддержке правительства Пермского края (грант по проекту «Разработка безопасных теплоизоляционных материалов»). Финансирование международных исследовательских групп в соответствии с постановлением правительства Пермского края № 166-п от 06.04.2011 г.

Список литературы

1. Бобров Ю.Л., Овчаренко Е.Г., Шойхет Б.М., Петухова Е.Ю. Теплоизоляционные материалы и конструкции. М.: ИНФРА-М. 2003. 268 с.
2. Бобров Ю.Л. Долговечность теплоизоляционных минераловатных материалов. М.: Стройиздат, 1987. 164 с.
3. Лотов В.А., Крашенинникова Н.С., Нefeldова И.Н. Способ и технология утилизации твердых отходов производства минеральной ваты // *Известия Томского политехнического университета*. 2004. Т. 307. № 6. С. 89–92.
4. Кадыкова Ю.А. Полимерный композиционный материал конструкционного назначения, армированный базальтовым волокном // *Журнал прикладной химии*. 2012. Т. 85. Вып. 9. С. 1523–1527.
5. Salthammer T., Mentese S., Marutzky R. Formaldehyde in the Indoor Environment // *Chemical Reviews*. 2010. № 110. P. 2536–2572.
6. Красновских М.П., Максимович Н.Г., Вайсман Я.И., Кетов А.А. Термическая устойчивость минераловатных теплоизоляционных материалов // *Журнал прикладной химии*. 2014. Т. 87. Вып. 10. С. 1429–1433.
7. Патент РФ 2453510. *Способ получения пеностеклянных изделий* / Капустинский Н.Н., Кетов П.А., Кетов Ю.А.. Заявл. 14.10.2010. Опубл. 20.06.2012. Бюл. № 17.
8. Патент на полезную модель 115351. *Технологическая линия производства гранулированного пеносиликатного материала* / Бубенков О.А., Кетов П.А., Кетов Ю.А., Лобастов С.В. Опубл. 27.04.2012. Бюл. № 12.
9. Вайсман Я.И., Кетов А.А., Кетов П.А. Научные и технологические аспекты производства пеностекла // *Физика и химия стекла*. 2015. Т. 41. № 2. С. 214–221.

References

1. Bobrov Yu.L., Ovcharenko E.G., Shoikhet B.M., Petukhova E.Yu. *Tepliozolyatsionnye materialy i konstruktsii* [Thermal insulation materials and constructions]. Moscow: INFRA-M. 2003. 268 p.
2. Bobrov Yu.L. *Dolgovechnost' tepliozolyatsionnykh mineralovatnykh materialov* [The durability of thermal insulation of mineral materials]. Moscow: Stroiizdat. 1987. 164 p.
3. Lotov V.A., Krashenninnikova N.S., Nefeldova I.N. Method and technology of solid waste mineral wool production. *Izvestiya Tomskogo Politekhnikeskogo universiteta*. 2004. Vol. 307. No. 6, pp. 89–92. (In Russian).
4. Kadykova Yu.A. The polymer composite structural purpose, reinforced with basalt fiber. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2012. Vol. 85. Book. 9, pp. 1523–1527. (In Russian).
5. Salthammer T., Mentese S., Marutzky R. Formaldehyde in the Indoor Environment. *Chemical Reviews*. 2010. No. 110, pp. 2536–2572.
6. Krasnovskikh M.P., Maksimovich N.G., Vaisman Ya.I., Ketov A.A. The thermal stability of mineral wool thermal insulation materials. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2014. Vol. 87. Book. 10, pp. 1429–1433. (In Russian).
7. Patent RF 2453510. *Sposob polucheniya penosteklyannykh izdelii* [The process for producing foamed glass products]. Kapustinskii N.N., Ketov P.A., Ketov Yu.A. Declared 14.10.2010. Published 20.06.2012. Bulletin No. 17. (In Russian).
8. Utility patent 115351. *Tekhnologicheskaya liniya proizvodstva granulirovannogo penosilikatnogo materiala* [Technological line of granular foam silicat material]. Bubenkov O.A., Ketov P.A., Ketov Yu.A., Lobastov S.V. Published 27.04.2012. Bulletin No. 12. (In Russian).
9. Vaisman Ya.I., Ketov A.A., Ketov P.A. Scientific and technological aspects of the production of foam glass. *Fizika i khimiya stekla*. 2015. Vol. 41. No. 2, pp. 214–221. (In Russian).