

Семейных Н.С., Сопегин Г.В. Анализ использования различных сырьевых компонентов в производстве гранулированного пеностекла // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Строительство и архитектура. – 2017. – Т. 8, № 1. – С. 60–74. DOI: 10.15593/2224-9826/2017.1.05

Semeinykh N.S., Sopegin G.V. Analysis of using different raw materials for production of granulated foam glass. *Bulletin of Perm National Research Polytechnic University. Construction and Architecture*. 2017. Vol. 8, no. 1. Pp. 60-74. DOI: 10.15593/2224-9826/2017.1.05



**ВЕСТНИК ПНИПУ.
СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА
Т. 8, № 1, 2017
PNRPU BULLETIN.
CONSTRUCTION AND ARCHITECTURE**
<http://vestnik.pstu.ru/arhit/about/inf/>



DOI: 10.15593/2224-9826/2017.1.05

УДК 691.618.93

АНАЛИЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ СЫРЬЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ПЕНОСТЕКЛА

Н.С. Семейных, Г.В. Сопегин

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

О СТАТЬЕ

Получена: 13 декабря 2016
Принята: 30 декабря 2016
Опубликована: 30 марта 2017

Ключевые слова:

газообразователи, гранулированное пеностекло, легкие бетоны, пористые заполнители, связующие и опудривающие материалы, стеклобой, щелочно-силикатные реакции

АННОТАЦИЯ

Рост объемов производства бетона и железобетонных изделий требует значительного увеличения количества выпускаемых заполнителей с различными физико-химическими свойствами. Особенно это касается производства легкого бетона, для изготовления которого необходимо использовать заполнители с более низкой по отношению к керамзитовому гравия плотности. Альтернативным заполнителем для легких бетонов может явиться гранулированное пеностекло, которое сочетает в себе высокие теплоизоляционные свойства с негорючестью, жесткостью, экологической безопасностью и практически неограниченным сроком эксплуатации. Пеностекло представляет высокопористый неорганический теплоизоляционный материал, состоящий из замкнутых ячеек сферической и гексагональной формы, отличающийся высокой механической прочностью и морозостойкостью при относительно невысокой средней плотности. Пеностекло относится к классу ячеистых стекол. Сырье для получения гранулированного пеностекла достаточно разнообразно. Как правило, его получают на основе стеклобоя, который смешивают с газообразователем и различными добавками. Полученную смесь гранулируют и далее нагревают в печи вспенивания с последующим охлаждением. Благодаря производству пеностекла частично решается одна из актуальных экологических проблем – использование скопившегося на свалках большого количества бытового и промышленного стеклобоя. Начальной стадией производства гранулированного пеностекла является выбор исходных сырьевых компонентов, которые определяют свойства конечного продукта. Для этой цели необходимо провести анализ сырья и определить, какое влияние оказывают различные компоненты исходной шихты на показатели качества гранулированного пеностекла.

В данной статье рассмотрены основные сырьевые компоненты, которые широко используются в технологии производства пеностекла, выявлены особенности их применения. Изучен механизм щелочно-силикатных реакций в том случае, когда гранулированное пеностекло используется как заполнитель в легких бетонах. Предложены добавки, снижающие скорость проявления этих реакций.

© ПНИПУ

© Семейных Наталья Сергеевна – кандидат технических наук, доцент, e-mail: semeyn@mail.ru.
Сопегин Георгий Владимирович – магистрант, e-mail: sp.georg@yahoo.com.

Natal'ia S. Semeinykh – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor, e-mail: semeyn@mail.ru.
Georgii V. Sopegin – Master Student, e-mail: sp.georg@yahoo.com.

ANALYSIS OF USING DIFFERENT RAW MATERIALS FOR PRODUCTION OF GRANULATED FOAM GLASS

N.S. Semeinykh, G.V. Sopegin

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

ARTICLE INFO

Received: 13 December 2016
Accepted: 30 December 2016
Published: 30 March 2017

Keywords:

blowing agents, granulated foam glass, lightweight concretes, porous fillers, binding and dusting materials, cullet, alkaline and silicate reactions

ABSTRACT

An increasing production of concrete and concrete reinforced items requires a considerable increase in production of fillers with different physical and chemical properties. It especially concerns the production of lightweight concrete, for which it is necessary to use fillers with a lower density compared to that of the expanded clay gravel. An alternative filler for lightweight concretes is a granulated foam glass, which combines high thermal insulation properties, incombustibility, rigidity, environmental safety and almost unlimited service life. Foam glass is a highly porous inorganic insulation material consisting of closed cells of spherical and hexagonal shapes; it is characterized with a high mechanical strength and frost resistance with a relatively low average density. Foam glass belongs to the class of cellular glasses. Raw materials for production of the granulated foamed glass are quite diverse. Usually it is produced based on the cullet which is mixed with a blowing agent and various additives. The resulted mix is granulated and further heated in the foaming furnace with a subsequent cooling. Due to the production of foam glass, one of the urgent environmental problems is partially solved which is the secondary use of a large number of domestic and industrial cullets accumulated on landfills. The initial stage of producing granulated foam glasses is the choice of raw materials which determine the properties of the final product. For this purpose, it is necessary to analyze raw materials and determine the impact of various components of the initial charge on the quality of the granulated foam glass.

The article considers main raw material products which are widely used in the production technology of foam glass and specifies peculiarities of their application. Also, the article considers the mechanism of alkaline and silicate reactions in the case when the granulated foam glass is used as a filler in lightweight concretes. Additives which reduce the rate of these reactions are proposed.

© PNRPU

Современное развитие промышленного и гражданского строительства предполагает широкое использование теплоизоляционных материалов. Введенный СНиП II-3-79* «Строительная теплотехника» выдвигает жесткие требования к ограждающим конструкциям с точки зрения повышения эффективности их теплоизоляционных свойств. В связи с этим перед промышленностью стоит задача обеспечить народное хозяйство высокоэффективными теплоизоляционными материалами. К таким материалам относятся легкие бетоны на пористых заполнителях.

В качестве заполнителя при производстве легких бетонов используются пористые гранулированные материалы на основе природного и техногенного сырья. На сегодняшний день наибольшее распространение получил керамзит как наиболее доступный, экологически безопасный вид заполнителя. Однако его использование в качестве эффективного заполнителя для легкого бетона ограничивается некоторыми физико-механическими свойствами, такими как высокое водопоглощение, значительный коэффициент формы зерна и необходимость выполнения условия соответствия плотности и прочности материала. Кроме того, при производстве керамзита необходимо иметь в достаточном количестве хорошо вспучивающиеся глины или вводить соответствующие добавки, а также обеспечивать высокие температуры обжига, равные 1180–1250 °С [1].

Одним из условий разработки новых технологий производства строительных материалов является снижение энергетических затрат на всех этапах производства, поэтому

наиболее перспективными представляются производство и использование теплоизоляционных материалов, имеющих малую открытую пористость и получаемых благодаря низкотемпературным технологиям.

Гранулированное пеностекло является одним из альтернативных видов теплоизоляционных материалов, которое можно использовать в качестве заполнителя для легких бетонов. Оно представляет собой высокопористый теплоизоляционный материал ячеистой структуры, в котором равномерно распределенные поры разделены тонкими перегородками из стекловидного вещества. По сравнению с керамзитом и другими пористыми заполнителями пеностекло обладает высокими физико-механическими и теплотехническими характеристиками.

В области технологии производства гранулированного пеностекла было проведено значительное количество исследований¹ [2–10], которые позволили определить виды исходного сырья для изготовления данного материала. Было выявлено, что формирование структуры гранулированного пеностекла, обеспечение его физико-механических и теплотехнических свойств во многом определяются составом исходного сырья.

В связи с этим с целью определения оптимального вида сырьевых компонентов для получения гранулированного пеностекла возникает необходимость в проведении анализа их использования в составе сырьевой шихты.

В качестве сырья для производства гранулированного пеностекла могут применяться следующие компоненты: отходы стекольного производства, бой оконного или тарного стекла, гранулят из специально сваренного стекла, легкоплавкие щелочесодержащие горные породы [2–5].

Как известно [6], использование несортированного боя стекла вследствие неоднородности его состава создает существенные трудности для получения любого вида пеностекла со стабильными свойствами. Для получения пеностекла из гранулята определенного химического состава на основе специально сваренного стекла требуются дорогостоящие и дефицитные материалы, а сама технология получения гранулята является затратной и занимает большое количество времени [2]. Снижение стоимости гранулята может быть достигнуто путем замены дорогостоящих компонентов для производства стекла (кальцинированной соды и глинозема) дешевыми щелочесодержащими горными породами и отходами производства: нефелинами, перлитами, андезитами, вулканическими пеплами, легкоплавкими озерными глинами, золами ТЭС и др. [5].

Использование несортированного боя стекла вследствие неоднородности его состава создает существенные трудности для получения пеностекла со стабильными свойствами [11], однако практика показывает, что использование стеклобоя в качестве сырья для получения гранулированного пеностекла позволяет значительно снизить себестоимость продукта и утилизировать отходы при производстве тарного или оконного стекла. Стекла массового спроса по химическому составу представлены в основном оксидами Al, Si, Na, K, Ca, Mg, Fe, при этом в составе стекла в основном присутствуют оксиды Na, Ca, Si. Тарное, или бутылочное, стекло предпочтительнее для использования в производстве гранулированного пеностекла, поскольку в нем присутствует больше оксида железа,

¹ Способ производства гранулированного пеностекла из стеклобоя: пат. 2526452 Рос. Федерация, МПК С03С11/00, С03В19/08 / А.И. Пузанов, Д.В. Саулин, И.Ф. Волков, И.С. Пузанов. Заявитель и патентообладатель ООО «УралИнвест». № 2013105711/03; заявл. 11.02.2013; опубл. 20.08.2014. Бюл. № 23.

являющегося хорошим плавнем и снижающего температуру спекания и вспенивания. Выявлено [3], что хорошими свойствами обладают стекла, содержащие в своем составе 60–72,5 мас. % SiO_2 , 0–2,5 мас. % Fe_2O_3 , 4,5–6 мас. % CaO , 1,5–2,5 мас. % MgO , 12,5–15,0 мас. % Na_2O . Известно [12], что поведение практически всех стекол такого состава при изменении условий их высокотемпературной обработки с большой точностью может быть описано с помощью диаграммы состояния трехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$. Химический состав отдельных видов стекла представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав отдельных видов стекла

Table 1

Chemical composition of certain types of glass

Виды стекла	Состав, мас. %			
	SiO_2	CaO	Na_2O	Оксиды Al, Fe Mg, K и др.
Оконное (листовое) стекло: – тянутое – прокатное – полированное	71–73 70,5–72,5 73	8–10 11–14 Не менее 7,6	14–16 12–14 13,6	1–7 До 6,5 5,8
Тарное (бутылочное) стекло: – полубелое – темное	67–68 69–70	10,5–11,0 9–10	14,5–15,5 14,5–15,5	6,5–8,0 4,5–7,5
Сортовая посуда: – выдувная, ручной выработки – прессовыдувная, машинной выработки – прессованная	74–75 71–76 74–76	До 7,0 4,5–7,5 5–7	10–10,5 10,5–15,5 13–16	До 16 1–14 1–8
Водомерное стекло	73,4	5,3	4,6	16,7

Анализ данных табл. 1 показывает, что содержание основных оксидов во всех рассматриваемых видах стекла, часто встречающихся в составе твердых бытовых отходов (оконное и бутылочное), соответствует приведенному выше оптимальному химическому составу, что позволяет использовать их в качестве сырья для производства пеностекла.

Физико-механические свойства пеностекла в определенной степени зависят от вида используемого стекла. Например, были проведены исследования по вспениванию пеностекла из стекла строго определенного состава [7, 13]. Результаты определения плотности пеностекла на основе стекла различных видов (бутылочного прозрачного, коричневого и зеленого; телевизионных трубок; оконного) представлены в табл. 2.

Таблица 2

Плотность пеностекла из различных видов стекла

Table 2

Foam glass density from various grades of glass

Вид стекла	Плотность пеностекла, кг/м^3	Плотность в % от плотности пеностекла из оконного стекла
Бутылочное прозрачное	255	91
Бутылочное коричневое	270	96
Бутылочное зеленое	260	93
Телевизионные трубки	240	86
Оконное	280	100

Исходя из данных табл. 2, плотности пеностекла, изготовленного из различных видов стекла, различаются примерно на 15 %, что позволяет отказаться от деления стеклобоя по видам и значительно сократить затраты на подготовку сырья.

Известно, что плотность пеностекла определяется не только химическим составом размягченной стекломассы, но и в значительной степени величиной ее вязкости при нагреве в определенном температурном интервале.

По температурной зависимости вязкости различают «длинные» и «короткие» стекла, которые отличаются по величине температурного интервала в пределах изменения вязкости от 10^2 до 10^8 Па·с (рис. 1).

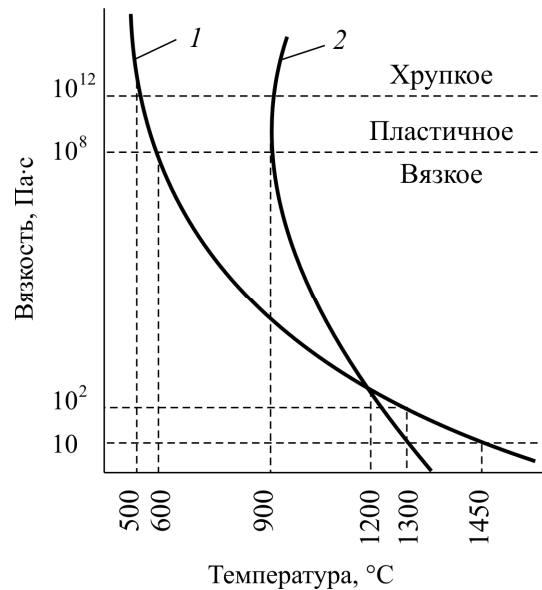


Рис. 1. Зависимость вязкости расплава стекла от температуры и класса стекла:

1 – «длинные» стекла; 2 – «короткие» стекла

Fig. 1. The dependence of the melt viscosity of glass on the temperature and glass class:

1 – "long" glasses; 2 – "short" glasses

Согласно рис. 1 «длинные» стекла характеризуются температурным интервалом от 600 до 1300 °С, «короткие» – от 900 до 1200 °С. Очевидно, что если работать с «короткими» стеклами, то небольшое изменение температуры вспенивания приводит к сильному изменению вязкости. В этих условиях точность поддержания температуры вспенивания должна быть достаточно высокой (не более ± 5 °С). На «длинных» стеклах эти изменения менее резкие.

Тарное стекло лучше всего подходит для применения в качестве исходного компонента, так как относится к «длинным» стеклам и имеет более плавную кривую вязкости, в отличие от оконного стекла, которое относится к классу «коротких» промежуточных стекол [11].

Если проводить вспенивание тарного стекла при температурах, характерных для оконного стекла, это приведет к образованию большего количества сквозных пор и повышению величины водопоглощения пеностекла. Наоборот, если при температурах вспенивания, характерных для тарного стекла, использовать оконное стекло, то можно наблюдать недовспенивание, а следовательно, повышенную среднюю плотность и малые размеры гранул.

Для производства качественного гранулированного пеностекла на практике обычно используют стекла, температурный интервал вязкости которых превышает 200 °С [7, 11].

Как показала практика, при производстве гранулированного пеностекла лучше работать два месяца на оконном стекле и месяц на тарном или наоборот, что зависит от количества поступающих видов стеклобоя. При этом необходимо каждый раз корректировать температуру вспенивания. Поскольку операция разделения стеклобоя по сортам является дорогостоящей, то в большинстве случаев от нее стараются отказаться. В таком случае, чтобы сохранить высокое качество пеностекла, необходимо усреднять состав (с отклонениями до $\pm 10\%$). Следует также отметить, что загрязненность стеклобоя землей и песком не должна превышать 5–8 мас. %.

В то же время имеется ряд технических решений по повышению качества гранулированного пеностекла из стеклобоя [7, 11]. Так, введение в состав шихты на основе стеклобоя водного раствора гидроксида или силиката натрия (жидкое стекло) способствует частичному выщелачиванию порошка стекла и образованию монолитной заготовки при сушке композиции. Далее полученную массу подвергают вспениванию при температуре выше 800 °С во вращающейся печи.

Еще одним основным видом сырья в производстве гранулированного пеностекла являются газообразователи.

Различают карбонатные и углеродсодержащие газообразователи. Среди карбонатных газообразователей наиболее распространены известняк и мрамор. Однако использование карбонатных газообразователей приводит к получению гранулированного пеностекла с преимущественно сообщающимися порами, которое вследствие этого имеет высокое водопоглощение.

В промышленности чаще всего применяют углеродсодержащие газообразователи, к которым относятся кокс, антрацит, графит, сажа и древесный уголь [14].

Тонкость помола газообразователя должна быть в два раза больше, чем у стекольного порошка, и составлять 6000–7000 см²/г. Тонко измельченный газообразователь обеспечивает получение мелкопористого ячеистого пеностекла однородной структуры и способствует получению замкнутых пор большей кривизны, а следовательно, и большей прочности.

Выбор того или иного газообразователя определяется его свойствами. Например, при использовании сажи, которая имеет удельную поверхность 350 000–850 000 см²/г, т.е. в 60–200 раз большую, чем молотое стекло, ее необходимое количество может составлять 0,2–0,3 % от массы стеклопорошка. Вследствие малого содержания сажи в шихте возникают трудности при ее дозировании. В этом случае необходимо предварительно в лабораторной мельнице смешивать стеклобой с сажой в определенном соотношении, а затем полученную смесь вместе с остальной массой стеклобоя загружать для дальнейшего помола в основную мельницу, поэтому использование сажи в качестве газообразователя приводит к усложнению технологии получения гранулированного пеностекла [11].

Наиболее распространенными видами углеродистых газообразователей являются кокс и антрацит, количество которых в исходной шихте составляет, как правило, 2–3 и 1,5–1,7 % от массы стекла соответственно. Как показала практика, антрацит следует использовать одного месторождения. В противном случае необходимо корректировать температурную кривую нагрева и максимальную температуру вспенивания.

В качестве газообразователя может также использоваться древесный уголь, у которого достаточно большая теплотворная способность (7500–8170 ккал/кг). Проведенные исследования [11] по использованию древесного угля в качестве газообразователя при

производстве пеностекла показали, что температуры начала его заметного окисления, сопровождающиеся потерей массы угля, находятся в пределах 450–500 °С. Учитывая, что температура размягчения стекла составляет примерно 600 °С, при использовании древесного угля в порах пеностекла создается очень большое давление газа, которое способно разорвать стенки пор.

Кроме того, присутствие древесного угля в составе шихты сопровождается значительно более высоким разогревом шихты, чем при наличии кокса, который имеет гораздо меньшую теплотворную способность (6400–6900 ккал/кг). Следовательно, процесс вспенивания становится менее управляемым, что приводит к большому количеству перфорированных пор.

По этим причинам древесный уголь в серийном производстве пеностекла практически никогда не использовался. Однако его можно использовать в качестве газообразователя, если на его основе получать комплексный газообразователь [7]. В составе комплексного газообразователя могут присутствовать сульфат бария и строительный гипс, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), крахмальный клейстер или лигносульфонаты. Роль этих составляющих проявляется на различных этапах формирования структуры пеностекла. Сульфаты кальция или бария расширяют температурный интервал газообразования, при этом сульфат бария (барит) обеспечивает образование мелких пор, а строительный гипс способствует увеличению их количества, что значительно снижает плотность пеностекла. Таким образом, меняя соотношение этих добавок в шихте, можно регулировать структуру и среднюю плотность пеностекла. Однако следует отметить, что при использовании комплексного газообразователя процесс подготовки шихты усложняется из-за большого количества добавок.

Кривые, отражающие зависимость средней плотности пеностекла на основе боя оконного стекла от температуры вспенивания при использовании различных видов газообразователей, приведены на рис. 2.

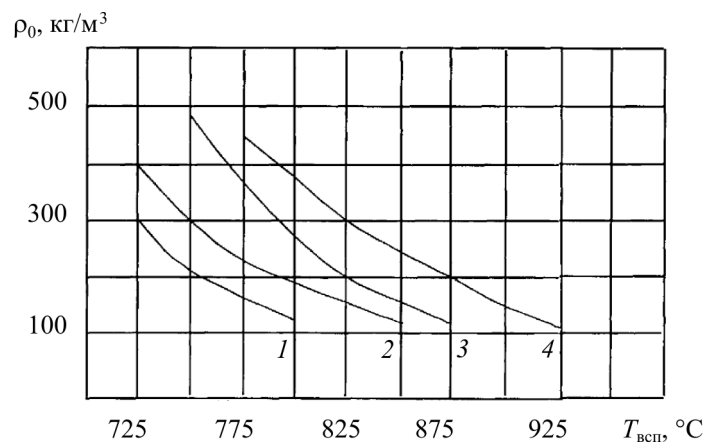


Рис. 2. Зависимость средней плотности пеностекла от температуры вспенивания при использовании различных видов газообразователей:

1 – древесный уголь; 2 – антрацит; 3 – сажа; 4 – кокс

Fig. 2. Dependence of the average density of a foam glass on the foaming temperature when using different types of blowing agents:

1 – is for charcoal; 2 – is for anthracite; 3 – is for soot; 4 – is for coke

На рис. 2 видно, что для различных газообразователей скорость вспенивания и интервал температур, в которых протекает данный процесс, неодинаковы. Эти изменения связаны с активностью самих газообразователей, т.е. способностью вступать в химическое взаимодействие со стеклом, определяющей кинетику газообразования и вспенивания [8].

При этом древесный уголь более выгоден с точки зрения снижения температуры вспенивания. Однако, как было сказано выше, разложение древесного угля при низких температурах в то время, когда вязкость расплавленной смеси достаточно велика, приводит к появлению значительного давления в образующихся порах. Это вызывает разрушение пор и является одной из основных причин появления открытых сообщающихся пор, что увеличивает водопоглощение.

Необходимо также отметить, что при получении гранулированного пеностекла вспенивание происходит при непосредственном контакте с газовой атмосферой печи, поэтому необходимо применять газообразователи, не подвергающиеся быстрому окислению.

Исходя из представленной на рис. 2 зависимости, а также из приведенного выше анализа различных видов газообразователей, следует, что кокс как газообразователь оказывается более предпочтительным и эффективным.

Следующими необходимыми компонентами шихты для получения гранулированного пеностекла являются различные добавки, которые условно можно разделить на две группы:

- 1) технологические добавки;
- 2) добавки, снижающие проявление щелочно-силикатных реакций, возникающих в том случае, когда гранулированное пеностекло используется в качестве заполнителя в легких бетонах на цементном вяжущем.

К первой группе добавок относятся связующие и опудривающие материалы.

Назначением связующих материалов является улучшение гранулообразования. В качестве связующих веществ можно использовать жидкое стекло, лигнины, поливиниловый спирт, карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ), фенолформальдегидные смолы, лигносульфонаты, крахмальный клейстер [7].

На практике широкое распространение получило жидкое стекло (водный раствор силиката натрия). Применение жидкого стекла обусловлено тем, что оно обеспечивает повышение содержания связанной воды в системе на стадии подготовки пеностекольной смеси.

В результате ряда проведенных исследований [2, 7, 15] было установлено, что введение в исходную шихту на основе оконного стекла натриево-силикатного состава десятых долей процента связанной воды снижает вязкость размягченной стекломассы в температурном интервале 740–840 °С в 2,5–4 раза.

На рис. 3 представлена зависимость влияния влажности на вязкость стекол состава Na_2OSiO_2 .

На рис. 3 видно, что присутствие паров воды в процессе вспенивания пеностекла значительно снижает вязкость расплава и способствует получению продукта с более развитой структурой, характеризующейся меньшей средней плотностью и равномерно замкнутыми пораками.

Известно также [15], что водяной пар способен снижать поверхностное натяжение расплавов стекла более чем на 30 %. Зависимость величины поверхностного натяжения натриево-известково-кремнеземного стекла от парциального давления водяного пара в атмосфере при 550 °С представлена на рис. 4.

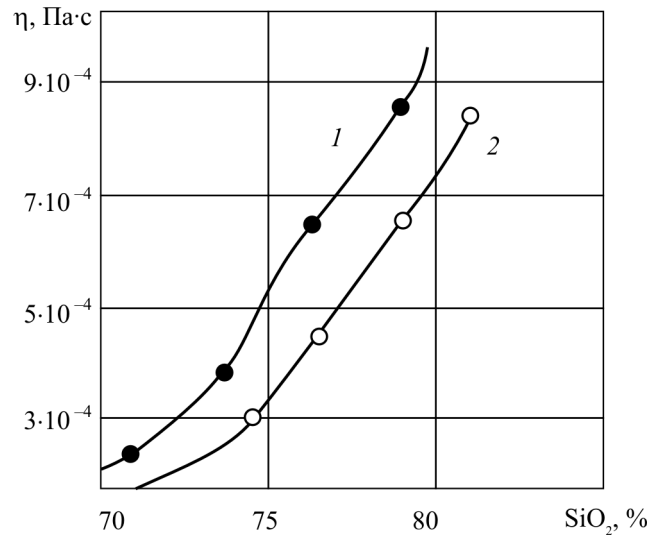


Рис. 3. Влияние влажности на вязкость стекол Na₂OSiO₂ при 1000 °С:
 1 – «сухое»; 2 – «влажное»
 Fig. 3. Influence of humidity on glass viscosity of Na₂OSiO₂ at 1000 °С:
 1 – is "dry"; 2 – is "wet"

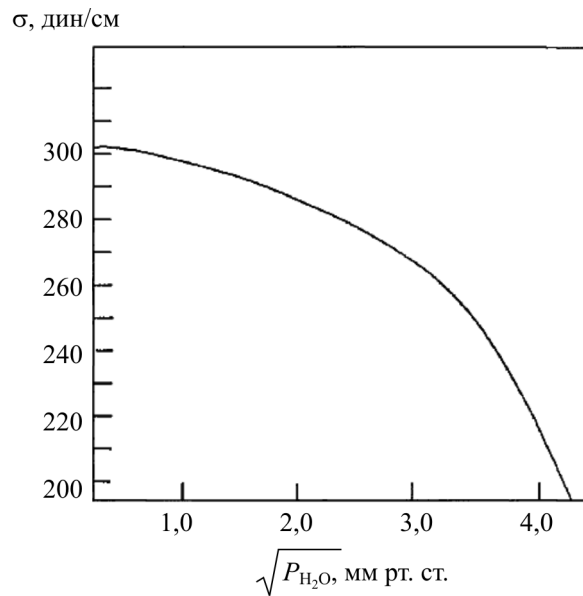


Рис. 4. Поверхностное натяжение промышленного натриево-известково-кремнеземного стекла как функция парциального давления водяного пара в атмосфере при 550 °С
 Fig. 4. Superficial tension of industrial sodium limy and silica glass as a function of a partial pressure of water vapor in the atmosphere at 550 °С

Из рис. 4 следует, что поверхностное натяжение расплава закономерно снижается с увеличением парциального давления водяного пара в атмосфере. Было также показано, что увеличение парциального давления водяных паров сдвигает начало процесса вспенивания в сторону более низких температур [15].

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что жидкое стекло (водный раствор силиката натрия) является желательным компонентом шихты в производстве гранулированного пеностекла. Рекомендуется использовать водный раствор силиката на-

трия плотностью 1,48–1,55 кг/м³ с концентрацией 30 % и силикатным модулем 2,45 [11]. При использовании раствора силиката натрия другой концентрации необходимо изменять его содержание в смеси для достижения рекомендуемых значений.

Кроме того, жидкое стекло способствует улучшению процесса формирования гранул на стадии их грануляции. Однако его применение в качестве связующего имеет ряд недостатков, к которым относятся:

- высокая стоимость;
- необходимость использования второго компонента – ускорителя твердения – при приготовлении раствора;
- значительная трудоемкость при подготовке раствора необходимой плотности;
- высокие адгезионные свойства по отношению к инструментам, оборудованию, спецодежде и т.д.;
- низкая прочность и повышенное водопоглощение получаемого пеностекла.

Как выявлено, снижение прочности пеностекла связано с возникновением многочисленных неравномерно распределенных прослоек жидкого стекла в гранулированном материале, это способствует увеличению его водопоглощения. Жидкое стекло рекомендуется применять только при высокотемпературном вспенивании ($T = 850–1000$ °С) и при использовании в качестве газообразователя карбида кремния или кокса.

Указанные недостатки следует учитывать при производстве гранулированного пеностекла, поэтому в качестве альтернативы использования жидкого стекла предлагается применять раствор КМЦ. Карбоксиметилцеллюлоза является слабой кислотой, она бесцветна, представляет собой светло-бежевый кристаллический порошок с водородным показателем, равным 7,7.

Введение в смесь раствора КМЦ улучшает грануляцию смеси, повышает прочность сухих сырцовых гранул, а также усиливает вспенивающий эффект за счет более равномерного распределения частиц активного углерода. Аналогичные действия оказывают сульфитно-спиртовая барда и крахмальный клейстер.

При использовании КМЦ не нужны ускорители твердения, поскольку время начала проявления связующих свойств достаточно мало и сравнимо со временем, необходимым для гомогенизации (перемешивания) смеси. Следует отметить высокий срок годности раствора КМЦ, так как его сохранность без протекания процесса желатинизации составляет 7 суток и более. Кроме того, КМЦ является дешевым и недефицитным продуктом, способным при введении в количестве 12 % от массы стеклопорошка обеспечивать его полную смачиваемость.

Второй разновидностью технологических добавок являются опудривающие материалы, назначение которых – предотвращение слипания гранул в процессе вспенивания и обеспечение чистоты футеровки вращающейся печи. В качестве опудривающих материалов применяют тугоплавкие порошки: тальк, технический глинозем, высокоглиноземистую шамотную пыль, тонкоизмельченные отходы корундовых огнеупоров и графит. Исследования показывают [7, 11], что положительные результаты дают эмульсии на водной основе, состоящие из высокопластичных тугоплавких глин (каолина) или графита в соотношении 2:1.

Ко второй группе добавок относятся различные вещества, вводимые в пеностекольную смесь на стадии подготовки шихты или используемые в качестве опудривающих материалов и предназначенные для подавления щелочно-силикатных реакций (ЩСР) в слу-

чае применения гранулированного пеностекла в качестве заполнителя для легких бетонов, изготовленных на основе цемента.

Причиной ЩСР, возникающих на стадии приготовления бетонных смесей при использовании цементного вяжущего и любого стеклосодержащего компонента (стекловолокна, гранулированного пеностекла), является высокое содержание аморфного кремнезема в составе стекла, который может вступать в реакцию со щелочами цемента. В результате этой реакции образуется щелочно-силикатный гидрогель, состоящий из низкополимерных ионов кремниевых кислот и катионов натрия, калия и кальция. Содержание кальция обуславливает вязкость геля, его структуру и способность поглощать воду. Поглощение воды ведет к повышению объема щелочно-силикатного гидрогеля, что, в свою очередь, способствует появлению внутренних осмотических давлений, ведущих к расширению бетонных конструкций и образованию недопустимых трещин в бетоне [16–18].

Известно [19], что снижение уровня протекания ЩСР в бетонных смесях обеспечивается при использовании активных минеральных или пуццолановых добавок, к которым относятся микрокремнезем, метакаолин, зола-унос или гранулированный доменный шлак. Их использование обусловлено несколькими факторами.

Во-первых, эти добавки способствуют снижению пористости и созданию более плотной структуры, что существенно ограничивает поступление воды в бетон и затрудняет распространение в нем щелочно-силикатного гидрогеля.

Во-вторых, обладая высокой удельной поверхностью и высокой пуццоланической активностью, минеральные добавки значительно снижают подвижность щелочных катионов и их концентрацию в жидкой фазе бетонной смеси уже на начальных стадиях гидратации.

Таким образом, использование такого типа добавок в составе бетонных смесей, где присутствует стеклосодержащий компонент, заметно снижает скорость реакции между щелочами и активным кремнеземом и способствует уменьшению деформаций расширения щелочно-силикатного геля.

При использовании гранулированного пеностекла в качестве заполнителя для легких бетонов исключить протекание щелочно-силикатного взаимодействия можно следующими способами:

1) ограничивать содержание щелочноземельных металлов в пеностекле в пределах 8–15 % (например, для поддержания химического состава пеностекла в заданном пределе исключают использование нитратов, сульфатов, хлоридов, фосфатов, компонентов, содержащих серу, фтор и бор);

2) добавлять соединения циркония к стекольной шихте в количестве не менее 5 % от массы стекла;

3) покрывать гранулы пеностекла специальными связками, которые препятствуют прямому контакту пеностекла с цементным камнем, в качестве связок могут быть использованы силикат натрия, модифицированный фосфат алюминия, полиуретан, эпоксидная смола, полиэфирная смола, силиконовая смола.

Однако все представленные способы для исключения протекания ЩСР в легких бетонах на основе гранулированного пеностекла требуют значительного усложнения и удорожания самого процесса производства гранулированного пеностекла за счет использования специальных видов стекол или добавок дорогостоящих компонентов, таких как цирконий.

Для того чтобы снизить себестоимость и упростить технологию гранулированного пеностекла при сохранении щелочестойкости получаемого материала, было предложено использовать пуццолановые добавки в качестве опудривающих материалов.

Еще одним перспективным способом подавления ЩСР является введение в пеностекляную смесь крупнопористого силикагеля, измельченного до размера частиц не более 80 мкм в количестве 0,1–5 % от массы стекла. Влияние силикагеля на снижение проявления ЩСР можно объяснить тем, что силикагель сорбирует на своей поверхности свободный гидроксид кальция и ионы щелочных металлов, что препятствует расширению образующегося щелочно-силикатного геля².

Измельчение силикагеля до частиц менее 80 мкм способствует их равномерному распределению в молотом стекле. Для большинства типов силикагеля характерно резкое падение активности при температуре выше 500 °С. Применение крупнопористого силикагеля позволяет сохранять его блокирующую способность при температуре до 800 °С, необходимой для процесса производства гранулированного пеностекла.

Как показала практика, содержание силикагеля более 5 % от массы стекла негативно сказывается на плотности гранулированного пеностекла, так как он выступает в роли балласта и не участвует в образовании пористой структуры материала. Поскольку истинная плотность силикагеля более 2000 кг/м³, то каждые добавленные 5 % силикагеля способны увеличить истинную плотность пеностекла на 100 кг/м³. К тому же при увеличении содержания силикагеля более 5 % от массы стекла не наблюдается повышения устойчивости к щелочно-силикатному взаимодействию гранулированного пеностекла с цементом.

Выявлено, что добавка 0,1–5 % измельченного крупнопористого силикагеля способствует увеличению щелочностойкости гранулированного пеностекла при минимальном изменении плотности.

В настоящее время исследования в области производства гранулированного пеностекла проводятся с целью более тщательного изучения различных сырьевых материалов, физико-химических процессов вспенивания, а также свойств конечного продукта и области его применения. Так, разработана технология производства пеностекляных материалов с использованием золошлаковых отходов ТЭС и глицериновой порообразующей смеси [9]. Сырьем в данном случае являются отходы тепловых электростанций – золы и шлаки, которые частично заменяют стеклобой. В качестве порообразователя используется глицериновая смесь, состоящая из жидкого стекла и глицерина. Она позволяет получать равномерную мелкопористую структуру сразу после достижения необходимой вязкости, что обусловлено низкой температурой горения глицерина (260 °С).

Кроме того, предложена технология получения гранулированного пеностекла, исключая использование стеклобоя [10]. Вместо стеклобоя возможно применять диатомит в смеси с каустической содой, а в качестве порообразователя – глицериновую смесь. Полученный теплоизоляционный гранулированный материал по прочности, плотности и теплопроводности не уступает лучшим на сегодняшний день российским и зарубежным образцам. Таким образом, данные разработки позволяют расширить сырьевую базу и организовать производство гранулированного пеностекла непосредственно вблизи источника сырья. Следует также отметить, что необходимо тщательно подходить к выбору сырьевых компонентов с учетом всех особенностей их применения для получения высококачественного, дешевого и эффективного теплоизоляционного материала.

² Способ производства гранулированного пеностекла из стеклобоя: пат. 2526452 Рос. Федерация, МПК С03С11/00, С03В19/08 / А.И. Пузанов, Д.В. Саулин, И.Ф. Волков, И.С. Пузанов. Заявитель и патентообладатель ООО «УралИнвест». № 2013105711/03; заявл. 11.02.2013; опубл. 20.08.2014. Бюл. № 23.

Библиографический список

1. Горин В.М., Токарева С.А., Кабанова М.К. Керамзит: опыт и перспективы развития производства и применения // *Строительные материалы*. – 2004. – № 11. – С. 32–34.
2. Китайгородский И.И., Кешишян Т.Н. Пеностекло. – М.: Простройиздат, 1953. – 79 с.
3. Кулаева Н.С., Гаркави М.С. Пеностекло из стеклобоя // *Строительные материалы*. – 2007. – № 3. – С. 74.
4. Пузанов С.И., Кетов А.А. Комплексная переработка стеклобоя в производстве строительных материалов // *Экология и промышленность России*. – 2009. – № 12. – С. 1.
5. Мелконян Р.Г., Казьмина О.В. Использование отходов горной промышленности для изготовления пеностекла и пеноматериалов // *Горн. информ.-аналит. бюллетень*. – 2014. – № S1. – С. 547–571.
6. Соломатов В.И., Ерофеев В.Т. Структурообразование и свойства композитов на основе боя стекла // *Изв. вузов. Строительство*. – 2000. – № 9. – С. 16–22.
7. 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.
8. Лотов В.А., Кривепкова Е.В. Кинетика процесса формирования пористой структуры пеностекла // *Стекло и керамика*. – 2002. – № 3. – С. 14–17.
9. Разработка составов и исследование свойств блочного и гранулированного пеностекла, изготовленного с использованием шлаковых отходов ТЭС / Е.А. Яценко, Б.М. Гольцман [и др.] // *Изв. вузов. Сев.-Кавказ. регион. Технические науки*. – 2012. – № 5. – С. 115–119.
10. Использование кремнеземсодержащего сырья для изготовления гранулированных теплоизоляционных материалов по технологии низкотемпературного вспенивания / А.Л. Веницкий, Г.К. Рябов [и др.] // *Современное промышленное и гражданское строительство*. – 2012. – Т. 8, № 3. – С. 137–148.
11. Кетов А.А., Пузанов С.И., Саулин Д.В. Опыт производства пеностеклянных материалов из стеклобоя // *Строительные материалы*. – 2007. – № 3. – С. 70–72.
12. Рабухин А.И., Савельев В.Г. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных соединений. – М.: ИНФРА-М, 2004. – 304 с.
13. Пузанов С.И. Оценка комплексного воздействия стеклобоя на окружающую среду и совершенствование технологий его вторичного использования: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 03.00.16. – Пермь, 2010. – 18 с.
14. Пеностекло – современный эффективный неорганический теплоизоляционный материал / Н.И. Минько, О.В. Пучка [и др.] // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 6-4. – С. 849–854.
15. Meyer C. Recycled glass – from waste material to valuable resource // *Proceedings of the International Symposium Recycling and Reuse of Glass Cullet*. – London: Thomas Telford Ltd., 2001. – P. 1–10.
16. Alkali aggregate reactions in LWAC – introductory laboratory testing / J. Lindgård, H. Justnes, M. Haugen, P.A. Dahl // *SINTEF Report SBF52 F06004*. – Trondheim, Norway, 2006. – Vol. 189. – P. 16.
17. Reuse of ground waste glass as aggregate for mortars / V. Corinaldesi, G. Gnappi, G. Moriconi, A. Montenero // *Waste Manag.* – 2005. – Vol. 25 (2). – P. 197–201.
18. Rivard P., Saint-Pierre F. Assessing alkali–silica reaction damage with nondestructive methods: from the lab to the field // *Constr Build Mater.* – 2009. – Vol. 23 (2). – P. 902–909.

19. Легкие бетоны на основе пеностекла, модифицированные наноструктурами [Электронный ресурс] / М.Ю. Попов, С.Ю. Петрунин [и др.] // Нанотехнологии в строительстве. – 2012. – № 6. – С. 41–56. – URL: http://nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild_6_2012_RUS.pdf (дата обращения: 15.11.2016).

References

1. Gorin V.M., Tokareva S.A., Kabanova M.K. Keramzit: opyt i perspektivy razvitiia proizvodstva i primeneniia [Expanded clay: experience and prospects of development of production and application]. *Stroitel'nye materialy*, 2004, no. 11, pp. 32–34.

2. Kitaigorodskii I.I., Keshishian T.N. Penosteklo [Foam glass]. Moscow: Prostroizdat, 1953, 79 p.

3. Kulaeva N.S., Garkavi M.S. Penosteklo iz stekloboia [Foam glass from a cullet]. *Stroitel'nye materialy*, 2007, no. 3, p. 74.

4. Puzanov, S. I., Ketov A.A. Kompleksnaia pererabotka stekloboia v proizvodstve stroitel'nykh materialov [Complex Recycling of Glass Breakage in Manufacture of Building Materials]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2009, no. 12, p. 1.

5. Melkonian R.G., Kaz'mina O.V. Ispol'zovanie otkhodov gornoj promyshlennosti dlia izgotovleniia penostekla i penomaterialov [Recovery of mining wastes in manufacture of foam glass and foam materials]. *Gornyi informatsionno-analiticheskii biulleten'*, 2014, no. 1, pp. 547–571.

6. Solomatov V.I., Erofeev V.T. Strukturnoobrazovanie i svoistva kompozitov na osnove boia stekla [Structure formation and properties of composites based of glass fight]. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Stroitel'stvo*, 2000, no. 9, pp. 16–22.

7. Vaisman, Ia. I., Ketov A.A., Ketov P.A. Nauchnye i tekhnologicheskie aspekty proizvodstva penostekla [The scientific and technological aspects of foam glass production]. *Fizika i khimiia stekla*, 2015, vol. 41, no. 2, pp. 214–221.

8. Lotov V.A., Krivepkova E.V. Kinetika protsessa formirovaniia poristoi struktury penostekla [The kinetics of the formation process of the porous structure of foam glass]. *Steklo i keramika*, 2002, no. 3, pp. 14–17.

9. Iatsenko E.A., Smolii V.A., Gol'tsan B.M., Kosarev A.S. Razrabotka sostavov i issledovanie svoistv blochnogo i granulirovannogo penostekla, izgotovlennogo s ispol'zovaniem shlakovykh otkhodov TES [Development of formulations and study the properties of block and granulated foam glass, made with the use of slag waste of TPP]. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Severo-Kavkazskii region. Seriya: Tekhnicheskie nauki*, 2012, no. 5, pp. 115–119.

10. Vinitskii A.L., Riabov G.K., Senik N.A., Meshkov A.V., Korosteleva Iu.A., Fetiukhina E.G. Ispol'zovanie kremnezemsoderzhashchego syr'ia dlia izgotovleniia granulirovannykh teploizoliatsionnykh materialov po tekhnologii nizkotemperaturnogo vspenivaniia [Siliceous raw material in manufacturing of granulated insulation materials on the technology of low-temperature foaming]. *Sovremennoe promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo*, T8, 2012, no. 3, pp. 137–148.

11. Ketov, A. A., Puzanov I.S., Saulin D.V. Opyt proizvodstva penostekliannykh materialov iz stekloboia [Experience in the production of prostaglandin materials from glass cullet]. *Stroitel'nye materialy*, 2007, no. 3, pp. 70–72.

12. Rabukhin A.I., Savel'ev V.G. Fizicheskaiia khimiia tugoplavkikh nemetallicheskich i silikatnykh soedinenii [Physical chemistry of refractory nonmetallic and silicate connections]. Moscow, INFRA-M, 2004, 304 p.

13. Puzanov S.I. Otsenka kompleksnogo vozdeistviia stekloboia na okruzhaiushchuiu sredu i sovershenstvovanie tekhnologii ego vtorichnogo ispol'zovaniia [Assessment of complex impact of a cullet on the environment and improvement of technologies of his recycling]. Abstract of Ph.D. thesis. Perm, 2010. 18 p.

14. Min'ko N.I., Puchka O.V., Evtushenok E.I., Nartsev V.M. Penosteklo – sovremennyi effektivnyi neorganicheskii teplozoliatsionnyi material [Foamed glass is a modern and inorganic insulating material]. *Fundamental'nye issledovaniia*, 2013, no. 6-4, pp. 849-854.

15. Meyer C. Recycled Glass – from waste Material to Valuable Resource. *Proceedings of the international symposium recycling and reuse of glass cullet, 19–20. 03.2001*. Dundee, London: Thomas Telford Ltd, 2001, pp. 1-10.

16. Lindgard J., Justnes H., Haugen M., Dahl P.A. Alkali aggregate reactions in LWAC – introductory laboratory testing. *SINTEF report SBF52 F06004*, Trondheim, Norway, 2006, vol. 189, p. 16.

17. Corinaldesi V., Gnappi G., Moriconi G., Montenero A. Reuse of ground waste glass as aggregate for mortars. *Waste Manag*, 2005, vol. 25 (2), pp. 197-201.

18. Rivard P., Saint-Pierre F. Assessing alkali-silica reaction damage with nondestructive methods: from the lab to the field. *Constr Build Mater*, 2009, vol. 23 (2), pp. 902-909.

19. Popov M.Iu., Petrunin S.Iu., Vaganov V.E., Zakrevskaia L.V. Legkie betony na osnove penostekla, modifitsirovannye nanostrukturami [The lightweight granulated foam glass concrete modified by nanostructures]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve (internet-zhurnal)*, 2012, no. 6, pp. 41-56. available at: http://nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild_6_2012_RUS.pdf (accessed 15 November 2016).