

# ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА И МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

**О.В. Суворова, Н.К. Манакова**

**Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра "Кольский научный центр Российской академии наук", г. Апатиты**

Обоснована возможность утилизации кремнеземсодержащих горнопромышленных отходов с получением пористых теплоизоляционных материалов. Установлены оптимальные условия и определены составы для получения пеносиликатов на основе побочного продукта кислотной переработки эвдиалитовых руд. Разработаны способы улучшения эксплуатационных характеристик пеносиликатов путем усовершенствования их структуры. Изучено влияние минеральных добавок на технические свойства пеносиликатов. Показано, что введение в состав смеси диопсида и вермикулитовых отходов приводит к повышению прочности и снижению водопоглощения пеноматериалов.

*Ключевые слова: горнопромышленные отходы, пеносиликаты, пеноматериалы*

## Porous Materials Based on Microsilica and Mineral Fillers

**O.V. Suvorova, N.K. Manakova**

**Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", 184209 Apatity, Russia**

The possibility of utilization of silica containing mining waste is substantiated. Optimal conditions were established and the compositions were determined to obtain foam silicates based on the by-product of acid processing of eudialyte ores. Methods have been developed to improve the performance characteristics of foam silicates by improving their structure. Studied the effect of mineral additives on the technical properties of foam silicates. It is shown that the introduction of diopside and vermiculite waste into the composition leads to an increase in strength and a decrease of water absorption of foam materials.

*Keywords: mining waste, foam silicates, foam materials*

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-08-32-35

Экологическая безопасность при добыче и переработке минерального сырья является актуальной проблемой, решение которой необходимо для улучшения обстановки в горнодобывающих и прилегающих к ним районах. Значительные объемы пород, помещенных в отвалы, и хвостов обогачения создают серьезные экологические и экономические проблемы в горнопромышленных районах. В регионах крайнего Севера негативное воздействие этих отходов усугубляется неблагоприятными климатическими условиями. Разработка

технологий переработки техногенных отходов в современные эффективные строительные материалы позволит облегчить нагрузку на окружающую среду, а также снизить себестоимость готовых строительных изделий.

К тому же при комплексной переработке апатито-нефелиновых и эвдиалитовых руд на глинозем и другие материалы образуется значительный объем кремнеземсодержащих отходов с содержанием до 70–85 % SiO<sub>2</sub>. В данной статье опубликованы результаты исследований, направленных на решение задачи утилизации таких отходов.

В современном промышленном и гражданском строительстве все большее значение приобретают теплоизоляционные материалы, способные эффективно выполнять свои функции по сбережению энергетических ресурсов. В наибольшей степени всему комплексу предъявляемых требований по своим теплофизическим, противопожарным и эксплуатационным показателям удовлетворяет пеностекло. В настоящее время производство пеностекла и пеноматериалов в России, фактически разрушенное с начала 90-х гг. прошлого столетия, начинает возрождаться. Однако классическая по-

рошковая технология, разработанная в 30-х гг. XX в. академиком И.И. Китайгородским, обусловлена высокими затратами на производство, связанными, в первую очередь, с использованием специально сваренного стекла, а также устаревшей схемой производства, что обеспечивает рыночную неконкурентоспособность пеностекла по сравнению с другими теплоизоляционными изделиями [1–3]. Одним из приоритетных направлений исследований по получению теплоизоляционных материалов, в том числе и пеностекольных, является разработка новых технологий эффективных материалов из горнопромышленных отходов, которые позволяют снизить себестоимость продукции и сберечь природные ресурсы [4].

Внимания широкого круга специалистов в области пеностекольных материалов заслуживает технология пеносиликатных материалов. Технология включает приготовление жидкостекольной композиции из аморфных горных пород и кремнеземсодержащих горнопромышленных отходов, введение модифицирующих добавок, а также формование и вспучивание сырьевых образцов при температурах 350–850 °С. Такие материалы экологичны, негорючи и имеют относительно низкую себестоимость. Для их получения используются различные виды кремнеземсодержащего сырья как природного, так и техногенного происхождения [5–13]. Вместе с тем серьезным недостатком пеносиликатных материалов является высокое водопоглощение — до 95 % [14], что не позволяет рекомендовать эти материалы для утепления помещений с повышенной влажностью.

Цель данной работы заключалась в физико-химическом и экспериментальном обосновании получения блочных пеносиликатов с равномерной структурой, повышенной прочностью и пониженным водопоглощением.

В качестве сырья использовались:

- кремнеземсодержащий продукт (микрокремнезем), полученный при переработке эвдиалитовых руд Ловозерского месторождения в виде мелкодисперсного порошка светло-серого цвета с насыпной плотностью 428–523 кг/м<sup>3</sup>, удельной поверх-

ностью 279–307 м<sup>2</sup>/г (отсутствие рефлексов и широко развитое гало на дифрактограмме исследованной пробы указывает на ее рентгеноаморфность);

- отходы обогащения апатито-нефелиновых руд Хибинских месторождений с насыпной плотностью 1500 кг/м<sup>3</sup>, удельной поверхностью 0,80 м<sup>2</sup>/г; преобладающим компонентом данных отходов является нефелин (55–65 % по массе);

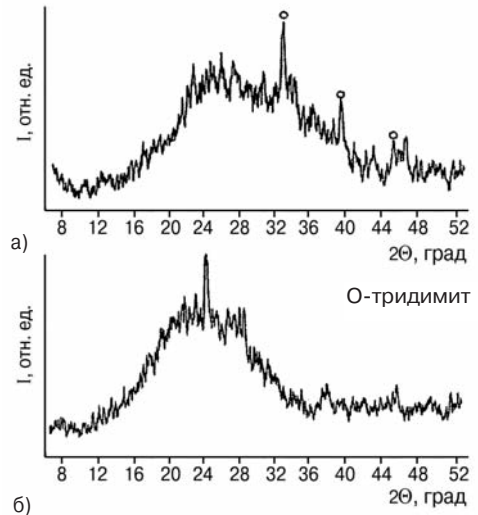
- диопсид Ковдорского месторождения с насыпной плотностью 940 кг/м<sup>3</sup>, удельной поверхностью 2,46 м<sup>2</sup>/г (минерал содержит, % по массе: 50,5 волластонитового, 36,4 энстатитового, 5,9 ферросилиитового компонентов и примеси — 2,5 кварца, 1,6 альбита, 0,6 ортоклаза, 2,5 анортита);

- отходы обогащения вермикулитовых руд Ковдорского флогопитового месторождения с удельной поверхностью 2,43 м<sup>2</sup>/г, насыпной плотностью 1090 кг/м<sup>3</sup> (отходы характеризуются мелилит-слюдяно-оливино-диопсид-карбонатным составом, содержание основных минералов, % по массе: карбонаты 28–30; диопсид и оливин 21–23; слюды 25–27; мелилит 3,3–14,3).

Содержание оксидов в исходном сырье представлено в таблице.

Для получения пеносиликатов использовалась шихта следующего состава, % по массе: 68–80 микрокремнезем; 17–20 гидроксид натрия (в пересчете на Na<sub>2</sub>O); 15 апатито-нефелиновые отходы; 5–30 диопсид или хвосты обогащения вермикулитовых руд (сверх 100 %) в качестве минеральных добавок.

При получении блочных пеносиликатов компоненты шихты тщательно перемешивали, добавляли гидроксид натрия, методом пластического формования готовили образцы, которые укладывали в керамические разъемные формы в виде цилиндров и после подсушивания на воздухе подвер-



**Рис. 1. Дифрактограммы пеносиликатов полученных при 650 °С (а) и 300 °С (б)**  
**Fig. 1. Diffractograms of foam silicates received at 650 degrees Celsius (a) and 300 degrees Celsius (b)**

гали многоступенчатой термообработке. Образцы вспенивали при 300 °С в течение 30 мин. Структура композиционного вспененного материала окончательно формировалась на стадии обработки при 650 °С в течение 15 мин. Для стабилизации пены резко снижали температуру на 100–150 °С с дальнейшим медленным охлаждением до температуры окружающей среды со скоростью 0,4–0,6 °С/мин.

Для вспененных материалов наиболее оптимальной считается структура из полидисперсных по размеру равномерно распределенных пор, разделенных тонкими одинаковыми по размеру межпоровыми перегородками [14]. Наличие подобной структуры обеспечивает изготовление высококачественных материалов.

Важным фактором создания равномерной высокопористой структуры является предварительная подготовка образцов к вспучиванию. Свободная вода начинает удаляться из жидкостекольных систем при 70 °С. Вместе с тем быстрое удаление излишков свободной и адсорбированной

**Содержание оксидов в исходном сырье, % по массе**  
**Content of oxides in raw materials, % by mass**

Компоненты	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>
Мкр	74,70	0,84	0,91	3,07	0,91	0,45	0,05	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	–
Диопсид	45,87	0,58	1,15	3,12	23,66	16,00	–	4,15	0,12	–
ХВР	27,48	0,32	0,93	10,98	11,25	28,29	3,21	0,27	0,2	–

**Примечание.** Мкр – кремнеземсодержащий продукт переработки эвдиалитовых руд, АНО – апатито-нефелиновые отходы, ХВР – хвосты вермикулитовых руд.



Рис. 2. Зависимость плотности (1) и прочности (2) пеносиликатов от количества диопсида (а) и количества хвостов обогащения вермикулитовых руд (б)

Fig. 2. Dependence of density (1) and strength (2) of foam silicates on the amount of diopside (a) and the number of tails enriching vermiculite ores (b)

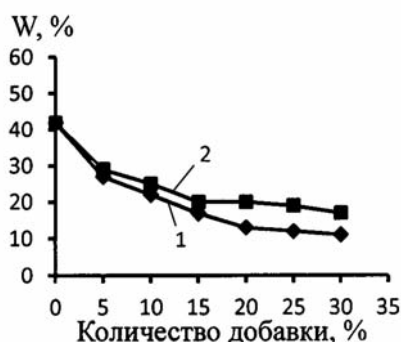


Рис. 3. Зависимость водопоглощения от количества добавки диопсида (1) и хвостов обогащения вермикулитовых руд (2)

Fig. 3. Water absorption dependence on the amount of diopside supplement (1), tails enriching vermiculite ores (2)

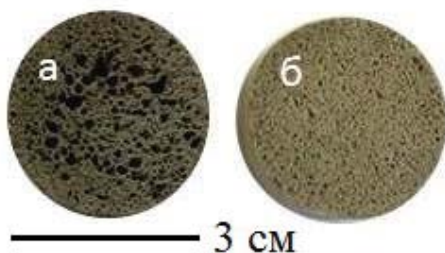


Рис. 4. Макроструктура пеносиликатов без минеральных добавок (а) и с 20 % диопсида (б)

Fig. 4. Macrostructure of foam silicates without mineral additives (a) and with 20 % diopside (b)

влаги при низких температурах может приводить к образованию крупных открытых пор. В формировании высокопористой структуры из композиций на основе жидкого стекла значительный вклад вносит конституционная вода, которая удаляется при температуре 250–300 °С [15].

По предложенной технологии без учета минеральных добавок были получены изделия, плотность которых не превышает значения ГОСТа для теплоизоляционных материалов (0,35–0,4 г/см<sup>3</sup>). Рентгенофазовый анализ показал в основном аморфный характер вспененных материалов (рис. 1). У материала, обработанного при 650 °С, фиксируются незначительные кристаллические включения синтезируемого тридимита, что дает возможность предположить об увеличении прочностных характеристик образцов. Прочность полученных вспененных материалов (2,6–3,7 МПа) сопоставима с прочностью пеностекол, а в некоторых случаях превосходит их по этому показателю. Однако высокий показатель водопоглощения ограничивает их применение, в первую очередь в помещениях с повышенной влажностью. В связи с этим дальнейшие исследования были направлены на улучшение технических характеристик пеноматериала, в частности снижения водопоглощения.

Из литературных источников известно, что применение исходных материалов различной крупности позволяет регулировать структуру и свойства пеносиликатов. Более крупные частицы шихты обеспечивают создание жесткого каркаса, мелкодисперсная и жидкая составляющие заполняют образующееся в нем свободное пространство [14]. Для синтеза пеносиликатов были использованы сырьевые материалы различного фракционного состава.

Помимо этого, получение качественного пеносиликатного материала возможно за счет введения модифицирующих добавок. Водостойкие и упрочняющие добавки обеспечивают упорядочивающее действие на макро- и микроструктуру за счет возможного проникновения и распределения в пустотах кристаллической структуры теплоизоляционного материала и повышают физико-механические показатели изделия [16, 17].

Для осуществления поставленной цели в состав шихты вводили диопсид и вермикулитовые отходы. Исследования зависимости плотности, прочности и водопоглощения образцов от содержания модифицирующих добавок позволили установить оптимальные составы и условия получения блочных вспененных материалов.

Влияние диопсида на технические характеристики пеноматериалов заключается в том, что его добавление ведет к увеличению прочности в 2 раза при небольшом увеличении плотности (0,61 г/см<sup>3</sup>) пеносиликатов. При введении 30 % диопсида (сверх 100 %) показатель прочности материала достигает 6,5 МПа (рис. 2, а). Повышение показателя прочности полученных материалов дает возможность использовать их в качестве конструктивно-теплоизоляционных материалов.

Добавление 25–30 % хвостов обогащения вермикулитовых руд (сверх 100 %) позволяет получить пеносиликаты с равномерной пористой структурой и прочностью до 6 МПа. Однако плотность таких силикатов превышает 0,6 г/см<sup>3</sup>, что может негативно повлиять на теплопроводность материала (рис. 2, б).

Более того, добавка диопсида и отходов вермикулитовых руд способствует снижению водопоглощения готового материала в 2–3 раза (рис. 3). Введение 30 % добавок позволяет снизить показатель водопоглощения до 11 и 17 % по массе соответственно. Увеличение содержания модифицирующих добавок в составе шихты нецелесообразно в связи с ростом плотности блочных материалов. Разработка способов снижения водопоглощения пеносиликатов до уровня классического пеностекла является задачей дальнейших исследований.

На рис. 4 представлена макроструктура пеносиликатов, полученных на основе микрокремнезема. Полученные образцы без модифицирующих добавок (рис. 4, а) обладают неравномерным крупнопористым строением. Размеры пор достигают 3 мм. Структура образцов с добавкой диопсида (рис. 4, б) отличается наличием более однородных мелких пор в основном округлой формы размерами 0,5–1 мм.

Таким образом, в результате исследований авторов предложено физико-химическое и экспериментальное обоснование получения блочных пеносиликатов с относительно равномерной пористой структурой и улучшенными техническими характеристиками путем введения вермикулитовых отходов и диоксида.

Рассмотрение комплекса свойств пористых материалов позволило установить оптимальное содержание диоксида или отходов обогащения вермикулитовых руд 5–20 % (сверх 100 %). При оптимальных условиях получены блочные пеносиликаты с высоким показателем прочности до 5–6 МПа, относительно низкой плотностью

0,4–0,55 г/см<sup>3</sup>, теплопроводностью 0,09–0,108 Вт/м·К и пониженным водопоглощением.

Полученные вспененные материалы можно рекомендовать в качестве теплоизоляционных и конструкционно-теплоизоляционных для строительства и реконструкции гражданских и промышленных зданий.

Работа выполнена в рамках темы НИР №0226-2019-0068 и частично поддержана из средств гранта РФФИ (17-43-510364 p\_a).

#### Литература

1. Кетов А.А., Толмачев А.В. Пеностекло – технологические реалии и рынок. Строительные материалы. 2015. № 1. С. 17–23.
2. Кетов А.А. Перспективы пеностекла в жилищном строительстве. Строительные материалы. 2016. № 3. С. 79–81.
3. Терещенко И.М., Дормешкин О.Б., Кравчук А.П., Жих Б.П. Состояние и перспективы развития производства стекловидных вспененных теплоизоляционных материалов. Стекло и керамика. 2017. № 6. С. 29–32.
4. Мелконян Р.Г., Казьмина О.В. Использование отходов горной промышленности для изготовления пеностекла и пеноматериалов. Горный информационно-аналитический бюллетень. 2014. № S1. С. 547–571.
5. Кетов А.А. Получение строительных материалов из гидратированных полисиликатов. Строительные материалы. 2012. № 11. С. 22–24.
6. Манакова Н.К., Суворова О.В. Теплоизоляционный материал на основе кремнеземосодержащих отходов переработки рудного сырья Кольского полуострова. ЖПХ. 2012. Т. 85. № 11. С. 1741–1745.
7. Казанцева Л.К., Железнов Д.В., Сереткин Ю.В., Ращенко С.В. Формирование источника порообразующего газа при увлажнении природных алюмосиликатов раствором NaOH. Стекло и керамика. 2012. № 10. С. 37–42.
8. Казанцева Л.К., Стороженко Г.И., Никитин А.И., Киселев Г.А. Теплоизоляционный материал на основе опокowego сырья. Строительные материалы. 2013. № 5. С. 85–88.
9. Казанцева Л.К., Юсупов Т.С., Лыгина Т.З., Шумская Л.Г., Цыпляков Д.С. Пеностекло из механоактивированных бедных цеолитсодержащих пород. Стекло и керамика. 2013. № 10. С. 18–22.
10. Никитин А.И., Стороженко Г.И., Казанцева Л.К., Верещагин В.И. Теплоизоляционные материалы и изделия на основе трепелов Потанинского месторождения. Строительные материалы. 2014. № 8. С. 34–36.
11. 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.
12. Терещенко И.М., Жих Б.П. Получение эффективных теплоизоляционных материалов на основе кремнегеля. Строительные материалы. 2016. № 7. С. 45–47.
13. Коновалова Н.А., Непомнящих Е.В. Эффективность использования цеолитсодержащих пород Забайкальского края в производстве теплоизоляционных материалов для дорожного строительства. Экология и промышленность России. 2016. Т.20. № 6. С. 20–25.
14. Углова Т.К., Новосельцева С.Н., Татаринцева О.С. Экологически чистые теплоизоляционные материалы на основе жидкого стекла. Строительные материалы. 2010. № 11. С. 44–46.
15. Леонович С.Н., Шукин Г.Л., Беланович А.Л., Савенко В.П., Карпушенков С.А. Формирование пористой структуры силикатных теплоизоляционных материалов. Строительные материалы. 2012. № 4. С. 84–86.
16. Верещагин В.И., Меньшикова В.К., Бурченко А.Е., Могилевская Н.В. Керамические материалы на основе диоксида. Стекло и керамика. 2010. № 11. С. 13–16.
17. Пат. 2346906 РФ, МПК C04B 28/26 C04B 111/40 (2006.01). Состав и способ получения пеносиликатного материала. Борило Л.П., Заболотская А.В., Верещагин В.И. Государственное образовательное учреждение Высшего профессионального образования "Томский государственный университет". № 2007116508/03; заявл. 02.05.2007; опубл. 20.02.2009. Бюл. № 5.

#### References

1. Ketov A.A., Tolmachev A.V. Penosteklo – tekhnologicheskie realii i rynek. Stroitel'nye materialy. 2015. № 1. S. 17–23.
2. Ketov A.A. Perspektivy penostekla v zhilishchnom stroitel'stve. Stroitel'nye materialy. 2016. № 3. S. 79–81.
3. Tereshchenko I.M., Dormeshkin O.B., Kravchuk A.P., Zhikh B.P. Sostoyanie i perspektivy razvitiya proizvodstva steklovidnykh vspenennykh teploizolyatsionnykh materialov. Steklo i keramika. 2017. № 6. S. 29–32.
4. Melkonyan R.G., Kaz'mina O.V. Ispol'zovanie otkhodov gornoj promyshlennosti dlya izgotovleniya penostekla i penomaterialov. Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'. 2014. № S1. S. 547–571.
5. Ketov A.A. Poluchenie stroitel'nykh materialov iz gidratirovannykh polisilikatov. Stroitel'nye materialy. 2012. № 11. S. 22–24.
6. Manakova N.K., Suvorova O.V. Teploizolyatsionnyy material na osnove kremnezemsoderzhashchikh otkhodov pererabotki rudnogo syr'ya Kolskogo poluostrova. ZhPKh. 2012. T. 85. № 11. S. 1741–1745.
7. Kazantseva L.K., Zhelezov D.V., Seretkin Yu.V., Rashchenko S.V. Formirovanie istochnika poroobrazuyushchego gaza pri uvlazhnenii prirodnykh al'yumosilikatov rastvorom NaOH. Steklo i keramika. 2012. № 10. S. 37–42.
8. Kazantseva L.K., Storozhenko G.I., Nikitin A.I., Kiselev G.A. Teploizolyatsionnyy material na osnove opokovogo syr'ya. Stroitel'nye materialy. 2013. № 5. S. 85–88.
9. Kazantseva L.K., Yusupov T.S., Lygina T.Z., Shumskaya L.G., Tsyplakov D.S. Penosteklo iz mekhanoaktivirovannykh bednykh tseolitsoderzhashchikh porod. Steklo i keramika. 2013. № 10. S. 18–22.
10. Nikitin A.I., Storozhenko G.I., Kazantseva L.K., Vereshchagin V.I. Teploizolyatsionnye materialy i izdeliya na osnove trepelov Potaninskogo mestorozhdeniya. Stroitel'nye materialy. 2014. № 8. S. 34–36.
11. Kutugin V.A., Lotov V.A., Revenko V.V. Penosteklo na osnove prirodnoy i tekhnogennoy amorfnoy kremnezema. Tekhnika i tekhnologiya silikatov. 2016. № 3. S. 24–28.
12. Tereshchenko I.M., Zhikh B.P. Poluchenie effektivnykh teploizolyatsionnykh materialov na osnove kremnegelya. Stroitel'nye materialy. 2016. № 7. S. 45–47.
13. Konovalova N.A., Nepomnyashchikh E.V. Effektivnost' ispol'zovaniya tseolitsoderzhashchikh porod Zabaikal'skogo kraya v proizvodstve teploizolyatsionnykh materialov dlya dorozhnogo stroitel'stva. Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2016. T.20. № 6. S. 20–25.
14. Uglova T.K., Novosel'tseva S.N., Tatarintseva O.S. Ekologicheski chistye teploizolyatsionnye materialy na osnove zhidkogo stekla. Stroitel'nye materialy. 2010. № 11. S. 44–46.
15. Leonovich S.N., Shchukin G.L., Belanovich A.L., Savenko V.P., Karpushenkov S.A. Formirovanie poristoy struktury silikatnykh teploizolyatsionnykh materialov. Stroitel'nye materialy. 2012. № 4. S. 84–86.
16. Vereshchagin V.I., Men'shikova V.K., Burchenko A.E., Mogilevskaya N.V. Keramicheskie materialy na osnove diopsida. Steklo i keramika. 2010. № 11. S. 13–16.
17. Pat. 2346906 RF, MPK C04B 28/26 C04B 111/40 (2006.01). Sostav i sposob polucheniya penosilikatnogo materiala. Borilo L.P., Zabolotskaya A.V., Vereshchagin V.I. Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie Vysshego professional'nogo obrazovaniya "Tomskii gosudarstvennyi universitet". № 2007116508/03; yayavl. 02.05.2007; opubl. 20.02.2009. Byul. № 5.

О.В. Суворова – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра "Кольский научный центр Российской академии наук", 184209 Россия, Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок мкр. 26а, e-mail: suvorova@chemy.kolasc.net.ru • Н.К. Манакова – канд. техн. наук, науч. сотрудник, e-mail: manakova@chemy.kolasc.net.ru.

O.V. Suvorova – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Fellow, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", 184209 Russia, Murmansk Oblast, Apatity, Akademgorodok 26a, e-mail: suvorova@chemy.kolasc.net.ru • N.K. Manakova – Cand. Sci. (Eng.), Research Scientist, e-mail: manakova@chemy.kolasc.net.ru