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: n.manakova@ksc.ru

DOI 10.23968/1999-5571-2019-16-6-210-214

© N. K. Manakova, PhD in Sci. Tech., research worker
(Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the
Federal Research Centre «Kola Science Centre
of the Russian Academy of Sciences»
(ICT KSC RAS))
E-mail: n.manakova@ksc.ru

ПЕНОСИЛИКАТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ ЗОЛОШЛАКОВОЙ СМЕСИ

FOAM SILICATE MATERIAL ON THE BASIS OF SILICA-CONTAINING RAW MATERIALS WITH ADDITION OF ASH-SLAG MIXTURE

Представлены результаты исследования возможности использования кремнеземсодержащего сырья и золошлаковой смеси для получения пеносиликатных материалов. Получен вспененный блочный материал, рекомендуемый для использования в качестве теплоизоляционного.

Ключевые слова: кремнеземсодержащее сырье, апатитонефелиновые отходы, золошлаковая смесь, пеносиликаты, вспененные теплоизоляционные материалы.

The article presents the results of the study concerning the possibility of using silica-containing raw materials as well as ash and slag mixtures for the production of foam silicate materials. There has been produced foamed block material, which can be recommended for use as a thermal insulation material.

Keywords: silica-containing raw materials, apatite-nepheline waste, ash-slag mixture, foam silicates, heat-insulating materials.

В современной строительной индустрии все большее значение имеют технологии, позволяющие получить теплоизоляционные материалы, способствующие сбережению энергетических ресурсов. Всей совокупности предъявляемых к теплоизоляционным материалам требований по своим теплофизическим и эксплуатационным показателям удовлетворяет пеностекло. Большой интерес представляют простые в изготовлении вспененные силикаты, уступающие классическому пеностеклу в основном из-за высокого показателя водопоглощения. Пеносиликаты, наряду с пеностеклами, давно известны как достаточно эффективные теплоизоляционные материалы. Пеносиликаты представляют собой неорганические силикатные материалы, которые содержат в своем объеме существенное количество газовой фазы. В качестве сырья для получения пеносиликатов успешно используются кремнеземсодержащие техногенные отходы [1–6]. При получении различных строительных материалов, в том числе теплоизоляционных, для улучшения их техни-

ческих свойств используют золоотходы [7–15]. Известно, что золошлаковая смесь способствует снижению водопоглощения, улучшению показателей морозостойкости и прочности при сжатии теплоизоляционного материала [10]. Кроме того, добавка золошлаковой смеси благоприятствует образованию большего количества замкнутых пор с более прочной межпоровой перегородкой, что также способствует упрочнению материала [12]. Расход добавки золошлаковой смеси назначается в зависимости от требуемых параметров эксплуатационных характеристик вспененных материалов. В качестве добавки, способствующей увеличению прочности материала, в шихту вводили апатитонефелиновые отходы, которые согласно проведенным ранее исследованиям играют роль наполнителя и своеобразного каркаса за счет того, что имеют большую крупность, чем остальные компоненты системы [4].

В качестве исходного сырья в работе использовались:

1) кремнеземсодержащий продукт (микрокремнезем), получаемый при переработке эвдиалитовых руд Ловозерского месторождения (удельная поверхность 279–307 м²/г, насыпная плотность 428–523 кг/м³);

2) отходы обогащения апатитонефелиновых руд Хибинских месторождений (удельная поверхность 0,80 м²/г, насыпная плотность 1500 кг/м³). Апатитонефелиновые отходы (АНО) содержат до 61,1 %масс. нефелина. Помимо нефелина основными компонентами отхода являются эгирин и вторичные минералы по нефелину содержанием 10,2–13,0 и 7,5–10,2 %масс соответственно. Второстепенные минералы представлены полевым шпатом и апатитом в количестве 5,8–7,4 и 3,4–5,4 %масс.;

3) золошлаковая смесь Апатитской ТЭЦ (ЗШС) (удельная поверхность 7,12 м²/г, насыпная плотность 868 кг/м³). Минеральный состав золоотходов представлен глинистыми минералами (каолинитом, монтмориллонитом, гидрослюдами), обломочными минералами (кварцем, полевыми шпатами), карбонатами (кальцитом, доломитом,) и сульфидами (пирит, пирротин). Исследуемые золоотходы являются продуктом сгорания каменных углей, для которых характерно относительно невысокое содержание негорючих компонентов и преобладание в их составе кварца и глинистых минералов;

4) гидроксид натрия — щелочной компонент, используемый в составе шихты совместно с микрокремнеземом для приготовления жидкостекольной композиции в виде 45%-ного водного раствора. Соответствует требованиям ГОСТ 2263–79.

Химический состав используемых сырьевых материалов представлен в таблице.

При получении пеносиликатного материала использовали шихту следующего состава, %масс.: микрокремнезем 68–73, гидроксид на-

трия (в пересчете на Na₂O) 17–18, апатитонефелиновые отходы 10–15. Для улучшения характеристик изделия добавляли золошлаковую смесь в количестве от 5 до 17,5 % (сверх 100).

Пеносиликат получали согласно следующей методике: из кремнеземсодержащего отхода и гидроксида натрия готовили жидкостекольную композицию с добавлением апатитонефелиновых и золошлаковых отходов. Шихту тщательно гомогенизировали и методом пластического формования готовили образцы, которые затем укладывали в керамические разъемные формы. После подсушивания в воздушно-тепловых условиях образцы вспучивали при 650 °С.

Для определения оптимального состава шихты и условий синтеза вспененных силикатных материалов экспериментальным путем получали зависимости плотности, прочности, водопоглощения образцов от количества вводимой добавки золошлаковой смеси.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости основных технических характеристик образцов пеносиликата, полученного при оптимальных условиях (температура вспенивания 650 °С).

Исходя из анализа представленных данных, применение золошлаковой смеси способствует увеличению прочности, а также снижению показателя водопоглощения. При достаточно невысокой плотности прочность полученного пеноматериала достигает значения 5 МПа, а наилучший показатель водопоглощения по массе 14 %.

Инфракрасным спектрам поглощения кристаллических силикатов сопутствует набор узких полос поглощения с определенными частотами колебаний. Огибающий спектр с сохранением таких же частот спектра характерен, прежде всего, для веществ в стеклообразном состоянии. Анализ ИК-спектров пеносиликатов, полученных при оптимальных условиях, показывает наличие стеклофазы в образцах, что позволяет

Химический состав сырья

Компоненты	Содержание оксидов, %масс.											
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	ZrO ₂	CO ₂	SO ₃
Мкр.	74,7	0,84	0,5	3,07	0,80	0,08	0,046	2,53	0,46	4,49	–	–
АНО	35,98	4,43	16,60	12,22	9,13	1,25	4,11	10,77	4,59	–	–	0,15
ЗШС	53,44	1,23	18,45	13,74	2,47	2,43	0,18	2,79	1,55	3,73	3,11	0,25

Примечание. Мкр. — кремнеземсодержащий продукт переработки эвдиалитовых руд, АНО — апатитонефелиновые отходы, ЗШС — золошлаковая смесь.

Рис. 1. Зависимость плотности (1) и прочности (2) от количества золотшлаковой смеси

Рис. 2. Зависимость водопоглощения (1) и общей пористости (2) от количества золотшлаковой смеси

Рис. 3. ИК-спектр микрокремнезема (1) пеносиликата с добавлением золотшлаковой смеси (2)

их свойств. Исследовано влияние добавки золотшлаковой смеси и технологических режимов на технические свойства пеносиликатов (плотность, прочность, пористость, водопоглощение). Разработаны составы и условия получения вспененных силикатных материалов. Показано, что наиболее эффективным по комплексу свойств материалов является добавление к шихте золо-содержащих отходов в количестве 5–15 %. Техническая характеристика пеносиликата, полученного при оптимальных условиях: плотность 0,36–0,45 г/см³, прочность 2,8–5,0 МПа, водопоглощение 14–19,5 %, теплопроводность 0,089–0,104 Вт/(м · К). Снижение показателя водопоглощения до значений, сопоставимых с данной характеристикой, у пеностекла является предметом дальнейших исследований. Полученный вспененный силикатный материал можно рекомендовать в качестве теплоизоляционного.

Библиографический список

1. Казьмина О. В., Волкова А. Ю. Получение пенокристаллического материала на основе природного и техногенного кремнеземистого сырья // Труды БрГУ. Сер. Естественные и инженерные науки. 2016. Т. 1. С. 110–114.
2. Кузугин В. А., Лотов В. А., Губанов А. В., Курсилев К. В. Пористые изделия с жесткой структурой на основе природного аморфного кремнезема // Стекло и керамика. 2018. № 1. С. 13–18.
3. Маневич В. Е., Субботин Р. К., Никифоров Е. А., Сеник Н. А., Мешков А. В. Диатомит — кремнеземсо-

предположить о возможности стеклообразования в данном случае уже при относительно низкой температуре 650 °С (рис. 3).

Эти данные соответствуют исследованиям П. А. Кетова [16], проведенным им при получении строительных материалов из гидратированных полисиликатов. Он отметил стеклообразование в системе «микрокремнезем — гидроксид натрия» при температурах 600–750 °С.

Рентгенофазовый анализ показал в основном аморфный характер вспененных материалов с небольшой долей кристаллической составляющей, представляющей собой в основном новообразования.

Таким образом, проведенные исследования показали эффективность использования золототходов в качестве специальных добавок при получении блочных пеносиликатов для улучшения

держатый материал для стекольной промышленности // Стекло и керамика. 2012. № 5. С. 34–39.

4. Манакова Н. К. Использование горнопромышленных отходов Кольского полуострова для получения вспененных стекловидных материалов // Вестник гражданских инженеров. 2018. № 5 (70). С. 123–127.

5. 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.

6. Яценко Е. А., Смолий В. А., Гольцман Б. М., Рябова А. В., Климова Л. В., Гольцман Н. С. Оптимальный фракционный состав шихты для синтеза пеностекловидных материалов на основе диатомита Черного моря // Стекло и керамика. 2018. № 10. С. 19–22.

7. Яценко Е. А., Зубехин А. П., Смолий В. А., Грушко И. С., Косарев А. С., Гольцман Б. М. Ресурсосберегающая технология теплоизоляционно-декоративного стеклокомпозиционного материала на основе золотых отходов // Стекло и керамика. 2015. № 6. С. 34–38.

8. Смолий В. А., Косарев А. С., Яценко Е. А. Ячеистые теплоизоляционные строительные стекломатериалы на основе отходов тепловых электростанций и черной металлургии // Стекло и керамика. 2017. № 2. С. 20–22.

9. Дамдинова Д. Р., Хардаев П. К., Павлов В. Е., Дружинин Д. К., Вторушин Н. С., Баторова И. Ю. Золотые отходы теплоэнергетики как сырье для получения пеностекол // Вестник ВСГУТУ. 2016. № 2 (59). С. 9–14.

10. Радина Т. Н., Иванов М. Ю., Кудяков А. И. Зернистый теплоизоляционный материал на основе модифицированного жидкого стекла из микрокремнезема // Строительные материалы. 2004. № 11. С. 12.

11. Кожухова Н. И., Данакин Д. Н. Стабилизирующая добавка как способ оптимизации поровой структуры легковесных композитов на основе геополимерного вяжущего // Строительные материалы. 2017. № 5. С. 33–35.

12. Казьмина О. В., Кузнецова Н. А., Вережанин В. И., Казьмин В. П. Получение пеностекловидных материалов на основе золотых отходов тепловых электростанций // Известия Томского политех. ун-та. 2011. Т. 319. № 3. С. 52–56.

13. Абдрахимов В. З., Петрова Т. М., Колпаков А. В. Исследование теплопроводности теплоизоляционных изделий из отходов производств без применения традиционных природных материалов // Огнеупоры и техническая керамика. 2012. № 1–2. С. 49–52.

14. Абдрахимов В. З. Оптимальная скорость охлаждения пористого заполнителя на основе жидкостекловидных композиций // Стекло и керамика. 2018. № 9. С. 40–44.

15. Manakova N. K., Suvorova O. V. Thermal insulation material on the basis of silica-containing wastes formed in crude ore recovery in Kola Peninsula // Russian Journal of Applied Chemistry. 2012. Vol. 85. No. 11. Pp. 1654–1657.

16. Кетов П. А. Получение строительных материалов из гидратированных полисиликатов // Строительные материалы. 2012. № 11. С. 22–24.

References

1. Kaz'mina O. V., Volkova A. Yu. *Poluchenie penokristallicheskogo materiala na osnove prirodnogo i tekhnogennogo kremnezemistogo syr'ya* [Production of foam-crystalline material based on natural and man-made siliceous raw materials]. *Trudy BrGU. Seriya: Estestvennye i inzhenernye nauki* [Proceedings of the BrSU. Series: Natural and Engineering Sciences]. 2016, vol. 1, pp. 110–114.

2. Kutugin V. A., Lotov V. A., Gubanov A. V., Kursilev K. V. *Poristye izdeliya s zhestkoy strukturoy na osnove prirodnogo amorfnoy kremnezema* [Porous products with rigid structure based on natural amorphous silica]. *Steklo i keramika – Glass and ceramics*, 2018, no. 1, pp. 13–18.

3. Manevich V. E., et al. *Diatomit - kremnezemsoderzhashchiy material dlya stekol'noy promyshlennosti* [Diatomite-silica-containing material for glass industry]. *Steklo i keramika – Glass and ceramics*, 2012, no. 5, pp. 34–39.

4. Manakova N. K. *Ispol'zovanie gornopromyshlennykh otkhodov Kol'skogo poluostrova dlya polucheniya vspenennykh steklovidnykh materialov* [Using the mining waste of the Kola Peninsula for production of foam glass materials]. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov – Bulletin of Civil Engineers*, 2018, no. 5 (70), pp. 123–127.

5. Suvorova O. V., Manakova N. K. *Ispol'zovanie otkhodov i pobochnykh produktov pererabotki apatitofelinovykh i ehvdialitovykh rud dlya polucheniya teploizolyatsionnykh penosteklokristallicheskikh materialov* [Using of waste and by-products of processing of Apatite-nepheline and eudialite ores for production of heat-insulating foam-glass-crystal materials]. *Vestnik Murmanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta Bulletin of Murmansk – State Technical University*, 2017, vol. 20, no. 1(2), pp. 189–196.

6. Yatsenko E. A., et al. *Optimal'nyy fraktsionnyy sostav shikhty dlya sinteza penostekol'nykh materialov na osnove diatomita Chernoyarskogo mestorozhdeniya* [Optimal fractional composition of the charge for the synthesis of foam-glass materials based on the diatomite of the

Chernoyarsk Deposit]. *Steklo i keramika – Glass and ceramics*, 2018, no. 10, pp. 19–22.

7. Yatsenko E. A., et al. *Resursosberegayushchaya tekhnologiya teploizolyatsionno-dekorativnogo steklo-kompozitsionnogo materiala na osnove zoloshlakovykh otkhodov* [Resource-saving technology of thermal insulation and decorative glass-composite material on the basis of ash and slag waste]. *Steklo i keramika – Glass and ceramics*, 2015, no. 6, pp. 34–38.

8. Smoliy V. A., Kosarev A. S., Yatsenko E. A. *Yacheistye teploizolyatsionnye stroitel'nye steklomaterialy na osnove otkhodov teplovykh ehlektrostantsiy i chernoy metallurgii* [Cellular heat-insulating building glass materials based on waste of thermal power plants and ferrous metallurgy]. *Steklo i keramika – Glass and ceramics*, 2017, no. 2, pp. 20–22.

9. Damdinova D. R., et al. *Zoloshlakovye otkhody teploenergetiki kak syr'e dlya polucheniya penostekol* [Ash and slag waste of heat power industry as raw material for foam glass production]. *Vestnik VSGUTU – Bulletin of VSGUTU*, 2016, no. 2(59), pp. 9–14.

10. Radina T. N., Ivanov M. Yu., Kudyakov A. I. *Zernistyy teploizolyatsionnyy material na osnove modifitsirovannogo zhidkogo stekla iz mikrokremnezema* [Granular heat-insulating material based on modified liquid glass from microsilicon]. *Stroitel'nye materialy – Building materials*, 2004, no. 11, p. 12.

11. Kozhukhova N. I., Danakin D. N. *Stabiliziruyushchaya dobavka kak sposob optimizatsii porovoy struktury legkovesnykh kompozitov na osnove geopolimernogo vyazhushchego* [Stabilizing additive

as a way to optimize the pore structure of lightweight composites based on geo-polymer binder]. *Stroitel'nye materialy – Building materials*, 2017, no. 5, pp. 33–35.

12. Kaz'mina O. V., Kuznetsova N. A., Vereshchagin V. I., Kaz'min V. P. *Poluchenie penostekol'nykh materialov na osnove zoloshlakovykh otkhodov teplovykh ehlektrostantsiy* [Producing foam glass materials on the basis of ash and slag waste of thermal power plants]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta – Proceedings of the Tomsk Polytechnic University*, 2011, vol. 319, no. 3, pp. 52–56.

13. Abdrakhimov V. Z., Petrova T. M., Kolpakov A. V. *Issledovanie teploprovodnosti teploizolyatsionnykh izdeliy iz otkhodov proizvodstv bez primeneniya traditsionnykh prirodnnykh materialov* [Investigation of thermal conductivity of heat-insulating products from waste products without the use of traditional natural materials]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika – Refractories and technical ceramics*, 2012, no. 1–2, pp. 49–52.

14. Abdrakhimova E. S. *Optimal'naya skorost' okhlazhdeniya poristogo zapolnitelya na osnove zhidkostekol'nykh kompozitsiy* [Optimal cooling rate of porous aggregate based on liquid-glass compositions]. *Steklo i keramika – Glass and ceramics*, 2018, no. 9, 40–44.

15. Manakova N. K., Suvorova O. V. *Thermal insulation material on the basis of silica-containing wastes formed in crude ore recovery in Kola Peninsula*. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, no. 11, pp. 1654–1657.

16. Ketov P. A. *Poluchenie stroitel'nykh materialov iz gidratirovannykh polisilikatov* [Production of construction materials from hydrated polysilicates]. *Stroitel'nye materialy – Building materials*, 2012, no. 11, pp. 22–24.