УДК 691

© Н. К. Манакова, канд. техн. наук, научный сотрудник
(Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И. В. Тананаева —
Обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ
«Кольский научный центр Российской академии
наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН))
E-mail: manakova@chemy.kolasc.net.ru

DOI 10.23968/1999-5571-2018-15-5-123-127

© N. K. Manakova, PhD in Sci. Tech., research worker
(Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare
Elements and Mineral Raw Materials.
Separate division of the Federal Research Center
«Kola Scientific Center of RAS»)
E-mail: manakova@chemy.kolasc.net.ru

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГОРНОПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВСПЕНЕННЫХ СТЕКЛОВИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

USING THE MINING WASTE OF THE KOLA PENINSULA FOR PRODUCTION OF FOAM GLASS MATERIALS

Рассмотрена возможность утилизации кремнеземсодержащих техногенных отходов с получением вспененных стекловидных материалов теплоизоляционного назначения. Установлены условия и подобраны составы для получения вспененных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: горнопромышленные отходы, микрокремнезем, апатито-нефелиновые отходы, вермикулитовые отходы, вспененные стекловидные материалы, теплоизоляционные материалы.

The paper considers the possibility of utilization of silica-containing technogenic waste aimed at obtaining foam vitreous materials for thermal insulation purposes. The conditions and compositions for the production of foamed materials with improved performance properties have been established.

Keywords: mining waste, microsilica, apatite-nepheline waste, vermiculite waste, foamed vitreous materials, thermal insulation materials.

В современной строительной индустрии все большее значение имеют технологии, позволяющие получить теплоизоляционные материалы, способствующие сбережению энергоресурсов. Пеностекло удовлетворяет всему комплексу предъявляемых к теплоизоляционным материалам требований по своим теплофизическим и эксплуатационным характеристикам. Большой интерес представляют вспененные силикаты, уступающие классическому пеностеклу в основном из-за высокого показателя водопоглощения, который снижают различными методами. Для успешного развития промышленности пеностекольных материалов самым главным является расширение минерально-сырьевой базы за счет использования в качестве сырьевых материалов кремнеземсодержащих горных пород и техногенных отходов [1–13].

В качестве исходного сырья в данном исследовании использовались:

1) кремнеземсодержащий продукт (микрокремнезем), полученный при переработке эвдиалитовых руд Ловозерского месторождения (удельная поверхность 324 м²/г, насыпная плотность 428 кг/м³);

2) хвосты обогащения апатито-нефелиновых руд Хибинских месторождений (удельная поверхность 0,80 м²/г, насыпная плотность 1500 кг/м³);

3) хвосты обогащения вермикулитовых (ХВР) руд Ковдорского флогопитового месторождения (удельная поверхность 2,43 м²/г, насыпная плотность 1090 кг/м³).

Для получения пеностекольного материала использовали шихту следующего состава, %масс.: микрокремнезем — 68–80, водный раствор гидроксида натрия (в пересчете на Na₂O) — 17–20, апатито-нефелиновые отходы — 15 (фрак-

ция –1 мм). В качестве минеральной добавки использовали вермикулитовые отходы, измельченные до фракции –0,05 мм.

Вспененные материалы получали с помощью приготовления жидкостекольной композиции. Микрокремнезем и апатито-нефелиновые отходы смешивали, добавляли водный раствор гидроксида натрия и изготавливали сырьевые образцы, которые укладывали в керамические разъемные формы и сушили. После этого образцы подвергали вспучиванию при температуре 600–750 °С в течение 25–30 мин, резкому охлаждению и дальнейшему отжигу.

С целью получения вспененных стеклоподобных материалов с улучшенными техническими характеристиками проводились исследования выявления условий, способствующих формированию равномерной пористой структуры. Микроструктура и макроструктура вспененных материалов на основе микрокремнезема представлена на рис. 1–3.

Поверхность среза образца представлена порами различной формы — неопределенной, круглой и овальной. Наряду с крупными порами в структуре вспененного материала визуально можно наблюдать множество мелких пор и тонких капилляров, которые и придают ему высокие тепло- и звукоизоляционные свойства. Межпоровая перегородка толщиной 1–50 мкм обладает ячеисто-капиллярной структурой с размером ячеек от 0,1 до 50 мкм. При повышенной температуре (700–750 °С) образуется крупнопористая структура с большими хаотично распределенными порами.

В дальнейших исследованиях в качестве оптимальных условий получения вспененного материала рассматривали вспучивание при 650 °С в течение 30 мин, при которых удалось получить материал с наиболее равномерным распределением пор (рис. 2).

Известно, что помимо тепловой обработки активное действие на макро- и микроструктуру теплоизоляционного материала оказывают модифицирующие добавки, повышая физико-механические показатели изделия [14, 15]. В качестве модифицирующей минеральной добавки выбрали ХВР, являющиеся доступным техногенным отходом. Проводили исследования по

изучению влияния ХВР на прочность и водопоглощение пеносиликатов.

В механизме твердения жидкого стекла и жидкостекольных композиций основную роль играет дегидратация кремнекислородных анионов и их полимеризация с образованием объемной высокополимеризованной кремнекислородной структуры — кремнегеля. Аморфный кремнезем

Рис. 1. Микроструктура образца, полученного при 750 °С

Рис. 2. Макроструктура пеносиликата, полученного при 650 °С

Рис. 3. Макроструктура пеносиликата, полученного при 650 °С с добавлением ХВР

обволакивает поверхность зерен минерального наполнителя и связывает частицы наполнителя в плотный и прочный конгломерат [16].

Положительное влияние на структуру и свойства пеностекляных материалов также оказывает применение исходных материалов различной дисперсности [17]. В связи с этим все компоненты используемой шихты имели различную дисперсность, причем более крупные частицы апатито-нефелиновых отходов играли роль своеобразного каркаса, а тонкодисперсные вермикулитовые отходы и жидкая составляющая заполняли образующееся пустоты.

На рис. 4 и 5 представлены зависимости основных технических характеристик пеносиликатов, вспущенных при 650 °С, от количества введенных ХВР.

Рис. 4. Зависимость плотности (1) и прочности (2) от количества вермикулитовых отходов

Рис. 5. Зависимость водопоглощения от количества вермикулитовых отходов (выдержка: 1 — 24 ч; 2 — 48 ч)

Добавление к шихте измельченных ХВР способствует получению пеносиликатов с равномерной пористой структурой (см. рис. 3) и прочностью до 6 МПа (рис. 4).

Однако замечено, что добавление ХВР сверх 20–25 % нецелесообразно в связи с повышением плотности выше 0,5 г/см³, что может плохо отразиться на теплопроводности материала.

Добавление вермикулитовых отходов также способствует снижению водопоглощения готового материала в 2–3 раза (рис. 5).

При соблюдении подобранных опытным путем условий получены пеносиликаты с плотностью 0,40–0,57 г/см³, прочностью до 6 МПа, теплопроводностью 0,09–0,104 Вт/(м · К), а также относительно низким водопоглощением. Такие стекловидные вспененные материалы можно использовать для теплоизоляции зданий и сооружений.

Библиографический список

1. Казанцева Л. К., Стороженко Г. И., Никитин А. И., Киселев Г. А. Теплоизоляционный материал на основе опокового сырья // *Строительные материалы*. 2013. № 5. С. 85–88.
2. Никитин А. И., Стороженко Г. И., Казанцева Л. К., Верецагин В. И. Теплоизоляционные материалы и изделия на основе трепелов Потанинского месторождения // *Строительные материалы*. 2014. № 8. С. 34–36.
3. Казанцева Л. К., Юсупов Т. С., Лыгина Т. З., Шумская Л. Г., Цыплаков Д. С. Пеностекло из механоактивированных бедных цеолитсодержащих пород // *Стекло и керамика*. 2013. № 10. С. 18–22.
4. Казанцева Л. К. Особенности изготовления пеностекла из цеолитщелочной шихты // *Стекло и керамика*. 2013. № 8. С. 3–7.
5. Терещенко И. М., Жих Б. П., Кравчук А. П. Получение эффективных теплоизоляционных материалов на основе кремнегеля // *Строительные материалы*. 2016. № 7. С. 45–48.
6. Кутугин В. А., Лотов В. А., Ревенко В. В. Пеностекло на основе природного и техногенного аморфного кремнезема // *Техника и технология силикатов*. 2016. № 3. С. 24–28.
7. Сеник Н. А., Мешков А. В., Виницкий А. Л., Вакалова Т. В., Верецагин В. И. Получение высокоэффективного материала на основе диатомита путем низкотемпературного вспенивания // *Техника и технология силикатов*. 2012. Т. 19. № 4. С. 6–12.

8. Лотов В. А. Получение пеностекла на основе природных и техногенных алюмосиликатов // Стекло и керамика. 2011. № 9. С. 34–37.

9. Суворова О. В., Манакова Н. К., Макаров Д. В., Кулькова Н. М. Использование горнопромышленных отходов для получения вспененных теплоизоляционных материалов // Минералогия техногенеза. 2017. № 18. С. 163–173.

10. Манакова Н. К., Суворова О. В. Горнопромышленные отходы Мурманской области для получения блочных пеносиликатов // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2017. № 14. С. 243–245.

11. Мелконян Р. Г., Суворова О. В., Макаров Д. В., Манакова Н. К. Использование горных пород и промышленных отходов для производства стеклообразных пеноматериалов // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2018. № S1. С. 350–368.

12. Мелконян Р. Г., Суворова О. В., Макаров Д. В., Манакова Н. К. Производство стеклообразных пеноматериалов: проблемы и решения // Вестник Кольского научного центра РАН. 2018. № 1. С. 133–156.

13. Макаров Д. В., Суворова О. В., Мелконян Р. Г. Теплоизоляционные пеностеклокристаллические материалы на основе горных пород // Минералогия техногенеза. 2018. № 19. С. 225–236.

14. Суворова О. В., Манакова Н. К. Использование отходов и побочных продуктов переработки апатито-нефелиновых и эвдиалитовых руд для получения теплоизоляционных пеностеклокристаллических материалов // Вестник Мурманского гос. техн. ун-та. 2017. Т. 20. № 1/2. С. 189–196.

15. Леонович С. Н., Щукин Г. Л., Беланович А. А., Савенко В. П., Карпушенков С. А. Формирование пористой структуры силикатных теплоизоляционных материалов // Строительные материалы. 2012. № 4. С. 84–86.

16. Михайленко Н. Ю., Клименко Н. Н. Оптимизация технологических параметров синтеза высококремнеземистых жидкостекольных композитов строительного назначения. // Стекло и керамика. 2013. № 5. С. 11–17.

17. Углова Т. К., Новоселова С. Н., Таталинцева О. С. Экологически чистые теплоизоляционные материалы на основе жидкого стекла // Строительные материалы. 2010. № 10. С. 44–46.

References

1. Kazantseva L. K., Storozhenko G. I., Nikitin A. I., Kiselev G. A. *Teploizolyatsionnyy material na osnove opokovogo syr'ya* [Thermal insulation material on the basis of silica clay raw materials]. *Stroitel'nye materialy – Building materials*, 2013, no. 5, pp. 85–88.

2. Nikitin A. I., Storozhenko G. I., Kazantseva L. K., Vereshchagin V. I. *Teploizolyatsionnye materialy i izdeliya na osnove trepelov Potaninskogo mestorozhdeniya* [Heat-insulating materials and products based on diatomaceous earth from the Potanin field]. *Stroitel'nye materialy – Building materials*, 2014, no. 8, pp. 34–36.

3. Kazantseva L. K., et al. *Penosteklo iz mekhanoaktivirovannykh bednykh tseolitsoderzhashchikh porod* [Foam glass from mechanically activated poor zeolite-containing rocks]. *Steklo i keramika – Glass and ceramics*, 2013, no. 10, pp. 18–22.

4. Kazantseva L. K. *Osobennosti izgotovleniya penostekla iz tseolitschelochnoy shikhty* [Features of producing of foam glass from zeolite-alkali fusion mixture]. *Steklo i keramika – Glass and ceramics*, 2013, no. 8, pp. 3–7.

5. Tereshchenko I. M., Zhikh B. P., Kravchuk A. P. *Poluchenie ehffektivnykh teploizolyatsionnykh materialov na osnove kremnegelya* [Production of effective heat-insulating materials on basis of silica gel]. *Stroitel'nye materialy – Building materials*, 2016, no. 7, pp. 45–48.

6. Kutugin V. A., Lotov V. A., Revenko V. V. *Penosteklo na osnove prirodnogo i tekhnogennogo amorfnoho kremnezema* [Foam glass based on natural and man-made amorphous silica]. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov – Equipment and technology of silicates*, 2016, no. 3, pp. 24–28.

7. Senik N. A., et al. *Poluchenie vysokoeffektivnogo materiala na osnove diatomita putem nizkotemperaturnogo vspenivaniya* [Producing of high-performance materials based on diatomite by low-temperature foaming]. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov – Equipment and technology of silicates*, 2012, vol. 19, no. 4, pp. 6–12.

8. Lotov V. A. *Poluchenie penostekla na osnove prirodnnykh i tekhnogennykh alyumosilikatov* [Producing of foam glass on the basis of natural and man-made aluminosilicates]. *Steklo i keramika – Glass and ceramics*, 2011, no. 9, pp. 34–37.

9. Suvorova O. V., Manakova N. K., Makarov D. V., Kul'kova N. M. *Ispol'zovanie gornopromyshlennykh otkhodov dlya polucheniya vspenennykh teploizolyatsionnykh materialov* [Using of mining waste to obtain foamed heat-insulating materials]. *Mineralogiya tekhnogeneza – Mineralogy of technogenesis*, 2017, no. 18, pp. 163–173.

10. Manakova N. K., Suvorova O. V. *Gornopromyshlennyye otkhody Murmanskoy oblasti dlya polucheniya blochnykh penosilikatov* [Mining waste of the Murmansk region for production of block foams]. *Trudy Fersmanovskoy nauchnoy sessii GI KNTs RAN* [Proceedings of the Fersman scientific session of GI KSC RAS]. 2017, no. 14, pp. 243–245.

11. Melkonyan R. G., Suvorova O. V., Makarov D. V., Manakova N. K. *Ispol'zovanie gornykh porod i promyshlennykh otkhodov dlya proizvodstva stekloobraznykh*

penomaterialov [Using of rocks and industrial waste for the production of glass foam]. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'* – Mining information and analytical bulletin, 2018, no. 1, pp. 350–368.

12. Melkonyan R. G., Suvorova O. V., Makarov D. V., Manakova N. K. *Proizvodstvo stekloobraznykh penomaterialov: problemy i resheniya* [Production of glass foam materials: problems and solutions]. *Vestnik Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN – Bulletin of the Kola science centre of RAS*, 2018, no. 1, pp. 133–156.

13. Makarov D. V., Suvorova O. V., Melkonyan R. G. *Teploizolyatsionnye penosteklokristallicheskie materialy na osnove gornykh porod* [Heat-insulating foam glass-crystal materials on the basis of rocks]. *Mineralogiya tekhnogeneza – Mineralogy of technogenesis*, 2018, no. 19, pp. 225–236.

14. Suvorova O. V., Manakova N. K. *Ispol'zovanie otkhodov i pobochnykh produktov pererabotki apatit-nefelinovykh i ehvdialitovykh rud dlya polucheniya teploizolyatsionnykh penosteklokristallicheskiykh materialov* [Using the waste and by-products of processing of apatite-nepheline and eudialyte ores for production of

heat-insulating foam-glass-crystal materials]. *Vestnik Murmanskogo gos. tekhn. un-ta – Bulletin of Murmansk State Technical University*, 2017, vol. 20, no. ½, pp. 189–196.

15. Leonovich S. N., et al. *Formirovanie poristoy struktury silikatnykh teploizolyatsionnykh materialov* [Formation of porous structure of the silicate thermal insulation materials]. *Stroitel'nye materialy – Building materials*, 2012, no. 4, pp. 84–86.

16. Mikhaylenko N. Yu., Klimenko N. N. *Optimizatsiya tekhnologicheskikh parametrov sinteza vysokokremnezemistykh zhidkostekol'nykh kompozitov stroitel'nogo naznacheniya* [Optimization of technological parameters of synthesis of high-silica liquid glass composites for construction purposes]. *Steklo i keramika – Glass and ceramics*, 2013, no. 5, pp. 11–17.

17. Uglova T. K., Novoselova S. N., Tatarintseva O. S. *Ehkologicheski chistye teploizolyatsionnye materialy na osnove zhidkogo stekla* [Environmentally friendly thermal insulation materials based on liquid glass]. *Stroitel'nye materialy – Building materials*, 2010, no. 10, pp. 44–46.