

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ СТЕКЛОМАТЕРИАЛОВ ИЗ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

© 2023 г. Н. К. Манакова¹, *, О. В. Суворова¹, В. В. Семушин¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Академгородок мкр., 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

*e-mail: n.manakova@ksc.ru

Поступила в редакцию 23.06.2022 г.

После доработки 20.10.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Представлены результаты исследований по получению пористых стекломатериалов теплоизоляционного назначения на основе кремнеземсодержащих техногенных отходов и нефелина. Изучено влияние модифицирующих добавок на физико-технические свойства вспененных материалов, определено их оптимальное количество. Показано, что введение в состав шихты смеси мела и гипса позволяет существенно увеличить прочность (в 1.8–2 раза) и снизить водопоглощение пеностекловых материалов.

Ключевые слова: пористые стекломатериалы, кремнеземсодержащие техногенные отходы, микрокремнезем, апатито-нефелиновые отходы, мел, гипс

DOI: 10.31857/S0132665122600364, EDN: NRUFRU

ВВЕДЕНИЕ

Проблема экологической безопасности при добыче и переработке минерального сырья является актуальной во многих индустриально развитых странах мира. В некоторых районах России она имеет свою специфику, обусловленную географическим положением (часть промышленных месторождений расположена в районах Крайнего Севера и приравненных к нему территорий), использованием относительно бедного минерального сырья и др. В горнопромышленных районах накоплены огромные объемы отвальных пород и хвостов обогащения, которые создают серьезные экономические и экологические проблемы. Решение данных проблем возможно путем использования техногенных образований в качестве сырьевых источников для строительной индустрии. Одним из перспективных направлений их применения является получение эффективных материалов теплоизоляционного назначения. Ассортимент теплоизоляционных материалов, используемых в настоящее время в строительстве достаточно широк. Однако, несмотря на это, отечественные теплоизоляционные материалы обеспечивают потребность объектов строительства не более чем на 50–60%. Причем, преимущество, как правило, имеют дешевые, но горючие стройматериалы. Для более широкого использования теплоизоляционные материалы должны обладать одновременным сочетанием конструкционных и эксплуатационных свойств: высокой прочностью, низким значением плотности, стабильной теплопроводностью, долговечностью, химической и биологической устойчивостью, пожаробезопасностью. Последнее из перечисленных свойств является приоритетным в условиях соблюдения безопасного жизнеобеспечения населения. В наибольшей степени всему ряду предъ-

Таблица 1. Химический состав сырья

Компоненты	Содержание оксидов, мас. %									
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.
Микрокремнезем	78.3	0.13	1.67	0.94	0.12	—	0.10	—	0.66	16.4
Нефелиновый концентрат	37.92	0.56	29.7	2.04	0.60	0.39	0.07	14.83	7.23	6.65

являемых требований соответствуют вспененные стекловидные материалы (пеностекло, пеносиликаты). К тому же пеностекло легко поддается механической обработке и из него можно изготавливать изделия любой формы.

В настоящее время разработка неорганических пеностеклокристаллических и пенокерамических материалов является одним из перспективных направлений в исследованиях российских и зарубежных ученых из-за их неоспоримых преимуществ: экологичности и негорючести. Для их получения используются различные виды кремнеземсодержащего сырья — как природного (опока, диатомит, трепел и др.), так и техногенного происхождения (сиштоф, побочные продукты и отходы горнодобывающих и перерабатывающих производств и пр.) [1–15].

На протяжении нескольких лет в Отделе технологии силикатных материалов ИХТРЭМС КНЦ РАН проводятся исследования по переработке природного и техногенного минерального сырья и защиты окружающей среды от загрязнения путем использования отходов и побочных продуктов горнопромышленных производств для получения конкурентоспособных высокоэффективных строительных материалов. В работах [16, 17] показана перспективность применения аморфного кремнезема — продукта кислотной переработки нефелина ОАО «Апатит», а также отходов обогащения руд Мурманской области для получения эффективных материалов теплоизоляционного назначения.

Целью настоящей работы являлось физико-химическое и экспериментальное обоснование получения блочных пеносиликатов с улучшенными эксплуатационными характеристиками из микрокремнезема, нефелинового концентрата и модифицирующих добавок.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве сырьевых источников для получения вспененных стекломатериалов были выбраны: микрокремнезем, получаемый при кислотной переработке нефелинового концентрата, с удельной поверхностью 213.52 м²/г, насыпной плотностью 255 кг/м³, нефелиновый концентрат с удельной поверхностью 0.55 м²/г, насыпной плотностью 1310 кг/м³, гидроксид натрия (ГОСТ Р 55064-2012), используемый для получения жидкостекольной композиции, мел марки МТД-2В, используемый в качестве газообразователя, и гипс строительный марки Г-4, проявляющий свойства отвердителя в исследуемой системе. Их суммарное количество составляло 8–10 мас. %. Химический состав основных сырьевых материалов представлен в табл. 1.

Состав шихты для получения пеносиликатного материала, мас. %: микрокремнезем 51–53, оксид натрия 13 (в виде 45% раствора NaOH), нефелиновый концентрат 26, и модифицирующие добавки 8–10.

Пеноматериалы получали вспениванием приготовленной жидкостекольной композиции на основе кремнеземсодержащего компонента, раствора NaOH, минерального наполнителя — нефелинового концентрата и модифицирующих добавок. Компоненты шихты дозировали и тщательно перемешивали, добавляли гидроксид натрия в виде 45% водного раствора, полученную суспензию активировали при 90–95°C в течение

ние 5 мин. Методом пластического формования готовили образцы цилиндрической формы, которые укладывали в керамические разъёмные формы. После сушки в воздушно-тепловых условиях образцы подвергали вспучиванию при температуре 650–725°C с постепенным нагревом печи со скоростью 8.4°C/мин и выдержкой в течение 25 мин. Затем резко охлаждали на 130–150°C в течение 5 мин с последующим медленным снижением температуры до комнатной.

Физико-технические и теплофизические свойства пеностекольных материалов из кремнеземсодержащего сырья определялись и оценивались по общепринятым в пеностекольной практике методикам [16]. Для определения коэффициента теплопроводности использовался электронный измеритель теплопроводности ИТП-МГ 4. Рентгенофазовый анализ проводился на приборе Shimadzu. Исследование микроструктуры проводилось на оптическом микроскопе МБС-10, камера moticam 2500 5.0 M Pixel USB 2.0 1-401480 с обработкой при помощи программы Motic Images Plus 2.0 ML. ИК спектры пеносиликатов на основе микрокремнезема снимались на Фурье ИК спектрометре Nicolet 6700 FTIR.

Критерием оценки качества блочных пеноматериалов были выбраны плотность, прочность на сжатие, водопоглощение, теплопроводность и структура (размеры и равномерность распределения пор, толщина межпоровых перегородок) изделия, а критерием оптимизации — компонентное содержание масс и технологические режимы получения.

Анализ литературных источников показал, что для пористых теплоизоляционных материалов оптимальной считается структура, состоящая из полидисперсных по размеру равномерно распределённых пор с глянцевой поверхностью припорового слоя, разделённых тонкими плотными одинаковыми по сечению межпоровыми перегородками [18]. Наличие такой структуры обеспечивает получение эффективных теплоизоляционных изделий.

Для достижения оптимальной структуры вспененных материалов применяют различные подходы. Например, использование сырья различной дисперсности. Из литературных источников известно, что применение исходных материалов различной крупности позволяет регулировать структуру и свойства пеносиликатов. Т.К. Углова в своей статье утверждает, что наиболее равномерная структура формируется из смесей разной крупности. Более крупные частицы играют роль своеобразного каркаса, а мелкая и жидкая составляющая равномерно распределяется в массе пеносиликата [18]. Исходя из этого, для синтеза пеносиликатов были использованы сырьевые материалы различного фракционного состава, соотношение порошков подбиралось эмпирическим путем. В качестве компонентов шихты помимо микрокремнезема использовали нефелиновый концентрат двух фракций: 0.315 мм и 0.1 мм в соотношении 1 : 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате исследований взаимосвязей состава шихты, температурно-временного режима, структуры и свойств образцов пеносиликатных материалов на основе кремнеземсодержащих отходов и нефелинового концентрата различной крупности подобраны условия их получения: гидротермальная обработка при 90–95°C в течение 5 мин и вспенивание при 675–700°C в течение 25 мин.

Указанные условия позволили получить блочный пеноматериал с плотностью 0.28–0.30 г/см³, прочностью при сжатии 1.50–1.55 МПа и теплопроводностью 0.059 Вт/м К, что указывает на возможность применения материала как теплоизоляционного. Однако недостаточно равномерная структура и относительно низкая устойчивость к воде требует проведения дополнительных исследований.

Вместе с тем получение качественного вспененного материала возможно регулированием свойств жидкостекольной композиции, заключающимся в ее модифицирова-

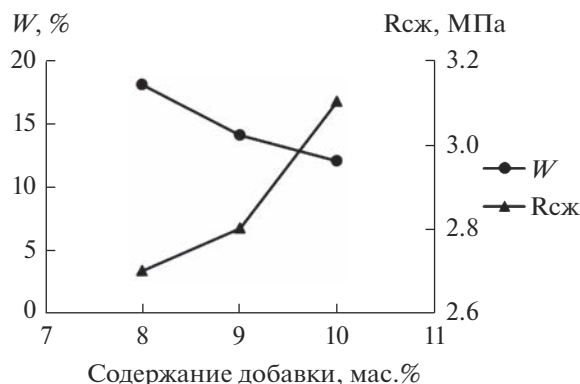
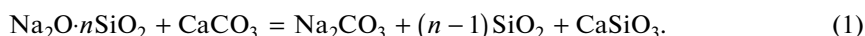


Рис. 1. Зависимость водопоглощения и прочности при сжатии пеносиликатов от количества смеси мела и гипса.

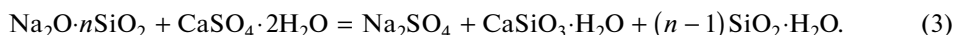
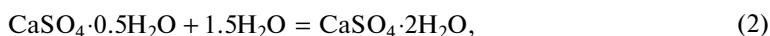
нии путем введения добавок. Многие добавки, оказывают упорядочивающее действие на макро- и микроструктуру за счет возможного проникновения и распределения в пустотах кристаллической структуры материала и повышают физико-механические показатели [19–21].

Согласно исследованиям Н.В. Давыденко и А.А. Бакатовича, введение в жидкое стекло двухкомпонентной добавки, состоящей из мела и гипса, приводит к образованию значительного количества водостойкого остатка и соответственно снижению показателя водопоглощения материала [22]. Авторами отмечено синергетическое действие этих двух компонентов на свойства силикатных композиций.

При добавлении мела к жидкому стеклу образуется пастообразная масса, которая в результате образования силиката кальция и выделения коллоидного кремнезема (уравнение (1)) на воздухе превращается в твердый монолитный камень.



При добавлении гипса происходит ускорение процесса твердения жидкого стекла за счет гидратации гипса и, следовательно, обезвоживания щелочного силиката (уравнения (2), (3)).



Учитывая вышеизложенное, с целью улучшения эксплуатационных свойств, в частности обеспечения водостойкости силикатных композиций, в исследованиях в состав шихты вводили модифицирующие добавки в виде смеси мела и гипса в соотношении 3 : 1.

Некоторые результаты исследования технических характеристик вспененных материалов, полученных при оптимальных условиях, отражены на рис. 1 и 2.

В ходе проведенных исследований установлено, что введение в состав исходной шихты смеси мела и гипса вызывает снижение водопоглощения вспененных образцов. Причем при дозировке смеси в количестве 10 мас. % обеспечивается увеличение водостойкости образцов в 2–3 раза по сравнению с образцами, не содержащими модифицирующих добавок.

Существенное влияние оказывает введение добавок и на прочностные характеристики образцов. Содержание в силикатной композиции 10% смеси мела и гипса способствует увеличению прочности при сжатии на 15% в сравнении с образцами с минимальным количеством добавки (8%) и в два раза в сравнении с образцами без добавок.

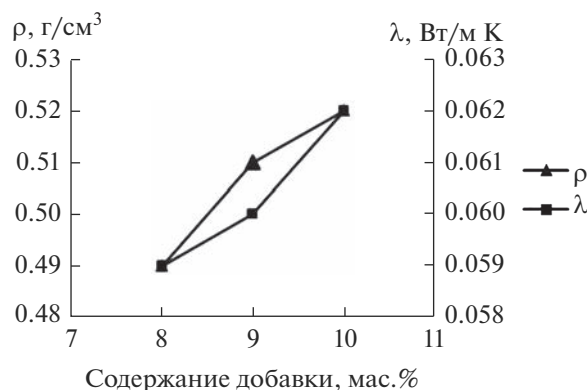


Рис. 2. Зависимость плотности и коэффициента теплопроводности пеносиликатов от количества смеси мела и гипса.

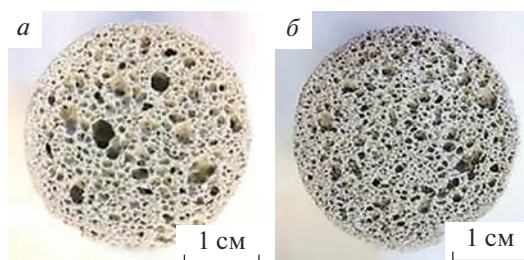


Рис. 3. Макроструктура блочных пеносиликатов без добавок (а) и с добавкой смеси мела с гипсом (б).

Однако, исходя из роста плотности и коэффициента теплопроводности, следует отметить нецелесообразность дальнейшего увеличения в шихте количества двухкомпонентной добавки.

Одной из основных задач современного материаловедения, на основе которой базируется процесс создания новых материалов и улучшения свойств уже существующих, является изучение структурных характеристик пеноматериалов. Варьирование составом, в том числе введением модифицирующих добавок, и технологическими параметрами синтеза позволяет создать условия для улучшения структуры пеностекольных материалов, способствующей повышению эксплуатационных характеристик.

На рис. 3 представлены срезы полученных пеносиликатов. Визуальный анализ макроструктуры образцов показал, что при использовании модифицирующих добавок формируется структура с более равномерно распределенными по объему порами. Такая структура вспененного стекловидного материала является наиболее оптимальной с точки зрения оценки качества и технических свойств пеностекла.

На рис. 4 приведены микрофотографии структуры блочных пеносиликатных материалов.

Анализ микрофотографий среза образцов, вспененных при температуре 700°C, показал, что пористая структура состоит из крупных пор размером 100–300 мкм и мелких пор, заключенных в перегородках. В пеносиликате без активной добавки толщина

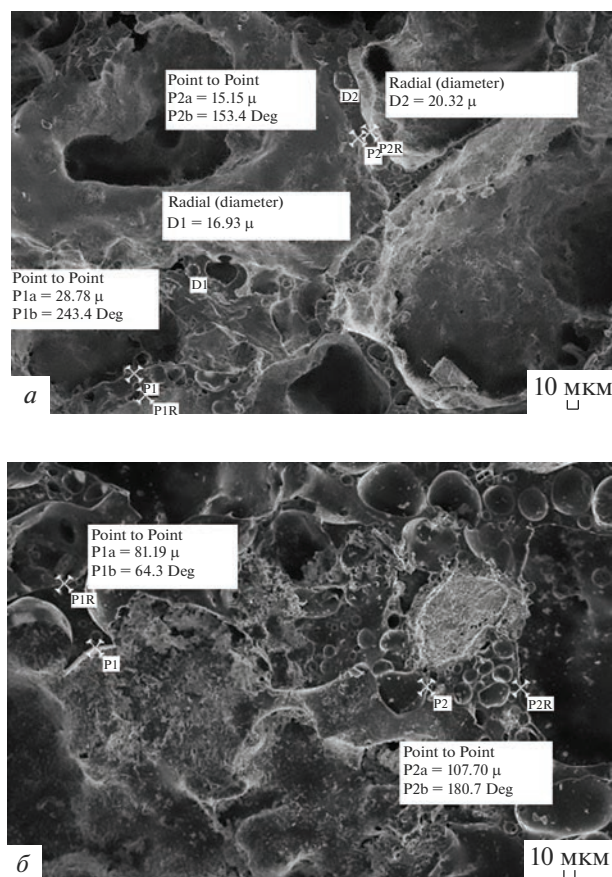


Рис. 4. Микрофотографии структуры пеносиликатных материалов на основе кремнеземсодержащих отходов и нефелинового концентрата (*а*) и с добавкой смеси мела с гипсом (*б*).

межпоровой перегородки варьирует от 15 до 29 мкм. Толщина перегородок с добавкой мела и гипса в среднем составляет 81–108 мкм, а размеры микропор — 5–20 мкм.

Вместе с тем электронно-микроскопическое исследование подтвердило наличие большого количества замкнутых пор сферической формы относительно равномерно расположенных в образцах на основе кремнеземсодержащих отходов и нефелинового концентрата со смесью мела и гипса. Для образцов без добавок характерна более крупная пористость с хаотично распределенными по объему порами различной формы и разной толщины межпоровыми перегородками. Этот фактор в значительной степени предопределяет улучшение технических характеристик вспененных материалов, что согласуется с полученными результатами (рис. 1, 2).

На рис. 5 представлен ИК спектр пеносиликата на основе кремнеземсодержащих отходов и нефелинового концентрата с добавкой смеси мела с гипсом.

По результатам анализа ИК-спектроскопии (рис. 5) в образцах высокопористых пеностекольных материалов полосу в области $740\text{--}800\text{ см}^{-1}$ можно связать с образованием кольцевых структур из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ в решетке неостровных силикатов. Из кольцевых сочленений может слагаться как структура каркасных силикатов, так и

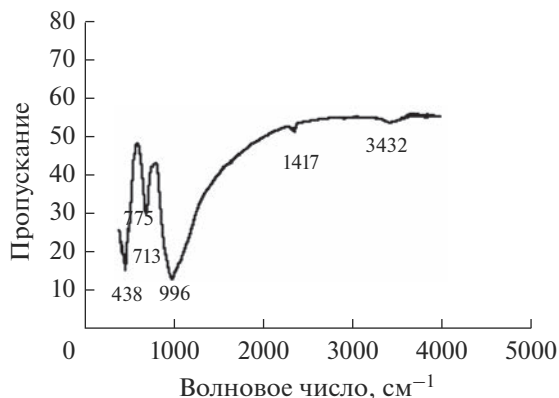
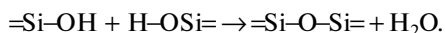


Рис. 5. ИК-спектр образца пеноматериала.

структура силикатов с меньшей степенью полимеризации тетраэдров $[\text{SiO}_4]$. Так, относительно слабовыраженный максимум поглощения при $760\text{--}780\text{ см}^{-1}$ относится к четырехчленным кольцам из четырех тетраэдров $[\text{SiO}_4]$. Незначительные по интенсивности полосы поглощения в области $3300\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ характеризуют валентные колебания ОН-группы, а полосы поглощения в области $1250\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ — деформационные колебания ОН-группы. Т.е. можно отметить, что в образцах наряду с обычными гидросиликатами натрия происходит образование полимерных соединений.

В литературе [23] описана возможность полимеризации силикатов натрия с получением линейных и циклических производных за счет образования силаксановых связей по реакции:



Очевидно, что эта реакция имеет место при синтезе образцов вспененного материала из высокомолекулярной жидкостекольной композиции с образованием полимерных соединений линейной структуры, что является предопределяющим фактором повышения водостойкости и прочностных характеристик.

Рентгенофазовым анализом образцов подтверждается наличие аморфной фазы в материале, более высокое содержание которой, наблюдается в образцах без функциональных добавок (рис. 6).

В образцах после термообработки нефелин с соответствующими дифракционными максимумами ($d = 3.86, 3.26, 3.01, 1.56\text{ \AA}$) сохраняется в виде реликта, присутствуют кристобалит ($d = 4.15, 2.83, 1.64\text{ \AA}$), кварц ($d = 4.24, 1.81, 1.53\text{ \AA}$). В результате термообработки смеси кремнеземсодержащего материала с гидроксидом натрия образуются силикаты натрия, рефлексы которых фиксируются на рентгенограммах образцов ($d = 2.84, 2.56, 2.42$), а также в небольших количествах присутствуют силикаты кальция ($d = 3.95, 2.92, 2.41\text{ \AA}$). Вместе с тем высокая интенсивность и наложение рефлексов нефелина на рефлексы перечисленных минералов с малой интенсивностью затрудняют интерпретацию рентгенограмм.

По всей видимости, обеспечение удовлетворительных физико-технических свойств образцов с модифицирующей добавкой происходит за счет совершенствования их структуры и увеличения толщины межпоровой перегородки.

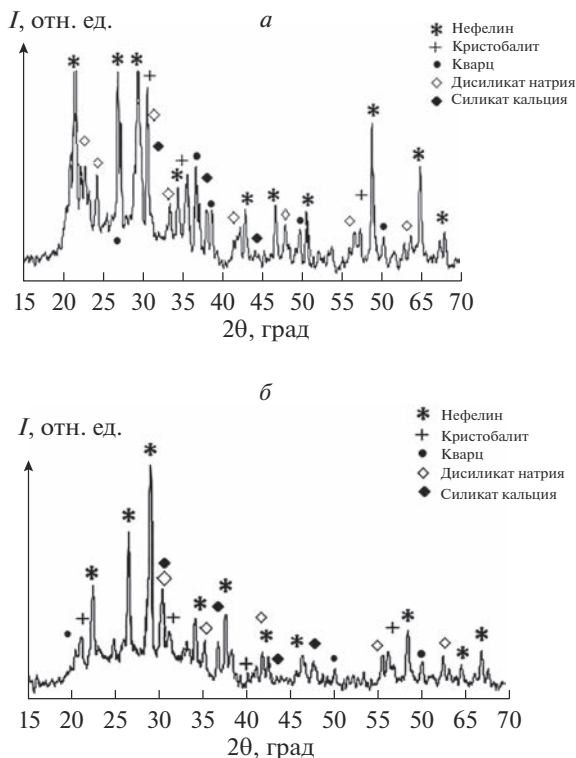


Рис. 6. Рентгенограмма пеносиликатов на основе кремнеземсодержащих отходов и нефелинового концентрата (а) и с добавкой смеси мела с гипсом (б).

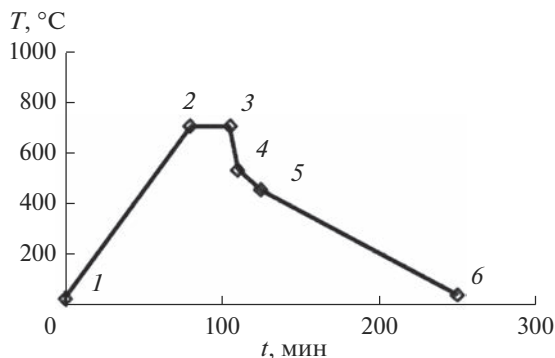


Рис. 7. Температурно-временной режим синтеза блочного пеносиликата: 1 – загрузка, 1–2 – нагрев, 2–3 – вспенивание, 3–4 – охлаждение, 4–5, 5–6 – отжиг и охлаждение; 6 – выгрузка.

Проведенные исследования позволили подобрать оптимальные технологические параметры и температурно-временные режимы синтеза теплоизоляционных изделий с максимальной однородностью структуры, а также предложить принципиальную схему их получения (рис. 7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований показана возможность синтеза эффективных неорганических пористых стекломатериалов из техногенного и природного сырья. Выявлена целесообразность введения в шихту модифицирующих добавок в виде смеси мела и гипса в соотношении 3 : 1. Введение последних приводит к формированию более равномерной мелкопористой структуры и обеспечивает удовлетворительные значения физико-технических свойств.

Модифицирование составов на основе микрокремнезема и нефелинового концентрата позволило получить блочные пеносиликаты с плотностью 0.49–0.52 г/см³, прочностью 2.7–3.10 МПа, пониженным значением теплопроводности 0.059–0.062 Вт/м К, водопоглощением 12–18%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов К.С.* Структурообразование в системе $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--H}_2\text{O}$ при синтезе пеностеклокерамики экструзионным методом // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 3. С. 304–310.
2. *Гольцман Б.М., Яценко Е.А., Комунжиева Н.Ю., Яценко Л.А.* Влияние плавней на процесс синтеза пористых материалов на основе природного силикатного сырья // Стекло и керамика. 2020. № 6. С. 46–50.
3. *Вайсман Я.И., Глушанкова И.С., Кетов Ю.А., Рудакова Л.В., Красновских М.П.* Утилизация сернисто-щелочных отходов переработкой в ячеистый силикатный материал // Экология и промышленность России. 2018. Т. 22. № 10. С. 24–27.
4. *Кутугин В.А., Лотов В.А., Губанов А.В., Курсилов К.В.* Пористые изделия с жесткой структурой на основе природного аморфного кремнезема // Стекло и керамика. 2018. Т. 91. № 1. С. 13–18.
5. *Гольцман Б.М., Яценко Е.А., Комунжиева Н.Ю., Геращенко В.С.* Синтез пеностекла на основе природного кремнеземистого сырья-опоки // Техника и технология силикатов. 2019. Т. 26. № 4. С. 102–105.
6. *Жималов А.А., Никишонкова О.А., Спиридонов Ю.А., Кособудский И.Д., Викулова М.А.* Физико-химические исследования альтернативных сырьевых материалов – опок для производства пеностекла и пеноматериалов // Стекло и керамика. 2018. № 10. С. 15–18.
7. *Мирюк О.А.* Термическое вспучивание силикатных композиций // Изв. вузов. Строительство. 2019. № 5. С. 53–61.
8. *Мирюк О.А.* Влияние наполнителей на свойства жидкостекольных композиций // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. Вып. 12. С. 51–56.
9. *Vaisman I., Ketov A., Ketov I.* Cellular glass obtained from non-powder preforms by foaming with steam // Ceramics International. 2016. V. 42. № 14. P. 15261–15268.
10. *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. В.Г. Шухова. 2019. № 5. С. 8–15.
11. *Орлов Г.А.* Способ получения шихты для пеностеклокерамики. Пат. РФ 2701838. Заявл. 17.08.2018. Оpubл. 01.10.2019. Бюл. № 28.
12. *Lei Han, Faliang Li, Haijun Zhang, Longhao Dong, Yuantao Pei, Qing Zhu, Wenhao Wu, Quanli Jia, Shaowei Zhang.* Low-temperature preparation of porous diatomite ceramics via directgelcasting using melamine and boric acid as cross-linker and sintering agent // Ceramics International. 2019. № 45. P. 24469–24473.
13. *Arianit A. Reka, Blagoj Pavlovski, Petre Makreski.* New optimized method for low-temperature hydrothermal production of porous ceramics using diatomaceous earth // Ceramics International. № 2017. V. 43. P. 12572–12578.
14. *Мелконян Р.Г., Суворова О.В., Макаров Д.В.* Использование техногенного сырья горных предприятий Мурманской области в производстве стекол и стеклокристаллических материалов // Физика и химия стекла. 2018. № 3. Т. 44. С. 315–323.
15. *Минько Н.И., Добринская О.А., Булгаков А.С.* Технологические особенности использования вторичных продуктов в производстве силикатных материалов // Физика и химия стекла. 2018. № 3. Т. 44. С. 308–314.
16. *Манакова Н.К., Суворова О.В., Макаров Д.В.* Влияние минеральных добавок на структуру и свойства теплоизоляционных материалов на основе кремнеземсодержащего сырья // Стекло и керамика. 2021. № 8. С. 35–40.
17. *Манакова Н.К., Суворова О.В.* Способ получения пеносиликатного материала. Пат. РФ 2703032. Заявл. 05.02.19; Оpubл. 15.10.2019. Бюл. № 29.

18. Углова Т.К., Новосельцева С.Н., Татаринцева О.С. Экологически чистые теплоизоляционные материалы на основе жидкого стекла // Строительные материалы. 2010. № 11. С. 44–46.
19. Kazmina O.V., Tokareva A.Y., Vereshchagin V.I. Using quartzofeldspathic waste to obtain foamed glass material // Resource-Efficient Technologies. 2016. № 2. Н. 23–29.
20. Лотов В.А., Кутугин В.А. Формирование пористой структуры пеносиликатов на основе жидкостекольных композиций / Стекло и керамика. 2008. № 1. С. 6–10.
21. 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.
22. Давыденко Н.В., Бакатович А.А. Повышение водостойкости жидкого стекла, применяемого в качестве вяжущего при производстве теплоизоляционных костросоломенных плит // Вестник полоцкого государственного университета. Серия А. 2015. № 8. С. 71–75.
23. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Высшая шк. 1982. 228 с.