

Вестник Евразийской науки / The Eurasian Scientific Journal <https://esj.today>

2020, №4, Том 12 / 2020, No 4, Vol 12 <https://esj.today/issue-4-2020.html>

URL статьи: <https://esj.today/PDF/21SAVN420.pdf>

DOI: 10.15862/21SAVN420 (<http://dx.doi.org/10.15862/21SAVN420>)

Ссылка для цитирования этой статьи:

Манакова Н.К. Вспененные материалы на основе техногенных отходов // Вестник Евразийской науки, 2020 №4, <https://esj.today/PDF/21SAVN420.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ. DOI: 10.15862/21SAVN420

For citation:

Manakova N.K. (2020). Foams based on industrial waste. *The Eurasian Scientific Journal*, [online] 4(12). Available at: <https://esj.today/PDF/21SAVN420.pdf> (in Russian). DOI: 10.15862/21SAVN420

Автор выражает огромную благодарность с.н.с., к.т.н. Суворовой О.В. за научные консультации при проведении работы и с.н.с. Белявскому А.Т. за проведение микроисследований

УДК 666.189.3

ГРНТИ 67.09.91

Манакова Надежда Кимовна

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук», Апатиты, Россия
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение

Научный сотрудник

Кандидат технических наук

E-mail: n.manakova@ksc.ru

РИНЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=140924

Вспененные материалы на основе техногенных отходов

Аннотация. Существенные объемы хвостов обогащения и отработанных горных пород, помещенных в отвалы, создают серьезный экологический и экономический ущерб в горнопромышленных районах и на прилегающих к ним территориях. Разработка технологий переработки отходов в теплоизоляционные строительные материалы (пеностекла) позволит облегчить нагрузку на окружающую среду, а также снизить себестоимость готовых строительных изделий.

В статье обоснована возможность получения блочных вспененных материалов для производства теплоизоляционных материалов на основе техногенных отходов по низкотемпературной технологии. Автором исследованы способы улучшения эксплуатационных свойств пеносиликатов путем введения модифицирующих добавок (апатито-нефелиновые отходы, зола-унос). Для получения пеносиликатов на основе кремнеземсодержащих отходов готовили жидкостекольную композицию, в которую вводили добавки. После формования и сушки образцы подвергали вспучиванию.

Физико-химические и теплофизические свойства пеносиликатных материалов из кремнеземсодержащего сырья определяли с учетом требований ГОСТ, предъявляемых теплоизоляционным строительным материалам. Для определения коэффициента теплопроводности использовался электронный измеритель теплопроводности ИТП-МГ 4. Микроскопические исследования проводились на сканирующем микроскопе SEM LEO 420.

Автором статьи предложены оптимальные составы и условия получения вспененных материалов, соответствующих нормативным требованиям, предъявляемым материалам и изделиям строительным теплоизоляционным. Получены вспененные материалы плотностью до

0.55 г/см³, прочностью 5.5 МПа, водопоглощением 15–22 %, теплопроводностью 0.09–0.104 Вт·м/К.

Пеностекольные материалы обладают широким набором свойств: негорючи, экологичны, имеют длительный срок службы, не подвергаются порче плесенью. Полученные материалы можно рекомендовать к использованию в качестве теплоизоляционных при строительстве и реконструкции промышленных и гражданских зданий и сооружений.

Ключевые слова: техногенные отходы; апатито-нефелиновые отходы; зола-унос; теплоизоляционные материалы; пеносиликаты; прочность; плотность; водопоглощение; теплопроводность

Введение

Проблема утилизации горнопромышленных отходов остро стоит во многих областях России. Пыление хвостов мелких фракций доставляет массу неудобств жителям, а также отрицательно отражается на их здоровье, проникновение компонентов отходов в подземные источники также наносит вред окружающей среде. Происходит отчуждение значительного объема территорий. Наиболее негативные последствия хранения техногенных отходов могут проявляться в регионах с экстремальными климатическими условиями. На Кольском полуострове в отвалах и хвостохранилищах за многолетнюю деятельность местных горнодобывающих и перерабатывающих компаний накоплено около 8 млрд т техногенных отходов местных производств [1].

Использование различных техногенных образований возможно в строительной отрасли, как наиболее развитой в плане потребления сырьевых источников различного происхождения (как природного, так и техногенного). При этом решаются сразу несколько важных задач. Прежде всего, происходит уменьшение количества накопленных загрязняющих окружающую среду отходов, а использование их в качестве сырья для изготовления технических и строительных материалов способствует снижению себестоимости готового продукта.

С целью расширения минерально-сырьевой базы строительной промышленности, а также внедрения экологически чистых, безотходных и энергосберегающих технологий в данной работе исследована возможность разработки технологии получения вспененных теплоизоляционных материалов на основе горнопромышленных отходов.

Получение пеностекольных материалов является перспективным направлением, т. к. они обладают уникальным набором свойств: низкой теплопроводностью, механической прочностью при низкой плотности, химической и биологической стойкостью, негорючестью, экологической безопасностью [2–5]. Привлечение промышленных отходов производств дает дополнительно возможность эффективной утилизации техногенных образований. Переработка отходов является не только необходимым условием защиты окружающей среды, но и средством глобального ресурсо- и энергосбережения.

Научный поиск получения эффективных теплоизоляционных вспененных материалов с привлечением кремнеземсодержащих техногенных отходов проводится многими исследователями [6–11]. В основе известных способов, посвященных получению вспененных материалов, лежит процесс приготовления жидкостекольной композиции на основе аморфных горных пород и кремнеземсодержащих горнопромышленных отходов, введение модифицирующих добавок, формование и вспучивание сырцовых образцов при относительно низких температурах в пределах 350–850 °С. Простые в изготовлении вспененные силикаты, уступают классическому пеностеклу в основном из-за высокого показателя водопоглощения, которое можно снизить различными технологическими приемами или с помощью гидрофобизаторов широко представленных на рынке строительных и технических материалов.

Материалы и методы исследований

Для проведения исследований по получению блочных пеноматериалов в качестве исходного сырья использовались:

1. Кремнеземсодержащий побочный продукт (микрокремнезем, Мкр.), полученный при переработке эвдиалитовых руд Ловозерского месторождения в виде мелкодисперсного порошка серого цвета с удельной поверхностью 279–307 м²/г, насыпной плотностью 428–523 кг/м³.
2. Отходы обогащения апатито-нефелиновых руд Хибинских месторождений (АНХ) с удельной поверхностью 0.80 м²/г, насыпной плотностью 1500 кг/м³.
3. Зола-унос Апатитской ТЭЦ с удельной поверхностью 5 м²/кг, насыпной плотностью 940 кг/м³.

В таблице 1 представлен химический состав используемого исходного сырья.

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	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	-	-
АНХ	35.98	4.43	16.60	12.22	9.13	1.25	4.11	10.77	4.59	-	-	0.15
Зола-унос	53.70	0.99	18.72	9.61	4.15	2.26	<0.01	1.44	21.75	-	3.07	0.32

Измерение удельной поверхности сырьевых материалов производили по методу БЭТ. Микроскопические исследования проводились на сканирующем микроскопе SEM LEO 420.

Физико-химические и теплофизические свойства пеносиликатных материалов из кремнеземсодержащего сырья определялись с учетом требований ГОСТ 17177-94 «Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Методы испытаний», ГОСТ 16381-77 «Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Классификация и общие технические требования». Для определения коэффициента теплопроводности использовался электронный измеритель теплопроводности ИТП-МГ 4.

Для получения пеносиликатов использовалась шихта состава, мас. %: кремнеземсодержащий продукт переработки эвдиалитовых руд 68–80, гидроксид натрия (в пересчете на Na₂O) 18–20, апатито-нефелиновые отходы фракции -1 мм 15 с добавлением золы-уноса в количестве 5–17.5 % (сверх 100 %).

Блочные вспененные материалы получали путем приготовления жидкостекольной композиции с добавлением модифицирующих добавок. Компоненты шихты тщательно перемешивали, добавляли гидроксид натрия и методом пластического формования готовили образцы-цилиндры, которые укладывали в керамические разъемные формы диаметром 30 мм, и после сушки на воздухе или в воздушно-тепловых условиях подвергали вспучиванию, используя следующие технологические режимы:

1. вспенивание при температурах от 650 до 750 °С с интервалом в 50 °С и изотермической выдержкой в течение 25–30 минут;
2. нагрев образцов до температуры 300 °С со скоростью 7–8 °С/мин. с изотермической выдержкой в течение 30 минут, затем подъем температуры до 650 °С с выдержкой 15 минут;
3. для фиксации структуры применялся прием резкого снижения температуры с последующим отжигом.

Для определения оптимального состава жидкостекольной композиции и условий синтеза пеносиликатов изучали влияние модифицирующих добавок и технологических параметров на технические свойства вспененных материалов.

Результаты и обсуждение

Важным этапом формирования равномерной пористой структуры является изготовление и предварительная подготовка сырцовых образцов к вспучиванию. Интенсивное удаление избытка свободной и адсорбированной влаги на начальной стадии приводит к образованию крупных сквозных пор. Свободная вода начинает удаляться из жидкостекольных систем при 70 °С. При формировании пористой структуры из жидкого стекла с максимальной однородностью пор в объеме вспученного материала наибольший вклад вносит связанная конституционная вода, которая начинает удаляться из объема силикатной массы при температуре 250–300 °С [12]. При термическом вспучивании щелочно-силикатных систем порообразователями являются в основном силанольная и молекулярная вода, связанная с мостиковыми атомами кислорода. Вспучивание предполагает, что пар остается в массе и способствует образованию пористой структуры [12,13].

В связи с вышеизложенным технология полученного пеносиликатного материала была дополнена предварительным подсушиванием сырцовых образцов при 100 °С и вспениванием при 300 °С. Окончательное формирование структуры композиционного теплоизоляционного материала происходит на стадии обработки при 650 °С, время выдержки при которой снизили до 15 минут. Пеносиликатный материал находится в легко деформируемом состоянии, что требует максимально быстрой фиксации структуры. Для этого изделие подвергается вначале быстрому охлаждению, а затем осуществляется стабилизация температуры по сечению материала. На финальном этапе обработки необходим отжиг для снятия остаточных напряжений, которые могут привести к снижению прочности готового материала [14].

Для получения качественного пеносиликатного материала проводили модифицирование шихты путем введения добавок. При введении добавок происходит изменение структуры щелочно-силикатных растворов. Получение вспененных материалов на основе жидкого стекла основано на его хороших адгезионных свойствах к различным материалам и возможностью взаимодействия с наполнителями, как с химическим взаимодействием, так и без него. Оптимальное соотношение жидкостекольной композиции и наполнителя соответствует структуре, наиболее приближенной к однородной, в которой наполнитель сплочен в единый монолит тонкими прослойками связующего.

Модифицирующие водостойкие и прочные добавки оказывают упорядочивающее действие на макро- и микроструктуру за счет возможного проникновения и распределения в пустотах кристаллической структуры теплоизоляционного материала и повышают физико-механические показатели изделия [15–17]. Золосодержащие добавки способствуют увеличению морозостойкости и прочности при сжатии теплоизоляционного материала, а также снижению его водопоглощения [18; 19]. Эффективной модифицирующей добавкой, улучшающей прочностные характеристики теплоизолирующего материала, являются нефелинсодержащие отходы [20].

Используя сведения, приведенные выше, проводили исследования влияния минеральных добавок на свойства и структуру вспененных материалов с целью получить качественные пеноматериалы. В ходе исследований была разработана силикатная матрица состава, мас. %: кремнеземсодержащий компонент 68–80, гидроксид натрия (в пересчете на Na₂O) 17–20, апатито-нефелиновые отходы фракции -1 мм 15, в которую вводили золу-унос в качестве добавки.

Внешний вид полученного пеносиликата представлен на рисунке 1.

С помощью сканирующего электронного микроскопа SEM LEO-420 проведены микроморфологические исследования среза пористых образцов на основе микрокремнезема, полученного при кислотной переработке эвдиалитовых руд, с добавкой апатито-нефелиновых отходов (рисунок 2).



Рисунок 1. Образец пеносиликата с добавками апатито-нефелиновых отходов и золы-уноса (разработано автором)

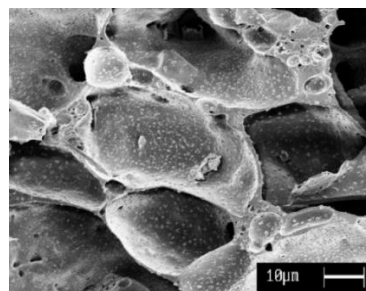


Рисунок 2. Микрофотография пеносиликата на основе микрокремнезема с добавкой апатито-нефелиновых отходов (сделано Беляевским А.Т., описание составлено автором)

Поверхность среза вспененного материала практически вся испещрена порами различной формы, неопределенной, круглой и овальной. Вместе с крупными порами в структуре вспененного материала присутствуют мелкие поры, которые, возможно, придают ему высокие тепло- и звукоизоляционные свойства. Межпоровая перегородка толщиной от 1 до 50 мкм характеризуется наличием ячеисто-капиллярной структуры с размером ячеек от 0.1 до 20 мкм. На внутренней поверхности стенок пор у образца с добавкой апатито-нефелиновых отходов фиксируются кристаллоподобные новообразования, приводящие к упрочнению материала. Прочность материалов предположительно степени определяется прочностью межпоровых перегородок [10].

С целью оптимизации составов для получения качественных блочных пеносиликатов проводились исследования влияния добавки золы уноса на технические свойства пеносиликатов.

Некоторые результаты исследований (температура вспучивания образцов 650 °С) представлены на рисунках 3, 4.

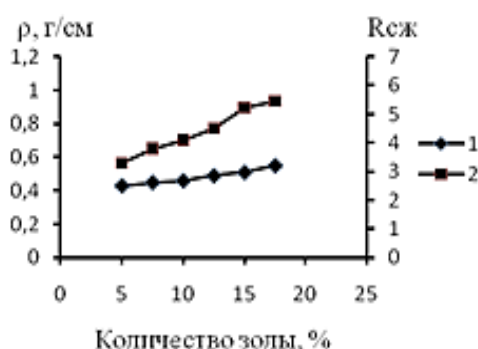


Рисунок 3. Зависимость плотности (1) и прочности (2) от количества золы (разработано автором)

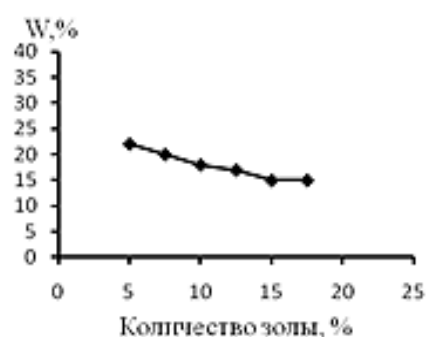


Рисунок 4. Зависимость водопоглощения от количества золы (разработано автором)

Как видно из представленных данных, применение золы-уноса и разработка оптимальных условий позволяют получать вспененные материалы плотностью до 0.55 г/см³,

достаточно высокой прочностью 5.5 МПа, пониженным относительно материалов без модифицирующих добавок водопоглощением 15–22 %.

Теплопроводность полученных материалов 0.09–0.104 Вт·м/К, что соответствует требованиям госта, предъявляемым теплоизоляционным материалам.

Выводы

Проведенные исследования позволили теоретически и экспериментально обосновать перспективность использования техногенных отходов горнопромышленного комплекса Мурманской области для получения пеносиликатных материалов. Исследовано влияние добавки золы-уноса на технические свойства вспененных теплоизоляционных материалов.

Разработаны составы и способы получения эффективных теплоизоляционно-композиционных вспененных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чуркин О.Е., Гилярова А.А. Освоение отходов горного производства как инвестиционное направление развития горнорудной промышленности Кольского полуострова // Экономика, предпринимательство и право. 2020. Т.10. №3. С. 905–916. doi:10.18334/epp.10.3.100742.
2. Vaisman I., Ketov A., Ketov I. Cellular glass obtained from non-powder preforms by foaming with steam // Ceramics International. 2016. Т. 42. №14. С. 15261–15268. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.06.165.
3. Kazmina O.V., Tokareva A.Y., Vereshchagin V.I. Using quartzofeldspathic waste to obtain foamed glass material Resource-Efficient Technologies. 2016. Т. 2. № 1. С. 23–29. DOI: 10.1016/j.reffit.2016.05.001.
4. Kazmina O.V., Vereshchagin V.I., Abiyaka A.N. Expansion of raw materials base for production of foam-glass-crystal materials // Construction and Building Materials. 2012. Т. 1. С. 44.
5. Казанцева Л.К., Стороженко Г.И. Особые свойства пеностекла из природного сырья // Строительные материалы. 2014. №11. С. 34–36.
6. Кутугин 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.
7. Манакова Н.К. Суворова О.В. Теплоизоляционный материал на основе кремнеземсодержащих отходов переработки рудного сырья Кольского полуострова // ЖПХ. Т. 85, № 11. 2012. С. 1741–1745.
8. Никитин А.И., Казанцева Л.К. Теплоизоляционные материалы и изделия на основе трепелов Потанинского месторождения // Строительные материалы. 2014. №8. С. 34–36.
9. Терещенко И.М., Жих Б.П. Получение эффективных теплоизоляционных материалов на основе кремнегеля // Строительные материалы. 2016. №7. С. 45–47.

10. Углова Т.К., Новосельцева С.Н., Татаринцева О.С. Экологически чистые теплоизоляционные материалы на основе жидкого стекла // Строительные материалы. 2010. № 11. С. 44–46.
11. Лотов В.А. Перспективные теплоизоляционные материалы с жесткой структурой // строительные материалы. №11. 2004. С. 8–9.
12. Леонович С.А., Щукин Г.Л., Беланович А.Л., Савенко В.П., Карпушенков С.А. Формирование пористой структуры силикатных теплоизоляционных материалов // Строительные материалы. №4. С. 84–86.
13. Суворова О.В., Манакова Н.К. Влияние технологических режимов на свойства и структуру пеносиликатов. Труды Кольского научного центра РАН. 2018. Т. 9. № 2–2. С. 894–897.
14. Шутов А.И., Яшуркаева Л.И., Алексеев С.В., Яшуркаев Т.В. Моделирование структуры теплоизоляционного пеностекла. Стекло и керамика. 2007. № 11. С. 22–23.
15. Верещагин В.И., Борило Л.П., Козик А.В. Пористые композиционные материалы на основе жидкого стекла и природных силикатов // Стекло и керамика. 2002. №9. С. 26–28.
16. Верещагин В.И., Меньшикова В.К., Бурученко А.Е., Могилевская Н.В. Керамические материалы на основе диопсида // Стекло и керамика. 2010. №11. С. 13–16.
17. Лотов В.А., Кутугин В.А. Формирование пористой структуры пеносиликатов на основе жидкостекольных композиций // Стекло и керамика. 2008. №1. С. 6–10.
18. Лохова Н.А., Боева Н.В., Сизова И.С. Влияние добавки золы-унос на физико-технические свойства керамических изделий на основе микрокремнезема и модифицированного жидкого стекла // Системы. Методы. Технологии. 2012. №4. (16) С. 113–116.
19. Манакова Н.К. Пеносиликатный материал на основе кремнеземсодержащего сырья с добавлением золошлаковой смеси. Вестник гражданских инженеров. 2019. № 6 (77). С. 210–214.
20. Манакова Н.К. Оптимизация технологических режимов получения пеносиликатных материалов // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. № 5 (31). С. 565–567.
21. Манакова Н.К., Суворова О.В. Снижение нагрузки на окружающую среду за счет вовлечения техногенных отходов в получении теплоизоляционных материалов. // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2019. №16. С. 360–363.

Manakova Nadezhda Kimovna

Federal research centre «Kola science centre of the Russian academy of sciences», Apatity, Russia
Tananaev institute of chemistry and technology
E-mail: n.manakova@ksc.ru
РИИЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=140924

Foams based on industrial waste

Abstract. Substantial volumes of tailings and waste rocks placed in dumps create serious environmental and economic damage in mining areas and adjacent territories. The development of technologies for processing waste into heat-insulating building materials (foam glass) will make it possible to reduce the burden on the environment, as well as reduce the cost of finished building products.

The article substantiates the possibility of obtaining block foamed materials for the production of heat-insulating materials based on man-made waste using low-temperature technology. The author investigated the ways of improving the operational properties of foam silicates by introducing modifying additives (apatite-nepheline waste, fly ash). To obtain foam silicates based on silica-containing waste, a liquid glass composition was prepared, into which additives were introduced. After molding and drying, the samples were swollen.

Physical, chemical and thermal properties of foamed silicate materials made of silica-containing raw materials were determined taking into account the requirements of GOST for thermal insulation construction materials. To determine the thermal conductivity coefficient, an ITP-MG 4 electronic thermal conductivity meter was used. Microscopic studies were carried out using a SEM LEO 420 scanning microscope.

The author of the article proposes the optimal compositions and conditions for obtaining foam materials that meet the regulatory requirements for materials and products for building insulation. Foamed materials with density up to 0.55 g/cm³, strength 5.5 MPa, water absorption 15–22 %, thermal conductivity 0.09–0.104 W•m/K were obtained.

Foam glass materials have a wide range of properties: non-flammable, environmentally friendly, have a long service life, and are not subject to mold deterioration. The obtained materials can be recommended for use as thermal insulation in the construction and reconstruction of industrial and civil buildings and structures.

Keywords: technogenic waste; apatite-nepheline waste; fly ash; thermal insulation materials; foam silicates; strength; density; water absorption; thermal conductivity