

УДК 624.148

Л.К. КАЗАНЦЕВА, д-р техн. наук, Институт геологии и минералогии СО РАН,
 Г.И. СТОРОЖЕНКО, д-р техн. наук, директор ООО «Баскей» (Новосибирск);
 А.И. НИКИТИН, ген. директор ООО «Баскей керамик» (Челябинск),
 Г.А. КИСЕЛЕВ, инженер ТОО «КиКО Строй Сервис» (г. Уральск, Республика Казахстан)

L.K. KAZANTSEVA, Doctor of Technical Sciences, Institute of Geology and Mineralogy, SB RAS;
 G.I. STOROZHENKO, Doctor of Technical Sciences, director «Baskey LTD» (Novosibirsk);
 A.I. NIKITIN, CEO, «Baskey Ceramics LTD» (Chelyabinsk); G.A. KISELEV, Engineer,
 «Ki Ko Stroj Service» (Uralsk, Republic of Kazakhstan)

Теплоизоляционный материал на основе опокового сырья

Heat insulators based on silica clay raw materials

Разработка и производство долговечных, экологически безопасных и эффективных теплоизоляционных материалов для районов Урала, Сибири и Дальнего Востока по-прежнему является актуальной задачей. Минеральные изделия на синтетических связующих, полистирол и другие искусственные органические материалы, как показывает практика, со временем теряют свои теплозащитные свойства [1]. По этой причине наука и производство обращаются к новым материалам, которые, как принято, оказываются старыми и незаслуженно забытыми. К таким материалам можно отнести пеностекло, пеносиликаты и пеностеклокристаллические материалы, которые отличаются по виду исходного сырья и технологическим приемам их производства [2]. Легкий ($\rho_{\text{нас}}=140\text{--}650\text{ кг/м}^3$), прочный ($R_{\text{сж}}=0,5\text{--}5\text{ МПа}$), долговечный и негорючий материал с низкой теплопроводностью ($0,045\text{--}0,1\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$) может выпускаться как в виде гранул, так и в виде блоков и плит [3]. В настоящее время технология производства пеностекла, разработанная в нашей стране академиком А.И. Китайгородским, предлагается в аппаратном оформлении немецких фирм Foamglas и Poraver.

Несмотря на высокое качество пеностекла из стеклобоя или специально сваренного стекла, это производство пока не получило широкого развития. Основными причинами являются высокие энергетические затраты на варку стекла, ограниченность такого источника сырья, как бой стекла, который характеризуется широким разнообразием химического состава, и высокая стоимость оборудования.

В России существуют не только теоретические, но и реализованные уже в производстве разработки по получению пеноматериалов типа пеностекла с использованием кремнеземсодержащих пород без их предварительной переплавки в стекло [2].

Основные виды кремнистых пород (трепел, диатомит, опока и др.) не содержат собственного источника порообразующих газов и характеризуются довольно высокой температурой плавления (свыше 1100°C), тем не менее имеются серьезные основания использовать их в качестве сырья для изготовления пеностекла. Кремнистые породы относятся к опал-кристобалитовым разновидностям с высоким содержанием химически активного аморфного кремнезема, что определяет основное на-

Development and production of durable, environmentally-friendly and effective heat insulators for Ural, Siberia and Far East regions is still a topical challenge. Experience has proven that, as time goes on, mineral products on synthetic binders, polystyrene, and other artificial organic materials lose their thermal-insulating properties [1]. For this reason, science and industry seek for new materials which routinely turn out to be undeservingly dust-down and forgotten. Among these materials, there are foamed glass, foamed silicates, and foamed-crystal materials which differ in raw material kinds and techniques of manufacture [2]. This light ($\rho_{\text{pour}}=140\text{--}650\text{ kg/m}^3$), resisting ($R_{\text{compr}}=0,5\text{--}5\text{ МПа}$), durable and inflammable material with low thermal conductivity ($0,045\text{--}0,1\text{ W/m}\cdot\text{K}$) can be produced in the form of either granules, or blocks and plates [3]. Today, the technology of foamed glass production developed in Russia by Academician Kitajgorodsky A.I., is implemented in the equipment of German companies «Foamglas» and «Poraver».

In spite of the high quality of the foamed glass from glass scrap or specially prepared glass, this production process has not been commonly implemented yet. Main restrictions here are high energy consumptions for glass melting, limitedness of such a material source as glass scrap which features wide diversity of chemical compound, and also high price of German equipment.

In Russia, there are not only theoretical but also commercialized projects for the production of foamed materials involving silica-containing rocks not pre-melted into glass [2].

Main types of silica rocks (tripolith, diatomite, silica clay, etc.) do not contain an inherent source of pore-forming gases and feature quite a high melting point (above 1100°C); nevertheless, there is a serious motivation to use them as a raw material for the foamed glass production. Silica rocks belong to the opal-crystobalite varieties with a high content of chemically active amorphous silica, which governs the main direction of the technological process of porous construction materials production. The process is based on the interaction between the amorphous silica and NaOH solution resulting in the formation of hydrated polymer sodium silicates, i. e. liquid glass ($\text{Na}_2\text{O}\cdot m\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$). Application of sodium hydroxide in foamed materials production from silica rocks solves two problems: melting point decrease and formation of a bloating gas source.

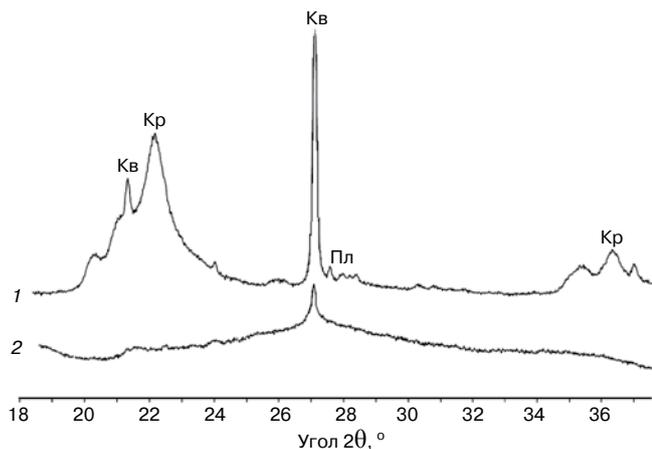


Рис. 1. Порошковые дифракционные профили: 1 – опока; 2 – ГПС, изготовленное на промышленном оборудовании; Кв – кварц; Кр – кристобалит; Пл – плагиоклаз

Fig. 1. Powder diffraction profiles: 1 – silica clay; 2 – GFG manufactured in industrial equipment. Qua – quartz; Cr – cristobalite; Pl – plagioclase

правление технологического процесса изготовления из них пористых строительных материалов. В основе лежит взаимодействие аморфного кремнезема и раствора NaOH с образованием гидратированных полимерных силикатов натрия – жидкого стекла ($\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Использование гидроксида натрия в процессе производства вспененных материалов из кремнистых пород решает две задачи – снижение температуры плавления и образование источника всучивающего газа.

Несмотря на то что работы по изготовлению пеноматериалов из природного сырья ведутся уже более десятка лет, действующих заводов такого профиля в России нет, за исключением небольших опытных производств. Это связано с недостаточной научной проработкой процессов стеклообразования и газовыделения в таких составах, а также со сложностью переноса ряда процессов на промышленный уровень.

В работе представлены результаты лабораторно-технологической оптимизации составов и термической режимов получения гранулированного пеностекла (ГПС) с последующими полупромышленными испытаниями его изготовления из опоковой породы Шиповского месторождения (Республика Казахстан, Южный Урал).

Комплексное исследование кремнистого сырья проводилось в ИГМ СО РАН методами рентгенофлуоресцентным (VRA-20R), рентгеновской дифрактометрии (Thermo Scientific ARL-X'tra), термогравиметрии (Mettler TC-10A) и электронной микроскопии (Philips XL30-FEG) [4]. Химический состав опоки представлен в табл. 1.

Основной составляющей опоки является хемогенный опал, кристаллические фазы представлены кварцем и кристобалитом, в незначительном количестве присутствуют плагиоклаз и глинистые минералы (рис. 1). Порода является пористым конгломератом (пористость до 85%), что способствует образованию гидратированных полисиликатов натрия не только на поверхности частиц, но и в их объеме.

Результаты лабораторно-технологических исследований. В лабораторных условиях были разработаны оптимальные составы и способы подготовки гранул для изготовления ГПС и блочного пеностекла из опокового сырья при концентрации гидроксида натрия в составах (на су-

Though the works for foamed substances production from natural raw materials have been performed within more than 10 years, there is still no special operational factory in Russia, except for small experimental plants. It results from insufficient academic elaboration of the problems of glass formation and gas elimination in such compositions, and also from the complexity of conversion of some processes to the industrial level.

The present paper shows the results of the lab-scale technological optimization of the compositions and thermal modes for the production of granulated foamed glass (GFG), followed by pilot tests of the production of this glass from the silica clay from Shipov field (Republic of Kazakhstan, South Ural).

Complex analysis of the silica clay was performed in the Institute of Geology and Mineralogy, SB RAS, by the X-ray-fluorescence (VRA-20R), X-ray diffractometry (Thermo Scientific ARL-X'tra), thermogravimetry (Mettler TC-10A), and electronic microscopy (Philips XL30-FEG) methods [4]. Chemical compound of the silica clay is presented in Table 1.

The main component of the silica clay is chemogenic opal, crystal phases are presented by quartz and cristobalite; there are also minor quantities of plagioclase and clay minerals (Fig. 1). The rock is a porous conglomerate (porosity rate reaches 85%), which promotes formation of hydrated sodium polysilicates, not only on a particle surface but also inside them.

Results of the lab-scale technological analysis. Optimal compositions and methods of granules preparation were developed in laboratory conditions in order to manufacture the GFG and block-structured foamed glass from silica-clay raw material, as the sodium hydroxide concentration in the compositions (per dry components of the furnish) varied from 17 to 22 mass per cent. With the maximum concentration of NaOH, the obtained GFG had the poured density of 80 kg/m^3 , block-structured foamed glass density was of 120 kg/m^3 . With the same sodium hydroxide concentration in the furnish (17 mass per cent), regarding the peculiarities of granulate preparation technique, we produced the GFG of size $-12 + 10 \text{ mm}$ with the poured density within the range from 135 to 200 kg/m^3 .

Results of pilot tests. Laboratory results were tested on the pilot equipment for the simulation and tuning of the technological modes of foamed silicates production from silica rocks, firm «Baskey Ceramics».

The representative technological samples of the silica clay from Shipov field had the humidity of 32–35%, size $-40 + 0 \text{ mm}$; it was simultaneously dried up to 6–8% humidity and crushed to the size $-140 + 0 \mu\text{m}$ in the crushing-drying machine USP-S-04.55M with the capacity of 2 tones per hour. The average size range of the crushed silica clay from three tanks of the machine aspiration system approached to the grain range of the silica clay powder used for GFG production in the laboratory conditions.

The produced powder was granulated in the industrial periodical turbo-bladed mixer-granulator TL-100 made by «Dzerzhinsktekhnomash». In order to provide the processes of silicate-forming and granulation, the technological parameters such as granulation time, humidity, and size range

Таблица 1
Table 1

Содержание оксидов в % на сухое вещество Oxide percentage % per dry substance										
SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ППП Losses when calcinating
81,07	7,63	0,43	3,87	0,036	1,08	0,69	0,23	1,66	0,08	3,59

Таблица 2
Table 2

Наименование показателей Parameter	Единицы измерения Unit	Результаты испытаний Test result		Требования по ТУ 5914-001-73893595-2005 Requirements of TU 5914-001-73893595-2005
		значение value	марка size	
Объемно-насыпная плотность фракции 2,5–5 мм Poured-bulk density of fraction 2,5–5 mm	кг/м ³ kg/m ³	220	D250	201–250
Предел прочности на сжатие в цилиндре Ultimate compressive resistance in the cylinder	МПа MPa	1,54	П100	1,2–1,6
Устойчивость против силикатного распада (ГОСТ 9758–86 «Заполнители пористые неорганические для строительных работ. Методы испытаний») Resistance to silicate disintegration (GOST 9758–86 «Fillers porous inorganic for construction works. Test methods»)	%	1,4	–	Не более 5 No more than 5
Морозостойкость 15 циклов Frost resistance 15 cycles	%	1,8	–	Не более 8 No more than 8
Водопоглощение по объему Humidity absorption, vol.	%	4,2	–	2–20
Потери массы при кипячении Loss of mass during boiling	%	0,55	–	Не более 5 No more than 5
Содержание водорастворимых сернистых и сернокислых соединений в пересчете на SO ₃ Content of water-soluble sulphides and sulphites in SO ₃ equivalent	%	0,22	–	Не более 1 по массе No more than 1 by mass

хую часть шихты) от 17 до 22 мас. %. При максимальной концентрации NaOH получены ГПС с насыпной плотностью 80 кг/м³ и блочное пеностекло с плотностью 120 кг/м³. При одной и той же концентрации гидроксида натрия в шихте – 17 мас. % в зависимости от особенностей подготовки гранулята было получено ГПС класса -12 +10 мм с насыпной плотностью в диапазоне от 135 до 200 кг/м³.

Результаты опытно-промышленных испытаний. Проверка полученных в лабораторных условиях результатов проводилась на оборудовании опытно-промышленного цеха по моделированию и отладке технологических режимов производства пеносиликатов из кремнистых пород фирмы «Баскей керамик».

Представительная технологическая проба опоки Шиповского месторождения влажностью 32–35% класса -40+0 мм была одновременно высушена до влажности 6–8% и измельчена до класса -140+0 мкм в измельчительно-сушильной установке УСП-С-04.55М производительностью 2 т/ч. Средний фракционный состав измельченной опоки из трех бункеров аспирационной системы установки был близок к зерновому составу порошка опоки, используемого для изготовления ГПС в лабораторных условиях.

Полученный порошок гранулировали на промышленном турболопастном смесителе-грануляторе ТЛ-100 периодического действия производства «Дзержинсктехномаш». Были отработаны технологические параметры (время грануляции, влажность и фракционный состав гранулята), обеспечивающие протекание процессов силикатообразования и гранулирования. В турболопастном грануляторе был получен гранулят полифракционного состава влажностью 22%.

Сушку гранулированной опоки осуществляли в промышленной барабанной сушилке ЗАО «Продсельмаш». Сухой гранулят перед обжигом в электрической печи (производство «Уралэлектрпечь») смешивали с 10–15 мас. % каолинового порошка для предотвращения слипания гранул при вспучивании. Режимы сушки и обжига ГПС при проведении полупромышленных испытаний соответствовали лабораторной прописи.

Физико-механические свойства пробы полученного пеностекла определены в лаборатории ОАО «Западно-Сибирский испытательный центр». Результаты испытаний, выполненных по ГОСТ 9758–86, приведены в табл. 2.

На рис. 2, а показана пористая структура ГПС на основе опоки Шиповского месторождения, которая характеризуется однородностью и удовлетворительной остеклованностью. В остеклованных стенках пор

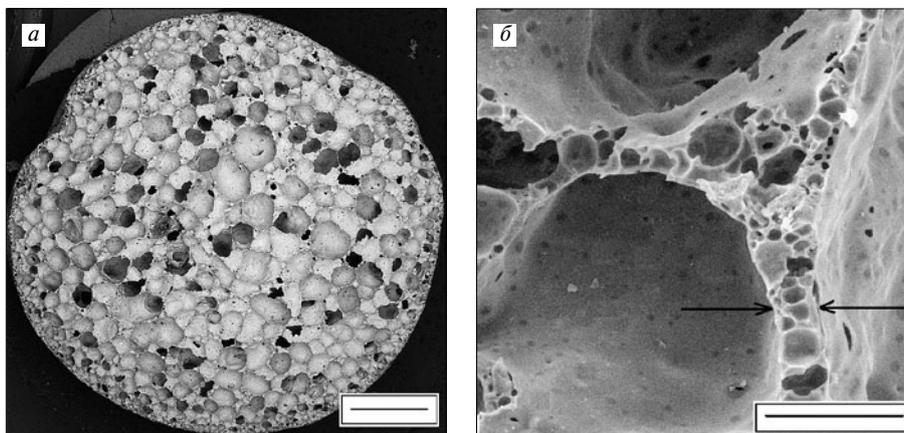


Рис. 2. Общий вид пористой макроструктуры ГПС. Масштабная линейка соответствует 2 мм – а; пористая микроструктура ГПС. Масштабная линейка соответствует 500 мкм – б

Fig. 2. General view of a porous macrostructure of the GFG. Scale rule corresponds to 2 mm – a; a porous microstructure of the GFG. Scale rule corresponds to 500 μm – b

of the granulate were practiced. The granulate of poly-fraction composition, with the humidity of 22%, was produced in the turbo-bladed granulator.

The granulated silica clay was dried in the industrial heating drum of «Prodsel'mash Ltd». Before the calcination in an electrical furnace (made by «Uralelectropech'»), the dry granulate was mixed with a kaolin powder (10–15 mass %) in order to prevent granules adhesion during the bloating. The modes of GFG drying and calcination during the pilot tests correlated to the laboratory recipe.

Physical and mechanical properties of the representative sample of the produced foamed glass were detected in the laboratory of JSC «Zapadnosibirskij isputatel'nyj zentr» («West-Siberian Test Center»). The results of the tests made in accordance with GOST 9758–86, are presented in Table 2.

(рис. 2) формируются более мелкие поры, которые свидетельствуют о равномерном образовании гидратированных полимерных силикатов натрия по всему объему гранулированного материала.

Результаты опытно-промышленных испытаний показали, что на основе широко распространенных на территории кремнистых пород с использованием отечественного оборудования можно организовать в промышленных масштабах производство гранулированного пеностекла, соответствующего всем нормативным показателям.

Ключевые слова: кремнеземистое сырье, опока, пеностекло.

Список литературы

1. *Иванов К.С.* Изоляционный материал для термостабилизации грунтов // Криосфера Земли. 2011. Т. XV. № 4. С. 120–122.
2. *Кетов А.А.* Получение строительных материалов из гидратированных полисиликатов // Строительные материалы. 2012. № 11. С. 22–24.
3. *Горайнов К.Э., Горайнова С.К.* Технология теплоизоляционных материалов и изделий. М.: Стройиздат. 1982. 296 с.
4. *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.

Fig. 2, a shows the porous structure of the GFG based on the silica clay from Shipov field; it features uniformity and satisfactory vitrification. In the vitrified walls of pores (Fig. 2), smaller pores form; this vindicates the uniform formation of hydrated polymer sodium silicates over the whole volume of the granulated material.

The results of pilot tests show that it is possible to organize the industrial-scale production of granulated foamed glass, which would satisfy all reference standards, using widely spread silica rocks and home equipment.

Key words: siliceous raw material, silica clay, granulated foamed glass.

References

1. *Ivanov K.S.* Insulators for ground thermal stabilization // Cryosphere of the Earth. 2011. Vol. XV. № 4. Pp. 120–122. (in Russian)
2. *Ketov A.A.* Production of constructional materials from hydrated polysilicates // Stroitel'nye Materialy. 2012. № 11. Pp. 22–24. (in Russian)
3. *Goryajnov K.E., Goryajnova S.K.* Technology of heat-insulating materials and products. Moscow: Strojizdat, 1982, 296 p. (in Russian)
4. *Kazantceva L.K., Zheleznov D.V., Seretkin Yu.V., Raschenko S.V.* Formation of a pore-forming gas source at natural aluminosilicate wetting with NaOH solution // Glass and Ceramics. 2012. № 10. Pp. 37–42. (in Russian).



ФОРУМ XXIII МЕЖДУНАРОДНАЯ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ ВЫСТАВКА

УРАЛСТРОЙИНДУСТРИЯ

ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ
СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЕ ВЫСТАВКИ

МАЛОЭТАЖНОЕ СТРОИТЕЛЬСТВО

24–27 сентября **УФА–2013**

БВК БАШКИРСКАЯ ВЫСТАВОЧНАЯ КОМПАНИЯ

тел.: (347) 253 14 33, 253 38 00, 241 74 19
e-mail: stroy@bvkepo.ru, www.bvkepo.ru

www.stroybvk.ru