

# ПОЛУЧЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

УДК 666.9.043.2

Комплексное использование минерального сырья. № 1. 2018.

О. А. МИРЮК

Рудненский индустриальный институт, Рудный, Казахстан, e-mail: psm58@mail.ru

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИЗОВАННОГО МАТЕРИАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

**Резюме.** В статье представлены результаты по разработке ресурсосберегающих технологий строительных материалов для энергоэффективного строительства. Исследованы структурные преобразования при термообработке сырьевых смесей, содержащих горючие сланцы месторождения Шубаркуль. Определено влияние горючих сланцев на формирование структуры керамических и стекольных материалов. Наличие топливосодержащей породы в глинистой шихте способствует равномерному обжигу и образованию спека при пониженной температуре. Введение горючих сланцев в стекольную шихту понижает температуру вспучивания, обеспечивает дополнительный источник газообразования в пиропластическом материале. Рекомендованы составы стекольных шихт для получения щелочесиликатных гранул. Для получения равномерной пористой структуры и низкой плотности гранул содержание горючих сланцев не должно превышать 30 %. Исследование микроструктуры щелочесиликатных гранул свидетельствует о возможности создания высокой полимодальной пористости при низкотемпературном обжиге гранул посредством изменения рецептуры сырьевой смеси. Проведены сравнения технико-экономических показателей гранулированных материалов различного состава. Показано, что использование разработанных щелочесиликатных гранул обеспечит экономию за счет улучшения теплотехнических характеристик по сравнению с керамитом. Щелочесиликатные гранулы на основе стекольной шихты с горючими сланцами могут быть использованы в качестве заполнителя легких бетонов и утеплителя.

**Ключевые слова:** горючие сланцы, стеклобой, щелочесиликатные гранулы, легкий бетон, обжиг, пористость

**Введение.** Возросшие требования к энергоэффективности строительства обуславливают интерес к легким бетонам. Многочисленные разработки последних лет посвящены расширению сырьевой базы пористых заполнителей легких бетонов за счет техногенных источников [1-4]. Активно развивается технология гранулированного пеностекла из кремнеземистых отходов производства [1, 5, 6]. Для получения заполнителей рекомендуют золы от сжигания углей [1, 2], попутные материалы добычи и переработки руд и топлива [4, 6]. Ряд разработок посвящен высокопористым зернистым материалам на основе термического вспучивания жидкого стекла [5, 7, 8]. Использование нового вида сырья и совершенствование технологии позволило получить пористые гранулированные и композиционные материалы нового поколения: структурированный материал на основе пористого заполнителя, высокопористого силикатнатрового порошка и жидкого стекла [5, 7]; пеностеклокерамические многофункциональные

зернистые материалы (керпен, термогран) [6, 9]; гранулированный наноструктурирующий заполнитель пролонгированного действия [10]; высокопористый прочный композит на основе эффекта «капсулирования» зернистых материалов [11]. Несмотря на перечисленные достижения, широкому распространению пористых гранулированных заполнителей в строительстве препятствуют проблемы: ограниченность перечня используемых сырьевых материалов; необходимость применения высокотемпературных технологических процессов; невысокая эффективность приемов поризации материалов.

Горючие сланцы – органоминеральная горная порода. Минеральную основу горючих сланцев образуют глинистые минералы, полевые шпаты, кальцит, доломит, кварц, пирит. Органическая часть (кероген) горючих сланцев составляет 10 – 30 % массы породы. Горючие сланцы служат топливно-энергетическим и химическим сырьем, нетрадиционным источником углеводородов. Присутствие топливной составляющей в

горючих сланцах обуславливает целесообразность использования породы в обжиговых технологиях строительных материалов [12].

Цель работы – исследование влияния горючих сланцев на структурные преобразования при термообработке шихт для получения пористых материалов.

**Экспериментальная часть.** Объектом исследования служили силикатные составы шихт, содержащие горючие сланцы, обожженные при различных температурах.

В качестве сырьевых компонентов приняты материалы, используемые для получения пористых заполнителей бетона: глина, бой стекла, горючие сланцы, жидкое стекло.

Глина, содержащая каолинит, гидрослюда, характеризуется химическим составом, %: SiO<sub>2</sub> – 65,2; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 13,6; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,4; CaO – 4,0; прочие – 3,2; п.п.п. – 10,6.

Бой стекла – измельченное тарное и листовое стекло. Химический состав стеклобоя, %: SiO<sub>2</sub> – 73,5; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 4,2; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,1; CaO – 5,5; MgO – 1,2; R<sub>2</sub>O – 13,3; прочие – 1,2.

Горючие сланцы месторождения Шубаркуль (Карагандинская область) имеют элементный химический состав, %: Si – 17,1; Al – 9,9; Fe – 12,0; Ca – 20,7; S – 4,9; Mg 1,7; C – 29,3; H – 4,4. Минеральный состав горючих сланцев представлен каолинитом, гидрослюдой, полевыми шпатами, кальцитом, кварцем.

Сырьевые материалы измельчали до прохождения через сито № 008.

Жидкое стекло (Na<sub>2</sub>O·mSiO<sub>2</sub> + nH<sub>2</sub>O) – водный раствор силиката натрия плотностью 1350 кг/м<sup>3</sup>. Жидкое стекло использовано для связывания порошкообразных компонентов сырьевой массы на основе стеклобоя.

Сырьевые шихты готовили путем тщательного перемешивания предварительно измельченных компонентов. Сырьевые гранулы диаметром 10 мм, полученные в тарельчатом грануляторе и высушенные естественным способом, обжигали в лабораторной печи при заданной температуре с выдержкой 15 мин. Охлаждение обожженных гранул проводили со скоростью 40 °С/мин. Структуру гранул исследовали методом электронной микроскопии.

**Обсуждение результатов.** Исследованы сырьевые шихты на основе глины и горючих сланцев. Для формирования гранул в порошкообразную смесь добавляли 15 % воды. Обжиг гранул с различным соотношением «глина : горючие сланцы» сопровождается уменьшением массы материалов, пропорциональным доле топливосодержащего компонента (рисунок 1).

Для реализации газообразования за счет топливной составляющей горючих сланцев в процессах поризации предпочтительны шихты, характеризующиеся низкотемпературным размягчением массы.

Исследованы стекольные шихты с различной добавкой горючих сланцев. Для придания формовочной массе пластичного состояния использовано жидкое стекло в количестве 25 %, которое одновременно служит порообразующим компонентом.

Кратность уменьшения плотности щелочесиликатных гранул определяли как соотношение значений плотности до и после обжига при температуре 850 °С (таблица 1).

Для обеспечения равномерной пористости и пониженной плотности гранул содержание горючих сланцев целесообразно ограничить 30 %. Плотность гранул оптимальной структуры со-

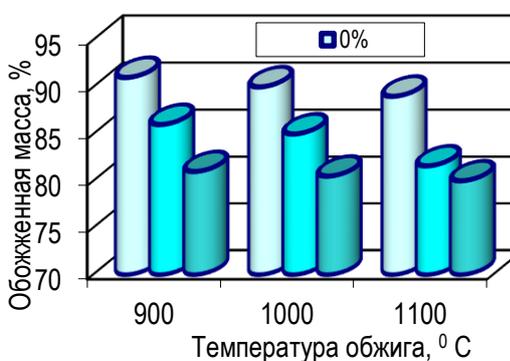
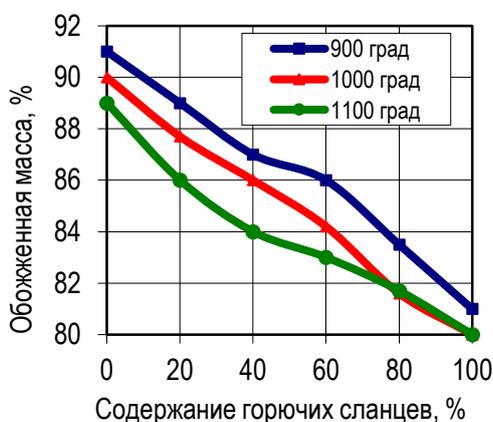


Рисунок 1 – Влияние содержания горючих сланцев и температуры обжига на спекание шихты «глина : горючие сланцы»

## Получение неорганических материалов из минерального сырья

ставляет 200 – 250 кг/м<sup>3</sup>. При увеличении добавки горючих сланцев в гранулах образуются разрывы, наблюдается оплавление, пористость уменьшатся. Для оптимизации температуры обжига сырьевых шихт исследована кинетика превращений материалов при обжиге в интервале температур 400 – 850 °С. В качестве объектов исследования выбраны сырьевые массы, состава, %: стеклобой – 100; стеклобой – 70 и сланцы горючие – 30; горючие сланцы – 100.

Таблица 1 – Влияние горючих сланцев на плотность щелочесиликатных гранул

Состав сырьевой шихты, %		Кратность уменьшения плотности
стеклобой	горючие сланцы	
100	0	5,4
90	10	6,2
80	20	7,3
70	30	8,1
60	40	4,9
50	50	3,3
40	60	2,7
30	70	2,7
20	80	2,1
10	90	1,8
0	100	1,2

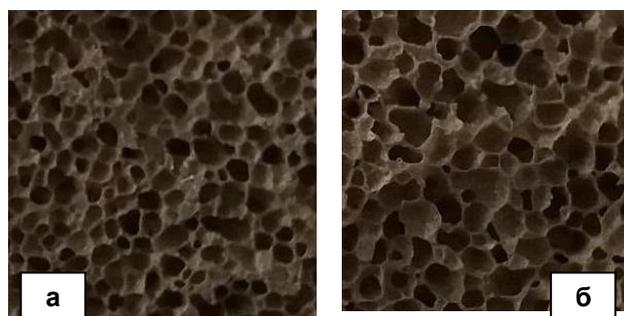
В сырьевые массы добавляли жидкое стекло. Влияние температуры обжига на изменение плотности пеностекла из шихт различного состава отражено на рисунке 2.

Обжиг гранул из горючих сланцев, затворенных жидким стеклом, при температурах 500-700 °С сопровождается снижением плотности образцов за счет интенсивной поризации. Повышение температуры термообработки гранул способствует их уплотнению в результате сни-

жения газодерживающей способности обжигаемого материала.

При обжиге гранул комбинированного состава (стеклобой + горючие сланцы), начиная с температуры 600 °С, плотность материала снижается и при 850 °С достигает наименьшего значения – 200 кг/м<sup>3</sup>. Для получения щелочесиликатных гранул плотностью 200-400 кг/м<sup>3</sup> температура обжига должна составлять 800 – 850 °С. Аналогичные показатели гранул из стеклобоя достигаются при температурах 900 – 950 °С [8].

Наличие горючих сланцев в стекольной шихте создает источник газообразования и способствует формированию дополнительного количества пор (рисунок 3).



содержание в шихте горючих сланцев, %: а – 0, б – 30

Рисунок 3 – Влияние горючих сланцев на структуру щелочесиликатных гранул

При сочетании стеклобоя и горючих сланцев вспучивание пиропластической массы происходит при совместном участии дегидратированной воды жидкого стекла и продуктов сгорания органической части сланцев. Пористость щелочесиликатных гранул характеризуется выраженной полимодальностью: наряду с крупными ячейками, образуются мелкие полости в перегородках между основными порами (рисунок 4).

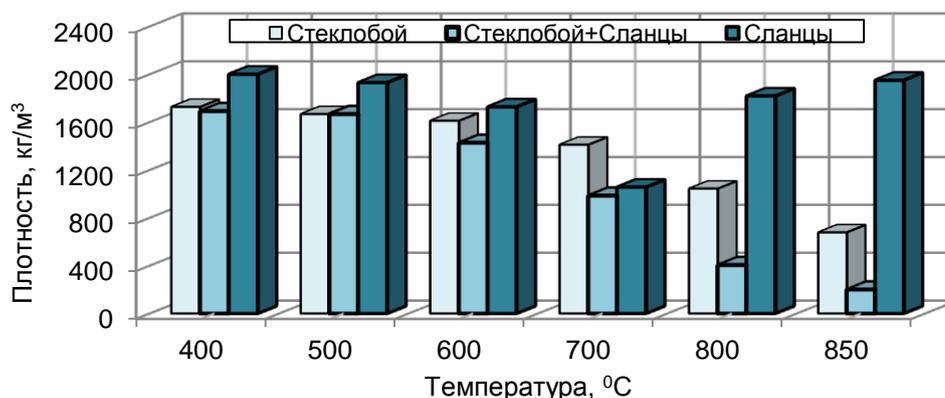


Рисунок 2 – Влияние температуры обжига на плотность гранул из щелочесиликатных шихт

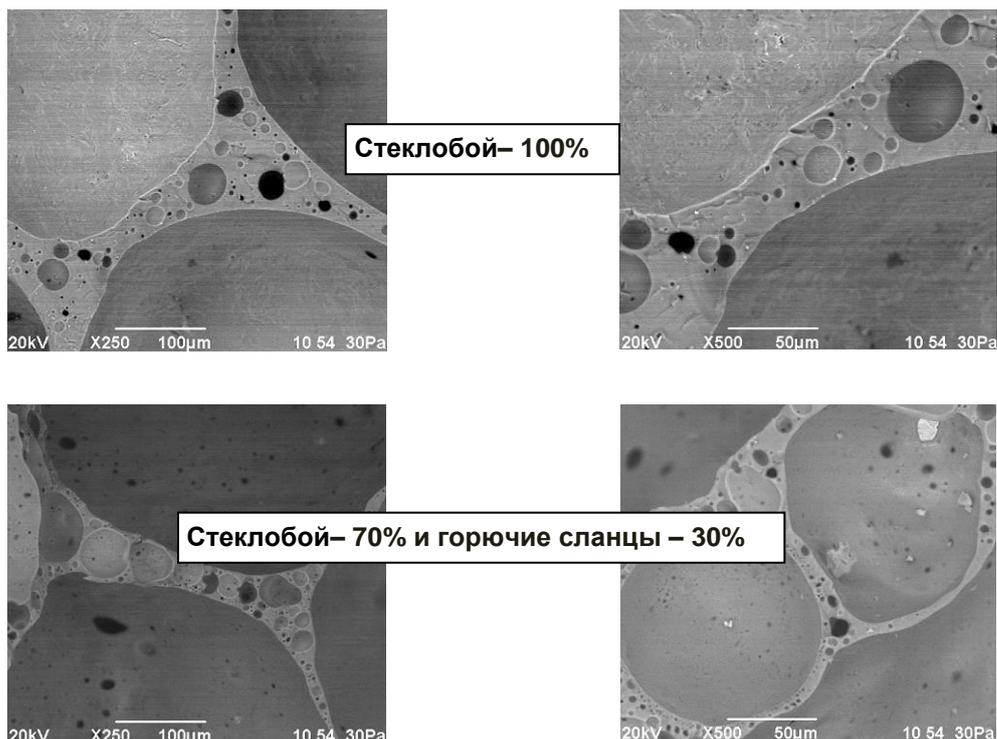


Рисунок 4 – Микроструктура щелочесиликатных гранул из различных шихт при  $\times 250$  и  $\times 500$

Выполнены сравнительные технико-экономические расчеты для гранулированных материалов различного состава: разработанного – щелочесиликатного на основе стеклобоя и горючих сланцев и керамзита, полученного по

традиционной технологии (таблица 2). Материальные затраты на производство керамзита на 1113,65 тенге ниже, чем на изготовление щелочесиликатных гранул, требующего дорогостоящие сырьевые материалы.

Таблица 2 – Материальные затраты на производство пористых заполнителей бетона

Показатели	Цена за единицу, тенге	Щелочесиликатные гранулы (насыпная плотность 200 кг/м <sup>3</sup> )		Керамзит (насыпная плотность 400 кг/м <sup>3</sup> )	
		расход	сумма затрат, тенге	расход	сумма затрат, тенге
Сырьевые компоненты, на 1 м <sup>3</sup>					
глина керамзитовая, кг	3,85	–	–	365,5	1407,18
бой стекла, кг	6,60	115,0	759,00	–	–
горючие сланцы, кг	1,70	60,0	102,00	–	–
сухой концентрат жидкого стекла, кг	148,50	18,4	2732,40	–	–
вода, л	0,15	20,7	3,11	64,5	9,68
Итого			3596,11		1416,86
Расход энергоресурсов для обжига 1 м <sup>3</sup>					
газ природный	24,00	32,4	777,60	76,8	1843,20
Всего			4373,71		3260,06

Сравниваемые пористые материалы имеют разные показатели по плотности и теплопроводности: щелочесиликатные гранулы с насыпной плотностью 200 кг/м<sup>3</sup> характеризуются коэффициентом теплопроводности 0,06 Вт/(м·°С), керамзит с насыпной плотностью 400 кг/м<sup>3</sup> имеет коэффициент теплопроводности 0,11 Вт/(м·°С).

Для соответствия нормативному (СНиП 23 – 02 – 2003) термическому сопротивлению стен жилых домов 3,279 (м<sup>2</sup>·°С)/Вт толщина теплоизоляционного слоя стенового ограждения из щелочесиликатных гранул составит 19,7 см; из керамзита – 36,1 см. Экономический эффект может быть получен за счет высоких теплотехнических свойств щелочесиликатных гранул. С учетом соотношения коэффициентов теплопроводности, затраты при сопоставимых теплотехнических характеристиках строительных материалов с использованием щелочесиликатных гранул на 25 – 27 % ниже, чем для керамзита.

Аналогичные сравнения технико-экономических показателей для щелочесиликатных гранул, полученных с использованием горючих сланцев, и пеностекольных гранул, полученных на основе стеклобоя, указывают на возможность сокращения затрат на сырьевые материалы и топливо почти на 1600 тенге/м<sup>3</sup>.

Результаты исследований и технико-экономические расчеты свидетельствуют о возможности и целесообразности развития технологии поризованных гранулированных материалов с использованием техногенных материалов и многотоннажных горючих сланцев.

**Выводы.** Установлено влияние горючих сланцев на структурные преобразования в силикатных шихтах. Рациональное содержание горючих сланцев в сырьевой шихте определяется заданными свойствами строительного материала.

Введение топливосодержащего компонента в глинистые массы позволяет снизить температуру спекания и плотность керамического черепка.

Предложены составы стекольных шихт, содержащие горючие сланцы, для получения высокопористого гранулированного материала. Пиропластическое формирование ячеистой структуры гранул обеспечивается в результате вспучивания стекломассы газами, образующимися при нагревании жидкого стекла и горючих сланцев.

Расширение сырьевой базы строительных материалов за счет использования горючих сланцев способствует ресурсосбережению обжиговых технологий, позволяет регулировать процессы формирования структуры силикатных изделий.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ibrahim N. M., Ismail K. N., Johari N. H. Utilization of fly ash in lightweight aggregate foamed concrete // *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*. – 2016. – № 8. – P. 5413 – 5417.
- 2 Kocianova M., Drochytka R. Possibilities of Lightweight High Strength Concrete Production from Sintered Fly Ash Aggregate // *Procedia Engineering*. – 2017. – V. 195. – P. 9–16.
- 3 Вайсман Я.И., Кетов А.А. Вторичное использование пеностекла при производстве пеностеклокристаллических плит // *Строительные материалы*. – 2017. – № 5. – С. 56–59.
- 4 Уфимцев В.М. Техногенные заполнители высоких кондиций // *Технологии бетонов*. – 2017. – № 1–2. – С. 39–41.
- 5 Лотов В.А., Кутугин В.А. Формирование пористой структуры пеносиликатов на основе жидкостекольных композиций // *Стекло и керамика*. – 2008. – № 1. – С. 6–10.
- 6 Куликов А.Л., Орлов А.Д., Ведяков И.И., Васкалов В.Ф. Заполнитель для особо легких бетонов «Пеностеклокерамика» // *Газета. Стройинвестиндустрия*. – 2013. 03. – № 20.
- 7 Mizuriae S.A., Zhigulina A.Yu., Solopova G.S. Production technology of waterproof porous aggregates based on alkali silicate and non-bloating clay for concrete of general usage // *Procedia Engineering*. – 2015. – T. 111. – P. 540–544. DOI: 10.1016/j.proeng.2015.07.038
- 8 Мирюк О.А. Влияние вещественного состава сырьевой массы на структуру пеностекломатериала // *Современное строительство и архитектура*. – 2016. – №3. – С. 13–18.
- 9 Бакунов В.С., Кочетков В.А., Надденный А.В. Многофункциональный керамический строительный материал керпен // *Строительные материалы*. – 2004. – № 11. – С. 10–11.
- 10 Строкова В.В., Соловьева Л.Н., Максаков А.В., Огурцова Ю.Н. Механизм структурообразования строительных композитов с гранулированным наноструктурирующим заполнителем // *Строительные материалы*. – 2011. – № 9. – С. 63–65.
- 11 Бикбау М.Я. Открытие явления нанокapsуляции дисперсных веществ // *Вестник Российской академии естественных наук*. – 2012. – № 3. – С. 27–35.
- 12 Абдрахимов В.З., Никулина Е.С., Абдрахимова Е.С. Инновационные направления по использованию отходов топливно-энергетического комплекса в производстве керамических материалов // *Известия вузов. Строительство*. – 2015. – №9. – С. 31–43.

## REFERENCES

- 1 Ibrahim N. M., Ismail K. N., Johari N. H. Utilization of fly ash in lightweight aggregate foamed concrete. *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*. **2016**. 8, 5413–5417. (in Eng.)
- 2 Kocianova M., Drochytka R. Possibilities of Lightweight High Strength Concrete Production from Sintered Fly Ash Aggregate. *Procedia Engineering*. **2017**. 195, 9–16. (in Eng.)
- 3 Vajsman Ya.I., Ketov A.A. *Vtorichnoe ispol'zovanie penostekla pri proizvodstve penosteklokristallicheskikh plit* (Secondary use of foam glass in the production of foam glasscrystalline plates). *Stroitel'nye materialy = Building materials*. **2017**. 5, 56–59 (in Russ.).
- 4 Ufimtsev V.M. *Tekhnogennye zapolniteli vysokikh konditsij* (Technogenic fillers of high standards). *Tekhnologii betonov = Concrete Technology*. **2017**. 1–2, 39–41 (in Russ.).
- 5 Lotov V.A., Kutugin V.A. *Formirovanie poristoy struktury penosilikatov na osnove zhidkostekol'nykh kompozitsij* (Formation of a porous structure of foam silicates based on liquid-glass compositions). *Steklo i keramika = Glass and ceramics*. **2008**. 1, 6–10 (in Russ.).

6 Kulikov A.L., Orlov A.D., Vedyakov I.I., Vaskalov V.F. *Zapolnitel' dlya osobo legkikh betonov «Penosteklokeramika»* (Filler for especially lightweight concrete «Foam glass»). *Gazeta. Stroinvestindustriya =Newspaper. Stroyinvestvedindriya*. **2013**. 03. 20 (in Russ.).

7 Mizuriaevev S.A., Zhigulina A.Yu., Solopova G.S. Production technology of waterproof porous aggregates based on alkali silicate and non-bloating clay for concrete of general usage. *Procedia Engineering*. **2015**. 111, 540–544. DOI: 10.1016/j.proeng.2015.07.038. (in Eng.)

8 Miryuk O.A. *Vliyanie veshchestvennogo sostava syr'evoy massy na strukturu penosteklomateriala* (Influence of the material composition of the raw material mass on the structure of foam glass material). *Sovremennoe stroitel'stvo i arkhitektura =Modern construction and architecture*. **2016**. 3, 13– 8 (in Russ.).

9 Bakunov B.C., Kochetkov V.A., Naddennyj A.B. *Mnogofunktional'nyj keramicheskij stroitel'nyj material kerpen* (Multifunctional ceramic building material Kerpen). *Stroitel'nye materialy = Building materials*. **2004**. 11, 10–11 (in Russ.).

10 Strokova V.V., Solov'eva L.N., Maksakov A.V., Ogurcova Yu.N. *Mekhanizm strukturoobrazovaniya stroitel'nykh kompozitov s granulirovannym nanostrukturiruyushchim zapolnitelem* (Mechanism of structure formation of building composites with granular nanostructured aggregate). *Stroitel'nye materialy = Building materials*. **2011**. 9, 63–65 (in Russ.).

11 Bikbau M.Ya. *Otkrytie yavleniya nanokapsulyatsii dispersnykh veshhestv* (The discovery of the phenomenon of nanocapsulation of dispersed substances). *Vestnik Rossijskoj akademii estestvennykh nauk =Herald of the Russian Academy of Natural Sciences*. **2012**. 3, 27–35 (in Russ.).

12 Abdrakhimov V.Z., Nikulina E.S., Abdrakhimova E.S. *Innovatsionnye napravleniya po ispol'zovaniyu otkhodov toplivno-ehnergeticheskogo kompleksa v proizvodstve keramicheskikh materialov* (Innovative directions for the use of waste fuel and energy complex in the production of ceramic materials). *Izvestiya Vuzov. Stroitel'stvo =News of educational institutions. Construction*. **2015**. 9, 31–43 (in Russ.).

## ТҮЙІНДЕМЕ

Мақала энергияны үнемдейтін құрылысы үшін құрылыс материалдарының ресурс үнемдейтін технологияларын дамытуға арналған. Шұбаркөл кен орнындағы мұнай тасы бар азық қоспаларының термиялық қайта зерттелуі зерттелді. Керамика мен шыны материалдардың құрылымын қалыптастыруға жанғыш тақта тастардың әсері анықталды. Сазды зарядта жанармай бар тау жыныстарының болуы біркелкі күйдіруге және төменгі температурада агломерацияның қалыптасуына ықпал етеді. Жанармай сілемдерді шыны зарядтауға енгізу ішектің температурасын төмендетеді, пиропластикалық материалда газдың қосымша көзін береді. Сілтілік-силикат түйіршіктерін дайындауы үшін шыны пакеттің композициялары ұсынылады. Төменгі түйіршіктің тығыздығының біртекті керекті құрылымын алу үшін, мұнай тасының мазмұны 30 % -дан аспауы тиіс. Сілтілік-силикат түйіршіктерінің микроқұрылымын зерттеу шикізат қоспасының формуласын өзгерту арқылы төмен жану түйіршіктерінің жоғары полимодтық кеуектілігін жасау мүмкінділігі көрсетіледі. Түрлі құрамдағы түйіршіктелген материалдардың техникалық-экономикалық көрсеткіштерін салыстыру жүргізіледі. Өзірленген сілті-силикатты түйіршіктерді пайдалану кеңейтілген сазға қарағанда термиялық сипаттамаларды жақсарту есебінен үнемдеуді қамтамасыз ететіндігі көрсетілген. Жанармай тасы бар шыны зарядтау негізінде сілтілік -силикат түйіршіктері жеңіл бетон мен жылытқыш толтырғыш ретінде қолданыла алады.

**Түйін сөздер:** тақтатастарды, шыны шайқас, сілтілік -силикатты түйіршіктер, жеңіл бетон

## ABSTRACT

The article presents the results of development of resource-saving technologies of building materials for energy-efficient construction. Structural transformations in feed mixtures, containing oil-formating shales of the Shubarkul deposit, at their thermal treatment are investigated. The influence of oil-formating shales on the formation of the structure of ceramic and glass materials is determined. The presence of a fuel-containing rock in a clay charge promotes uniform firing and the formation of a sinter at a lower temperature. Introduction of oil-formating shale into the glass batch reduces the swelling temperature, provides an additional source of gas formation in the pyroplastic material. The compositions of glass charge for the preparation of alkali-silicate granules are recommended. To obtain a uniform porous structure of granules with low density, the content of oil-formating shales should not exceed 30 %. Investigation of the microstructure of alkali-silicate granules indicates the possibility of forming high polymodal porosity at low-temperature granules burning by changing the composition of the raw mix. Comparison of technical and economic indicators of granular materials of various composition is carried out. It is shown that the use of the developed alkali-silicate granules will provide savings due to improving the thermotechnical characteristics as compared to expanded clay. Alkali-silicate granules on the basis of a glass charge with oil-formating shales can be used as a filler of lightweight concrete and a heater.

**Key words:** oil-formating shale, cullet, alkali-silicate granules, lightweight concrete, baking, porosity

*Поступила 23.01.2018.*