

Научная статья
УДК 666.189.3
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.032

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО ПЕНОМАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОД С ПОМОЩЬЮ СВЧ-НАГРЕВА

Анна Валериковна Мартиросян¹, Ниннель Вагинаковна Гургенян², Аида Еуазаровна Григорян³, Мелида Фрунзевна Костандян⁴, Нвард Карапетовна Варданян⁵, Гарри Вазгенович Татосян⁶

^{1–6}Институт общей и неорганической химии имени М. Г. Манвеляна Национальной академии наук Республики Армения, Ереван, Армения

Автор, ответственный за переписку: Ниннель Вагинаковна Гургенян, gurnelius@gmail.com

Аннотация

Исследована технология получения композиционного теплоизолятора-пеноматериала, путем утилизации отходов алюмосиликатных горных пород Армении таких, как туф (разных месторождений), перлит и цеолит, минуя традиционный энергоемкий высокотемпературный и длительный процесс получения, применив метод микроволнового синтеза, который имеет много преимуществ по сравнению с обычным.

Разработаны составы образцов и определены оптимальные режимы термообработки в зависимости от вида горной породы. С целью обеспечения конкурентоспособности материала процесс термообработки проводился в микроволновой печи марки MWA 268 BL в интервале мощностей от 90 до 600 Вт. Свойственный микроволновому синтезу объемный прогрев позволяет получать материал с равномерной пористостью и структурой, а также значительно сократить время термообработки, что способствует повышению качества изделий и энергосбережению. Определены основные свойства материала такие, как теплопроводность и средняя плотность.

Ключевые слова:

теплопроводность, средняя плотность, отходы горных пород, микроволновый синтез, неорганические вяжущие

Для цитирования:

Разработка технологии получения композиционного теплоизоляционного пеноматериала на основе отходов алюмосиликатных горных пород с помощью СВЧ-нагрева / А. В. Мартиросян [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 188–194. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.032

Original article

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR PRODUCING COMPOSITE HEAT- INSULATING FOAM MATERIAL BASED ON WASTE OF ALUMINOSILICATE ROCKS USING MW-HEATING

Anna V. Martirosyan¹, Ninel V. Gurgenyanyan², Aida E. Grigoryan³, Melida Ph. Kosstandyan⁴, Nvard K. Vardanyan⁵, Garry V. Tatosyan⁶

^{1–6}M. G. Manvelyan Institute of general and inorganic chemistry NAN Republic of Armenia, Yerevan, Republic of Armenia

Corresponding author: Ninel V. Gurgenyanyan, gurnelius@gmail.com

Abstract

The technology of obtaining a composite heat-insulating material — foam glass, by recycling wastes of aluminosilicate rocks of Armenia, such as tuff (of different deposits), perlite and zeolite, bypassing the traditional energy-intensive high-temperature and long production process, using the method of microwave synthesis, which has many advantages compared to ordinary.

Sample compositions have been developed and optimal heat treatment modes have been determined depending on the type of rock. In order to ensure the competitiveness of the material, the heat treatment process was carried out in an MWA 268 BL microwave oven in the power range from 90 to 600 W. The volumetric heating characteristic of microwave synthesis makes it possible to obtain a material with a uniform porosity and structure, as well as to significantly reduce the heat treatment time, which improves the quality of products and saves energy.

The main properties of the material, such as thermal conductivity and average density, are determined.

Keywords:

thermal conductivity, average density, rock waste, microwave synthesis, inorganic binders

For citation:

Development of technology for producing composite heat- insulating foam material based on waste of aluminosilicate rocks using mw-heating / A. V. Martirosyan [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 188–194. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.032

Введение

Ресурсосбережение в настоящее время является одной из глобальных проблем современности. В строительстве это создание ресурсосберегающих видов строительных материалов и изделий, соответствующих технологий их производства с использованием нетрадиционных энергосберегающих источников их получения, применение ресурсо- и энергоэффективных конструкций с использованием эффективных утеплителей.

Теплоизоляционные материалы предназначены для снижения теплового потока, проходящего через них и для обеспечения комфортного и стабильного температурного режима внутри помещений. Их использование целесообразно при кладке стен с наружной или внутренней стороны, для изоляции пола и потолков, так как тепло теряется: через ограждения — 40 %, через окна — 30–40 %, через крышу — 9 %, через полы первого этажа — 10–15 %. Благодаря этому снижается расход энергии на отопление [1].

В последнее время из-за быстрого развития многих отраслей промышленности резко усилилось антропогенное воздействие на окружающую среду, прогрессирующее развитие «парникового эффекта» не в последнюю очередь вызывается выбросами от сжигания угля, нефти и прочих энергоносителей. Поэтому приходится искать новые виды энергоносителей, эффективных материалов и способы теплоизоляции. После введения новых строительных норм, ужесточивших требования по теплозащите, правильное применение качественной теплоизоляции стало насущной необходимостью. В строительстве сегодня используют современные материалы и технологии, позволяющие сберечь тепло более эффективно [2–7]. Нормативы (ГОСТ-16381-77 «Материалы и изделия строительные теплоизоляционные») классифицируют теплоизоляционные материалы по нескольким признакам. Основными, пожалуй, являются вид исходного сырья, прочностные характеристики, теплопроводность и горючесть. Хорошие прочностные характеристики означают эксплуатационную надежность утеплителя и его способность удерживать заданную форму. Это очень важно, так как теплоизоляция в составе конструкции часто подвергается механическим нагрузкам. В наше время из-за высоких цен на энергоносители предъявляются более жесткие требования к теплоизоляции домов. Из-за отсутствия изоляции на отопление помещений у нас тратится в несколько раз больше энергии, чем в скандинавских холодных странах.

Основным строительным материалом для строительства и облицовки зданий является разновидность туфа, которыми богата Армения. При добыче и переработке каменных материалов образуется огромное количество отходов, которыми завалены отвалы. Их скопление на обширных территориях приводит к уменьшению площади сельскохозяйственных угодий, сокращению пищевой базы, сужению ареалов проживания. Следовательно, большие территории заняты отходами, что неблагоприятно отражается на экологической обстановке Республики.

В Республике имеются также большие запасы перлита и цеолита, в результате использования которых также образуется значительное количество отходов. Поэтому использование отходов горных пород является актуальным.

Различных техногенные отходы возможно использовать в строительной отрасли, так как она наиболее развита в плане потребления сырьевых источников различного происхождения как природного, так и техногенного. Использование переработанных продуктов приводит к значительно меньшему производству энергии, а также ограничивает открытие новых карьеров.

Целью настоящей работы является получение негорючего композиционного теплоизоляционного материала на основе отходов алюмосиликатных горных пород методом микроволнового синтеза, что позволит сократить использование материальных ресурсов, а также сэкономить затраты энергии как на процесс получения материала, так и на потерю тепла в окружающую среду при изоляции зданий и сооружений, а также горячего оборудования и трубопроводов.

Результаты

В данной работе в качестве наполнителей использовались отходы горных пород — туфов, перлитов и цеолитов. В качестве связки — жидкое стекло. Как газообразователь — алюминиевая пудра. Исследование термообработки материала проводилось в микроволновой печи марки MWA 268 BL в интервале мощностей от 90 до 600 Вт.

Актуальность работы заключается в том, что СВЧ-обработка обеспечивает равномерность структуры материала и, как результат, повышение функциональных и эксплуатационных свойств.

Принцип работы СВЧ заключается в превращения электромагнитной энергии в тепловую за счет воздействия на молекулы воды сверхвысокочастотного излучения. Объемный, а не только поверхностный (как это происходит при обычном тепловом воздействии) характер разогрева облучаемых образцов — важная особенность воздействия МВ-поля. Если контейнер для образца изготовлен из материала, практически не поглощающего МВ-излучение, то под действием МВ-поля может идти быстрый подъем температуры по всему объему содержащегося в контейнере материала. В результате происходит значительное ускорение процессов. При высокочастотной обработке термические функции выполняет электромагнитное поле.

Как было сказано выше, в качестве основного компонента для получения композиционного теплоизоляционного материала были использованы отходы алюмосиликатных пород. Ниже, в табл. 1, приведены химические составы горных пород.

Таблица 1

Химический состав горных пород

Порода	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	P ₂ O ₅	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	П. п. п
Перлит	71,61	0,2	14,37	0,84	1,12	0,05	0,09	0,6	1,65	2,75	2,65	0,05	4,02
Туф арктический	66,72	0,6	16,88	3,8	0,28	0,03	0,29	1,26	2,59	3,76	3,33	0,04	0,42
Туф мансянский	62,50	0,64	17,30	4,01	0,46	0,08	—	1,91	5,10	3,80	2,70	—	1,50
Цеолит	67,17	0,2	13,63	0,98	0,28	—	—	1,67	4,6	0,45	1,02	2,34	7,60

Как видно из табл. 1 в составе всех пород имеется наличие некоторого количества воды, которая имеет решающую роль в процессе получения материала. В работах [8, 9] подробно описан процесс получения материала путем взаимодействия ОН-группировок жидкого стекла и поверхностного гидроксильного покрова алюмосиликатных пород. При воздействии электромагнитного поля на отработанные составы происходит процесс взаимодействия компонентов шихты с выделением молекул воды, в результате испарения которой имеет место частичное вспучивание. Оптимальная вязкость расплава (105–107 Па·с) для образования устойчивой мелкопористой ячеистой структуры формируется при содержании суммы оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в породе в пределах 7,5–10 %. Оптимальным является отношение SiO₂/CaO не менее 12.

Известно достаточное количество работ по получению материалов с помощью СВЧ-нагрева [10–14]. В нашем случае, как было указано выше, процесс термообработки проводился с помощью микроволнового синтеза в диапазоне мощностей 90–600 Вт. Однако, даже меняя режимы термообработки в указанном диапазоне, получение теплоизоляционного материала не всегда представляется возможным. Для увеличения пористости смеси возникла необходимость внесения в состав газообразователя, благодаря которому наблюдается увеличение объема за счет газовыделения в системе. Для разрабатываемого материала наиболее оптимальным является алюминиевая пудра.

Для получения вспененных образцов правильной формы готовилась шихта на основе отходов камнеобработки алюмосиликатных пород с добавлением жидкостекляной композиции и корректирующих добавок. Полученная шихта помещалась в цилиндрические формы с диаметром 50 мм и термообработывалась в микроволновой печи. Процесс термообработки проводился при разных режимах и местоположениях образцов в печи. Для определения оптимального состава жидкостекляной композиции и условий синтеза пеносиликатов изучали также влияние корректирующих добавок и технологических параметров на физико-технические свойства вспененных материалов.

Для всех видов используемых горных пород найдены оптимальные составы и режимы термообработки. Полученные данные представлены в табл. 2 и на рис. 1.

Таблица 2

Физико-механические свойства образцов

Используемая порода	Плотность, кг/м ³	Теплопроводность, Вт (м·К)
Туф мансянский	274	0,047
Туф арктический	309	0,053
Перлит	318	0,06
Цеолит	384	0,065

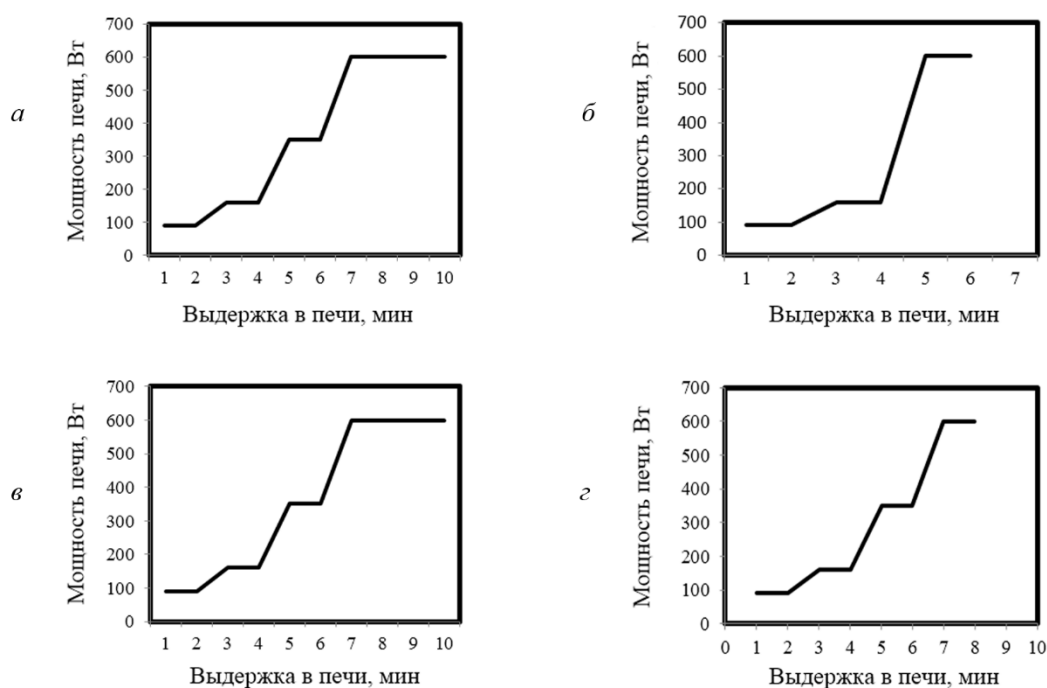


Рис. 1. Режимы термообработки:

a — арктического туфа; *б* — маиянского туфа; *в* — цеолита; *г* — перлита

На рисунке 2 представлены снимки полученных образцов.



Рис. 2. Снимки: *a* — арктического туфа; *б* — маиянского туфа; *в* — цеолита; *г* — перлита

На поверхности среза видны поры различной формы — круглые, овальные, мелкие и крупные, которые придают материалу высокие теплоизоляционные свойства.

Важным этапом формирования равномерной пористой структуры является изготовление и предварительная подготовка сырьевых образцов к вспучиванию. Как и представлено в работе Н. К. Манаковой [8], интенсивное удаление избытка свободной и физически адсорбированной влаги

на начальной стадии приводит к образованию крупных сквозных пор. Свободная вода начинает удаляться из жидкостекольных систем примерно при 90 Вт. При мощности в печи 160 Вт происходит формирование пористой структуры за счет удаления воды, связанной водородными связями, которая начинает удаляться из объема силикатной массы [14]. Для стабилизации структуры материал выдерживается в течение определенного времени при мощности 600 Вт. В результате получается пористый теплоизоляционный материал, отвечающий требованиям стандарта.

В таблице 2 приведены средние плотности образцов при указанных режимах термообработки (см. рис. 1). Теплопроводность образцов измерена на приборе ИТП-МГ 4.

Как и ожидалось, с уменьшением средней плотности уменьшается коэффициент теплопроводности. При более равномерном распределении пор возможно улучшение тепло-физических характеристик.

Выводы

Полученные опытные образцы пеноматериала экологически чисты, негорючи и не подвержены гниению. Они имеют низкую теплопроводность и среднюю плотность, отвечающую требованиям стандарта (ГОСТ 17177-94 «Материалы и изделия строительные теплоизоляционные»), то есть высокий уровень показателей для теплоизоляционных материалов (см. табл. 2). Свойственный микроволновому синтезу объемный прогрев позволяет получать материал с равномерной пористостью и структурой, намного сократить время выдержки в печи (см. рис. 1), обеспечив конкурентоспособность материала как за счет энергосбережения, так и за счет экономии материалов, используя в качестве главного компонента отходы добычи и переработки горных пород.

Список источников

1. URL: https://studwood.net/1373518/ekonomika/vidy_resursoberezheniya_stroitelstve 05.12.2022.
2. Ерофеев В. Т., Родин А. И., Кравчук А. С., Ермаков А. А. Физико-механические и теплофизические свойства пеностеклокерамики на основе кремнеземсодержащей породы // Вестник БГТУ им. Шухова. 2019. № 5. С. 8–12. doi:10.34031/article_5cd6df461d0fd5.98177374
3. Вороненко Е. В. СВЧ-излучение в производстве теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла // Майбутній науковець. Северодонецк: СХУ им. В. Даля, 2015. С. 53–56.
4. Белых С. А., Лебедева Т. А., Даминова А. М. Строительные материалы на основе наполненных жидкостекольных композиций и область их применения // Строительные материалы. 2017. № 4 (36). С. 176–181.
5. Углова Т. К., Новосельцева С. Н., Татаринцева О. С. Экологически чистые теплоизоляционные материалы на основе жидкого стекла // Строительные материалы. 2010. № 11. С. 44–46.
6. Казанцева Л. К. Формирование ячеистой структуры и технология пеноматериалов из цеолитсодержащего сырья: автореф. дис. ... д-ра тех. наук. Томск, 2001. С. 44.
7. Сигачев Н. П., Коновалова Н. А., Непомнящих Е. В. Получение вспененных стеклокерамических теплоизоляционных материалов на основе туфа Холинского месторождения // Иркутск — Современные технологии. 2014. № 1 (41). С. 196–200.
8. Манакова Н. К. Вспененные материалы на основе техногенных отходов // Вестник Евразийской науки. 2020. Т. 12, № 4. С. 1–8.
9. Гургенян Н. В., Григорян А. Е., Костандян М. Ф., Варданян Н. К. и др. Получение композиционных материалов из нерудного сырья с помощью СВЧ-нагрева // 2019 г. VI Международная конференция “Химия и химическая технология” 23–27 сентября. Ереван. Армения. 2019. С. 210–218.
10. Крючкова А. А., Вороненко Е. В. Выбор технологического режима получения теплоизоляционных вспененных материалов на основе жидкого стекла в микроволновой лабораторной установке // 2015 XIII международная научно-техническая конференция “Технология – 2015”. Северодонецк. 17–18 апреля. С. 59–61.
11. Павленок В., Подденежный Е. Н., Бойко А. А. Микроволновая интенсификация процесса получения пеностекла // Вестник ГГТУ им. П. О. Сухого. 2013. № 3. С. 32–36.
12. Rymar T., Tatarchenko H., Fomin O., Václav P., Kučera P., Beran M., Burlutskyy O. The Study of Manufacturing Thermal Insulation Materials Based on Inorganic Polymers under Microwave Exposure // Polymers. 2022. № 14. С. 2–13. <https://doi.org/10.3390/polym14153202>
13. Филиппов В. А., Филиппов Б. В. Перспективные технологии обработки материалов сверхвысокочастотными электромагнитными колебаниями // Вестник ЧГПУ им. И. Я. Яковлева. 2012. № 4 (76). С. 181–184.
14. URL <https://msd.com.ua/ximiya-kremnezema/otlichie-adsorbiruvannoj-vody-ot-silanolnyx-grupp/>

References

1. Available at: https://studwood.net/1373518/ekonomika/vidy_resursosberezheniya_stroitelstve 05.12.2022.
2. Erofeev V. T., Rodin A. I., Kravchuk A. S., Ermakov A. A. Fiziko-mekhanicheskie i teplofizicheskie svoystva penosteklokeramiki na osnove kremnezemsoderzhashchej porody. [Physical, mechanical and thermal, physical properties of cellular glass ceramic based on silica-containing rock]. *Vestnik BGTU im. Shukhova* [Herald of Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov], 2019, no. 5, pp. 8–12. (In Russ.). doi:10.34031/article_5cd6df461d0fd5.98177374
3. Voronenko E. V. SVCh-izluchenie v proizvodstve teploizolyacionnogo materiala na osnove zhidkogo stekla. [Microwave radiation in the production of heat-insulating material based on liquid glass]. *Maybutni naukoveds., Severodonetsk: SNU im. V. Dala* [Future scientist, Severodonetsk, Volodymyr Dahl East Ukrainian National University], 2015, pp. 53–56. (In Russ.).
4. Belykh S. A., Lebedeva T. A., Daminova A. M. Stroitel'nye materialy na osnove napolnennykh zhidkostekol'nykh kompozitsiy i oblast' ikh primeneniya [Building materials based on filled liquid glass compositions and their application area]. *Stroitel'nye materialy* [Construction Materials], 2017, no. 4 (36), pp. 176–181. (In Russ.).
5. Uglova T. K., Novosel'tseva S. N., Tatarintseva O. S. Ekologicheski chistye teploizolyacionnye materialy na osnove zhidkogo stekla [Environmentally friendly heat-insulating materials based on liquid glass] *Stroitel'nye materialy* [Materials of construction], 2010, no. 4, pp. 44–46. (In Russ.).
6. Kazanceva L. K. Formirovanie yacheistoy struktury i tekhnologiya penomaterialov iz ceolitsoderzhashchego syr'ya. Avtoreferat, Diss.doktora tekhnicheskikh nauk [Cellular structure formation and technology of foam materials from zeolite-containing raw materials. Abstract. Dr. Sci (Technical)]. Tomsk, 2001, p. 44. (In Russ.).
7. Sigachev N. P., Konovalova N. A., Nepomnyashchikh E. V. Poluchenie vspenennykh steklokeramicheskikh teploizolyacionnykh materialov na osnove tufa kholinskogo mestorozhdeniya [Obtaining foamed glass-ceramic heat-insulating materials based on tuff of the Kholinskoje deposit]. *Sovremennye tekhnologii* [Modern technologies]. Irkutsk, 2014, no. 1 (41), pp. 196–200. (In Russ.).
8. Manakova N. K. Vspenennyye materialy na osnove tekhnogennykh otkhodov. [Foam materials based on man-made waste]. *Vestnik Evraziyskoy nauki* [Herald of Eurasian Science], 2020, vol. 12, no. 4, pp. 1–8. (In Russ.).
9. Gurgenyanyan N. V., Grigoryan A. E., Kostandyan M. F., Vardanyan N. K., Karapetyan K. A., Khachanova I. B., Sahakov A. S. Poluchenie kompozitsionnykh materialov iz nerudnogo syr'ya s pomoshch'yu SVCH-nagreva [Obtaining composite materials from non-metallic raw materials using microwave heating]. *VI Mezhdunarodnaya konferenciya "Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya"* [VI International Conference "Chemistry and Chemical Technology"]. September 23–27, Yerevan, Armenia, 2019, pp. 210–218. (In Russ.).
10. Kryuchkova A. A., Voronenko E. V. Vybor tekhnologicheskogo rezhima polucheniya teploizolyacionnykh vspuchennykh materialov na osnove zhidkogo stekla v mikrovolnovoy laboratornoy ustanovke. [Selection of the technological mode for obtaining heat-insulating expanded materials based on liquid glass in a microwave laboratory installation]. *XIII mezhdunarodnaya nauchno-tekhnicheskaya konferenciya "Tekhnologiya-2015"* [XIII international scientific and technical conference "Technology-2015"]. Severodonetsk, 17–18 April, pp. 59–61. (In Russ.).
11. Pavlenok V., Poddenezhnyy E. N., Boyko A. A. Mikrovolnovaya intensifikatsiya processa polucheniya penostekla [Microwave intensification of the foam glass production process]. *Vestnik GGTU im. P. O. Sukhogo* [Herald of Sukhoi state technical university of Gomel], 2013, no. 4, pp. 32–36. (In Russ.).
12. Rymar T., Tatarchenko H., Fomin O., Píšťek V., Kučera P., Beran M., Burlutskyy O. The Study of Manufacturing Thermal Insulation Materials Based on Inorganic Polymers under Microwave Exposure. *Polymers*, 2022, no. 14, pp. 2–13. doi:<https://doi.org/10.3390/polym14153202>
13. Filippov V. A., Filippov B. V. Perspektivnye tekhnologii obrabotki materialov sverhvysochastotnymi elektromagnitnymi kolebaniyami [Promising technologies of materials processing with microwave electromagnetic oscillations]. *Vestnik CHGPU im. I. Ya. Yakovleva*. [Herald of I. Yakovlev Chuvash State Pedagogical University], 2012, no. 4 (76), pp. 181–184. (In Russ.).
14. Available at: <https://msd.com.ua/ximiya-kremnezema/otliche-adsorbirovannoj-vody-ot-silanolnyx-grupp/>.

Информация об авторах

А. В. Мартиросян — младший научный сотрудник, anna.martirosyan32@gmail.com;
Н. В. Гургенян — кандидат технических наук, заведующая лабораторией;
А. Е. Григорян — научный сотрудник, grigoryanaida1955@gmail.com;
М. Ф. Костандян — научный сотрудник, melida.kostandyan@mail.ru;
Н. К. Варданян — старший лаборант, nvardanyank@gmail.com;
Г. В. Татосян — научный сотрудник, ionx@sci.am.

Information about the authors

A. V. Martirosyan — junior researcher, anna.martirosyan32@gmail.com;
N. V. Gurgyenyan — PhD (technical), head of laboratory;
A. E. Grigoryan — researcher, grigoryanaida1955@gmail.com;
M. F. Kostandyan — researcher, melida.kostandyan@mail.ru;
N. K. Vardanyan — senior assistant, nvardanyank@gmail.com;
G. V. Tatosyan — researcher, ionx@sci.am.

Статья поступила в редакцию 16.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 16.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.