

Институт криосферы Земли СО РАН, г. Тюмень, Россия

УДК 549.6.046.4:666.266.6-436.1

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБЖИГА СИЛИКАТНАТРИЕВОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПЕНОСТЕКЛОКЕРАМИКИ

Изучено влияние температуры на вспенивание смеси диатомита и раствора гидроксида натрия при получении пеностеклокерамики. Установлена температура вспенивания композиции, отвечающая оптимальному пористому строению и требуемой для теплоизоляционных материалов средней плотности образцов. Проведен анализ влияния температуры на содержание в образцах свободного гидроксида натрия и выявлено его снижение с ростом температуры. На примере получения гранулированной пеностеклокерамики показана практическая значимость проведенных исследований.

Ключевые слова: пеностеклокерамика, диатомит, силикат натрия, коэффициент вспенивания ($K_{всп}$).

Синтез ячеистых силикатных материалов является актуальной научной проблемой. В последнее время наибольший интерес исследователей вызывает пеностеклокерамика — аналог пеностекла. Сегодня разработаны методы получения пеностеклокерамики в виде гранул [1–3] в связи с более простой практической реализацией по сравнению с блочной пеностеклокерамикой. В основе предлагаемых методов лежит низкотемпературный синтез стеклофазы, что дает следующие технологические преимущества:

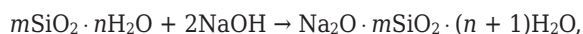
- в процессе не требуется стеклобой, объемы которого ограничены;
- используется широко распространенное минеральное сырье — опал-кristобалитовые породы (диатомиты, трепелы и опоки). Прогнозные ресурсы только Тюменской области насчитывают более 500 трлн м³ [4];
- отсутствует тонкое измельчение стеклобоя в порошок, которое является энергозатратным процессом.

Пеностеклокерамика обладает всеми преимуществами пеностекла. Уникальное сочетание свойств делает ее легкой, прочной, негорючей, химически-, водо- и биостойкой. Это универсальный неорганический теплоизолятор, сохраняющий размеры и форму в насыщенном водой состоянии благодаря закрытопористой структуре.

Гранулированная пеностеклокерамика имеет достаточно широкую сферу применения, например в качестве заполнителя в легких бе-

тонах, как насыпной утеплитель теплопроводностью 0,05–0,10 Вт/(м·К), а также наполнитель пластмасс и композиционных материалов, придающий прочность, легкость и ряд специальных свойств. Гранулы отличаются высокой температурой применения (вплоть до 500 °С), что позволяет использовать их для теплоизоляции высокотемпературного промышленного оборудования. Являясь экологически чистым и водостойким теплоизоляционным материалом, гранулированная пеностеклокерамика может найти значительную область применения при термостабилизации оснований инженерных сооружений на вечной мерзлоте.

Суть низкотемпературного синтеза стеклофазы состоит во взаимодействии аморфного SiO₂ с гидроксидом натрия. Первый представлен в опал-кristобалитовых породах мельчайшими панцирями диатомей (диатомиты) либо глобулами опала хемогенного происхождения (преимущественно опоки и трепелы). Реакция взаимодействия имеет следующий вид:



где m — силикатный модуль образующегося гидратированного силиката натрия. При нагревании вплоть до 900 °С система переходит в пиропластическое состояние, сопровождаемое постепенной дегидратацией силиката натрия, что приводит к вспениванию композиции. При этом входящие в состав опал-кristобалитовых пород труднорастворимые тонкодисперсные примеси кварца, глин, полевых шпатов и т. п. остаются в пористой структуре материала и могут существенно влиять на его свойства. В этой связи формирование структуры пеностеклокерамики является сложным физико-химическим процессом.



К. С. Иванов
E-mail: sillicium@bk.ru

Цель настоящей работы — изучение процесса термического вспенивания и общих закономерностей формирования структуры пено-стеклокерамики на основе диатомита, а также обоснование ее практического применения в виде гранулированного материала. Химический и фазовый составы диатомита исследовали с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра «Bruker S2 Ranger» и дифрактометра ДРОН-6, строение диатомита — с применением электронной микроскопии. Пробу диатомита высушивали до постоянной массы при 100 °С и измельчали в порошок до полного прохода через сито с размером ячейки 0,315 мм. Для определения содержания аморфного SiO₂ навеску порошка массой 25 г помещали в мерную колбу вместимостью 250 см³ и доливали до метки раствор NaOH концентрацией 2 М. Колбу погружали выше метки в водяную баню с температурой 98 °С и устанавливали на колбу обратный холодильник. Выщелачивание длилось 3 ч с момента погружения колбы, каждые 10 мин суспензию взбалтывали. После остывания суспензии и образования осадка из колбы отбирали 50 см³ растворной части и помещали в коническую колбу объемом 200 см³, в которую добавляли 50 см³ дистиллированной воды. Затем с помощью аналитического экспресс-метода [5] определяли концентрацию растворенного SiO₂.

Для изготовления образцов пеностекло-керамики применяли раствор NaOH концентрацией 40 %, который готовили из NaOH квалификации х. ч. и дистиллированной воды. Порошок диатомита затворяли щелочным раствором, перемешивание вели вручную в сферической чаше до получения однородного пресс-порошка формовочной влажности. С помощью пресс-формы изготавливали образцы в виде цилиндров диаметром 1 и высотой 2 см. Давление прессования 2 МПа. Образцы термооб-рабатывали в муфельной печи по режиму: нагрев со скоростью 10 °С/мин, изотермическая вы-держка 20 мин, остывание в отключенной печи до температуры окружающей среды (~0,7 °С/мин). Затем с помощью гидростатического взвешивания определяли объем предварительно взвешенных образцов и рассчитывали их среднюю плотность. Кратность вспенивания образцов характеризовалась коэффициентом вспенивания $K_{всп}$, который рассчитывали как отношение объема образца после термообра-ботки к его объему после изготовления в пресс-форме.

В зависимости от температуры термооб-работки в образцах определяли содержание свободного (растворимого) гидроксида натрия

(NaOH_{св}) после кипячения в воде, что также является характеристикой водостойкости. Для этого пять образцов из каждой серии измельча-ли в фарфоровой ступке до получения частиц размерами не более 5 мм. Затем зерна просе-ивали на ситах с размером ячеек 1,0 и 2,5 мм в течение 10 мин. Для анализа из зерновой пробы фракции 1,0–2,5 мм отбирали две наве-ски массой по 2 г каждая. Навески помещали в мерные колбы вместимостью 50 см³, до мет-ки доливали дистиллированную воду и измель-ченные навески распределялись по поверхно-сти основания колб. Одновременно проводили два контрольных испытания (без навески).

Все колбы без пробок погружали выше ме-ток (до половины горловины) в водяную баню с температурой 98 °С, через 5 мин колбы за-крывали пробками. Термообработку вели в те-чение 60 мин от момента погружения в баню. Затем колбы вынимали, открывали и после охлаждения в водяной бане до температуры помещения до метки доливали дистиллиро-ванную воду. Содержимое в колбах тщательно перемешивали и оставляли до осаждения на-вески. Из каждой колбы пипеткой отбирали по 25 м³ прозрачного раствора в конические колбы вместимостью 100 см³, в которые при-бавляли по 0,1 см³ раствора метилового крас-ного. Титрование вели 0,01 н. раствором HCl. Оба раствора и растворы контрольных испы-таний титровали одинаковым образом. По ре-зультатам двух параллельных титрований с учетом контрольных титрований растворов из колб без навесок рассчитывали среднее содер-жание NaOH, растворенного в известном объ-еме. Количество NaOH_{св} в образцах принимали равным содержанию растворенного NaOH (мг), приходящегося на 1 г зерновой пробы.

Пористое строение образцов изучали с по-мощью цифрового USB-микроскопа «Levenhuk DTX 90». Для этого образцы распиливали абра-зивным диском по камню перпендикулярно продольной оси и шлифовали. Макросъемку образцов вели цифровой фотокамерой «Sony Cyber-Shot DSC-W730».

Для обоснования практического примене-ния материала изготавливали партию грану-лированной пеностеклокерамики. Для этого 20 кг спрессованных вышеописанным спосо-бом образцов-цилиндров были высушены до постоянной массы при 100 °С. Затем была из-готовлена зерновая проба путем измельчения образцов-цилиндров в валковой дробилке с последующим отсеиванием частиц размера-ми менее 0,16 мм на соответствующем сите. Термообработку пробы вели во вращающейся лабораторной печи с наружным электрообо-

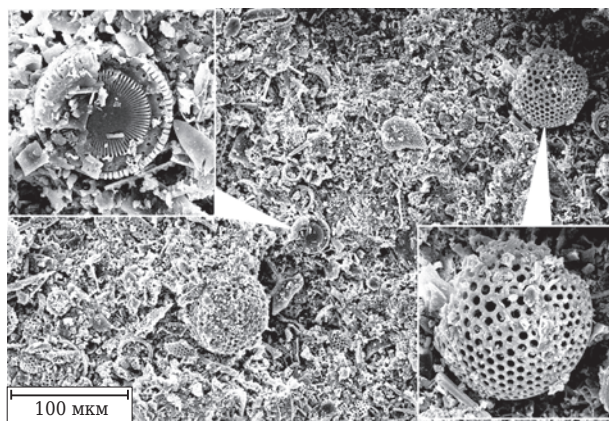


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок поверхности диатомита. $\times 250$

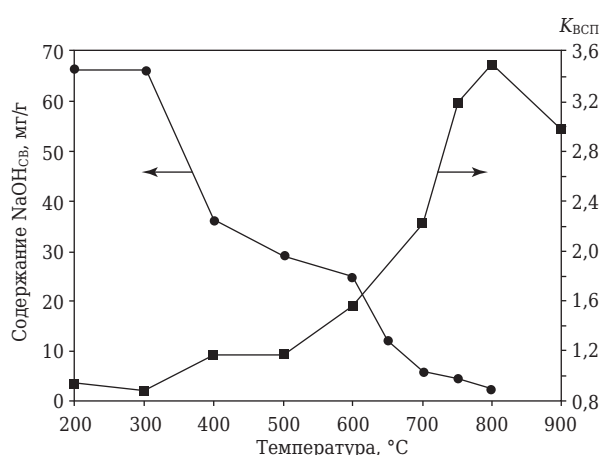


Рис. 2. Влияние температуры на содержание в образцах пеностеклокерамики NaOH_{св} и K_{всп}

гревом. В качестве разделяющей среды, препятствующей взаимному слипанию частиц пробы, применяли тонкомолотый известняк. Скорость нагрева в печи 100 °C/мин, выдержка при температуре вспенивания 6 мин, скорость остывания до температуры окружающей среды 60 °C/мин. Ускоренный процесс термообработки обуславливался техническими требованиями промышленных печных агрегатов. В дальнейшем известняк отсеивали через сито с размером ячейки 0,16 мм, после чего в соответствии с ГОСТ 9758 определяли предел прочности при сжатии и насыпную плотность гранулированного материала в зависимости от фракции. Прочность характеризовалась нагрузкой, отнесенной к площади стального цилиндра диаметром 150 и высотой 100 мм, при 20 %-ной деформации слоя гранул.

Теплопроводность слоя гранул в сухом и водонасыщенном состояниях определяли методом стационарного теплового потока по ГОСТ 7076. Водонасыщение предварительно взвешенных зерновых проб вели в течение 24 ч в

сетчатом контейнере, после чего контейнер вынимали и подвешивали для стока излишней воды в течение 10 мин. Пробу немедленно взвешивали для определения объемного водопоглощения и помещали в установку для определения теплопроводности.

Используемый в исследованиях диатомит имел следующий химический состав, %: SiO₂ 78,2, Al₂O₃ 6,8, Fe₂O₃ 4,8, CaO 0,8, MgO 0,7, TiO₂ 0,5, (Na₂O + K₂O) 0,8, SO₃ 0,4; потери при прокаливании 7,0 %. На рис. 1 показан электронно-микроскопический снимок поверхности образца диатомита. Видны обломки панцирей ископаемых водорослей — диатомей, состоящих из аморфного SiO₂. В составе диатомита идентифицируются опал (диффузное отражение в интервале 0,35–0,45 нм), кварц (0,426, 0,334, 0,182 нм), иллит (10,090, 5,132, 4,490, 2,580 нм), монтмориллонит (15,402, 14,500, 2,580 нм), каолинит (7,190 нм) и каркасный алюмосиликат альбит (4,190, 3,202 нм). Содержание аморфного кремнезема в диатомите после выщелачивания составило 39,7 %, что свидетельствует о возможности образования силикатов натрия. Исходя из этого, количество вводимого раствора NaOH при изготовлении образцов рассчитывали с учетом получения смеси с молярным соотношением аморфный SiO₂/Na₂O, равным 3.

На рис. 2 показано влияние температуры на K_{всп} образцов и на содержание свободного гидроксида натрия. При 200 и 300 °C K_{всп} < 1, что указывает на уменьшение объема образцов после термообработки в результате усадки. Наиболее интенсивное вспенивание происходит в интервале 600–800 °C: K_{всп} возрастает с 1,6 до 3,5. Дальнейшее повышение температуры до 900 °C приводит к снижению K_{всп} до 3,0 в результате коалесценции пор.

С повышением температуры содержание NaOH_{св} в образцах снижается (см. рис. 2). Вероятнее всего, это связано с необратимостью процесса дегидратации силиката натрия по мере повышения температуры и постепенным переходом катионов натрия в состав труднорастворимого стекла. Наиболее интенсивное изменение содержания NaOH_{св} происходит в интервалах 300–500 и 600–800 °C. Содержание NaOH_{св} в пеностекле, полученном по классической технологии при 800 °C, составило 3,8 мг/г, что в 1,6 раза выше, чем в пеностеклокерамике (2,4 мг/г). В этой связи можно предположить, что сопутствующие диатомиту минеральные примеси могут повышать водостойкость синтезируемого стекла, находясь в его структуре.

На рис. 3 показано изменение структуры образцов пеностеклокерамики. Каждому образцу

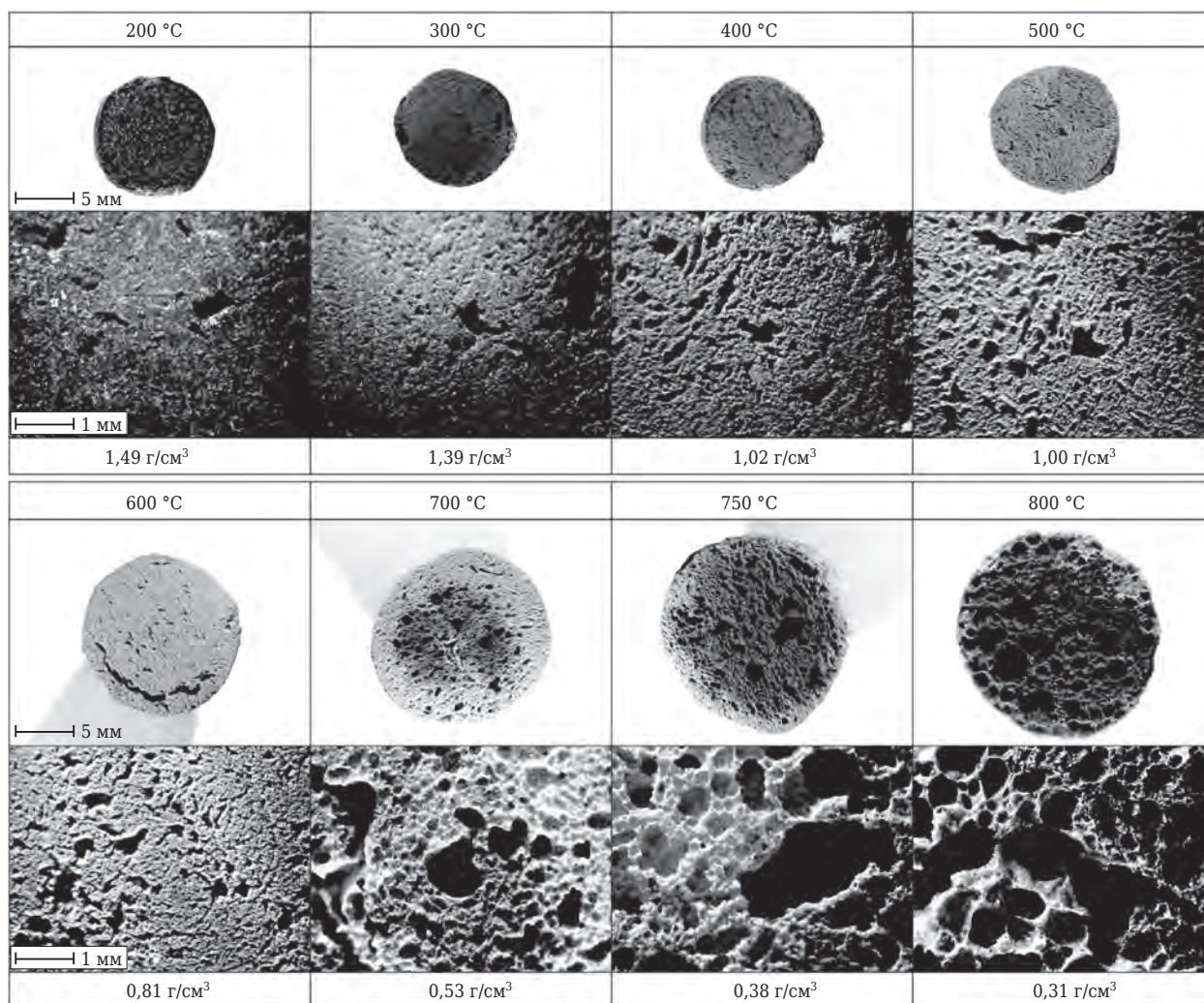


Рис. 3. Изменение структуры и средней плотности образцов пеностеклокерамики при температурном воздействии

с определенной температурой соответствует его общий вид в разрезе и увеличенный снимок разреза; под снимками указана средняя плотность. Поры образца при 800 °C имеют блеск, характерный для высокого содержания стеклофазы. Характерно также изменение цвета образцов от серо-зеленого при 200 °C до светло-кремового при 600 °C. С дальнейшим ростом температуры в образцах развивается зеленоватая окраска, местами переходящая в черную. Причиной этого может служить образование закиси железа в результате восстановления Fe_2O_3 . Оплавление наружной поверхности образца может препятствовать проникновению кислорода и способствовать созданию восстановительной среды за счет остатков органических соединений [6], содержащихся в диатомите. Об этом свидетельствует появление темной окраски в середине образца при 700 °C (см. рис. 3). Средняя плотность образцов снижается по мере повышения температуры. Наиболее интенсивно это происходит в интервале

600–800 °C (см. рис. 3), что характерно для $K_{\text{всп}}$ в том же интервале (см. рис. 2). В целом средняя плотность образцов снижается почти в 5 раз при нагреве от 200 до 800 °C.

Анализируя пористую структуру образцов, показанную на рис. 3, можно отметить следующее:

- поры на увеличенных снимках разрезов образцов в интервале 200–300 °C связаны скорее с заземлением воздуха при прессовании, а не с дегидратацией силиката натрия;
- начиная с 400 °C отчетливо видно формирование мелкопористой структуры;
- начиная с 700 °C размер пор достигает 1 мм, однако образцы имеют высокую для теплоизоляционного материала среднюю плотность — 0,53 г/см³;
- дальнейшее повышение температуры приводит к росту размеров пор до 2 мм и более. Наблюдаются также лопнувшие межпоровые перегородки, что ведет к дефектам строения, связанным с коалесценцией пены. Однако

Таблица 1. Гранулометрический состав пробы

Размер ячейки сита, мм	Остаток на сите, %, в пробе	
	исходной	после вспенивания
5	1,3	1,6
2,5	21,0	33,6
1,25	35,2	28,5
0,63	23,1	26,0
0,315	11,3	9,5
0,16	8,1	0,8



Рис. 4. Гранулированная пеностеклокерамика из диатомита

средняя плотность образцов продолжает снижаться вплоть до 0,31 г/см³ при 800 °С.

В качестве оптимальной была выбрана температура обжига, равная 750 °С. При этой температуре образцы содержат меньше дефектов пористой структуры (по сравнению с более высокими температурами) и имеют более низкую плотность по сравнению с температурой 700 °С. Таким образом, была отработана методика изготовления образцов и выбрана температура обжига. Далее предлагается рас-

смотреть получение гранулированной пеностеклокерамики, что вызывает широкий практический интерес. Способ грануляции наиболее прост в практической реализации в отличие от блочной пеностеклокерамики, где необходимы многометровые печи для обжига и длительно-го отжига изделий.

До и после вспенивания при 750 °С в зерновой пробе преобладают фракции 1,25–2,5 и 2,5–5,0 мм соответственно (табл. 1). Гранулы, фракционированные после термообработки, и их основные свойства показаны на рис. 4 и приведены в табл. 2 соответственно. Если предположить, что межзеренная пустотность всех трех исследуемых фракций одинакова, то уменьшение размера частиц приводит к возрастанию их средней плотности, а следовательно, и к увеличению насыпной плотности согласно табл. 2. Косвенно это подтверждается также и почти двукратным увеличением предела прочности при сжатии с уменьшением размера частиц, поскольку чем выше плотность частиц, тем выше их прочность. Объемное водопоглощение фракции 2,5–5,0 мм вдвое выше, чем у фракции 5–10 мм, из-за удержания большего количества воды за счет повышенной удельной поверхности частиц.

Теплопроводность фракций 2,5–5,0 и 5–10 мм почти одинакова, несмотря на более высокую суммарную пористость второй фракции, в которую входят межзеренные пустоты и поры самих гранул. Однако, по-видимому, увеличение размера межзеренных пустот приводит к повышению конвективной составляющей теплопроводности слоя фракции 5–10 мм, что и объясняет примерно равные значения теплопроводности. Влияние размера частиц на теплопроводность слоя более заметно на фракции 0,16–2,50 мм. Увеличение теплопроводности здесь можно объяснить возрастанием средней плотности самих частиц, при этом вклад конвективной составляющей теплопроводности (зависящей от размера межзеренных пустот) выражен менее. Согласно табл. 2 увеличение теплопроводности на каждый процент роста объемного водопоглощения фракциями

Таблица 2. Основные свойства гранул

Показатели	Фракция, мм		
	0,16–2,50	2,5–5,0	5–10
Насыпная плотность, кг/м ³	420	340	300
Предел прочности при сжатии, МПа	2,8	2,2	1,5
Теплопроводность в сухом состоянии, Вт/(м · К)	0,092	0,085	0,086
Объемное водопоглощение, %	–	6,5	3,2
Теплопроводность в водонасыщенном состоянии, Вт/(м · К)	–	0,205	0,159

2,5–5,0 и 5–10 мм составляет 0,018 и 0,023 Вт/(м·К) соответственно. Следовательно, при одинаковом водосодержании слой гранул фракции 2,5–5,0 мм будет иметь более низкую теплопроводность. Это необходимо учитывать при использовании материала во влажных условиях, например при теплоизоляции оснований инженерных сооружений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы изменения пористой структуры образцов пеностеклокерамики из диатомита и раствора NaOH с молярным соотношением аморфный SiO₂/Na₂O, равным 3. При этом соотношении оптимальная температура вспенивания составляет 750 °С, что обеспечивает $K_{всп} = 3,2$ и среднюю плотность образцов 0,38 г/см³. Более низкая температура приводит к повышенной средней плотности образцов (недостаточной для теплоизоляционных материалов), а более высокая — к нарушению пористого строения.

Повышение температуры приводит к связыванию NaOH в труднорастворимые соединения, что подтверждается снижением содержания в образцах свободного гидроксида натрия, т. е. повышением водостойкости образцов при кипячении в воде. Предположительно это объ-

ясняется постепенным переходом катионов натрия в состав синтезируемого стекла. Водостойкость образцов может также возрастать при переходе в состав стеклофазы сопутствующих диатомиту примесей.

Анализ зерновой пробы гранулированной пеностеклокерамики, полученной при оптимальной температуре вспенивания, показал практическую значимость сыпучего материала, что подтверждается следующим.

1. Теплопроводность различных фракций в сухом и водонасыщенном состояниях лежит в пределах 0,085–0,092 и 0,159–0,205 Вт/(м·К) соответственно, что позволяет применять материал также и во влажных условиях.

2. Материал обладает высоким пределом прочности при сжатии — 1,5–2,8 МПа при насыпной плотности 300–420 кг/м³. Для сравнения: традиционные пористые сыпучие материалы (например, керамзитовый гравий) при насыпной плотности 350 кг/м³ имеют предел прочности при сжатии 1,0–1,5 МПа.

* * *

Работа проведена при финансовой поддержке АНО «Губернская Академия», г. Тюмень, в рамках проекта «Новые материалы в условиях особенностей сырьевой базы и климатических факторов Тюменской области».

Библиографический список

1. Орлов, А. Д. Оптимизированная одностадийная технология гранулированного пеностекла на основе низкотемпературного синтеза стеклофазы / А. Д. Орлов // Строительные материалы. — 2015. — № 1. — С. 24–26.
2. Никитин, А. И. Теплоизоляционные материалы и изделия на основе трепелов Потанинского месторождения / А. И. Никитин, Г. И. Стороженко, Л. К. Казанцева, В. И. Верецагин // Строительные материалы. — 2014. — № 8. — С. 34–36.
3. Сеник, Н. А. Получение высокоэффективного теплоизоляционного материала на основе диатомита путем низкотемпературного вспенивания / Н. А. Сеник, А. В. Мешков, А. Л. Веницкий, Т. В. Вакалова, В. И. Верецагин // Техника и технология силикатов. — 2012. — Т. 19, № 4. — С. 6–12.
4. Нестеров, И. И. Западно-Сибирская провинция кремнисто-опаловых пород / И. И. Нестеров,

П. П. Генералов, Л. Л. Подсосова // Советская геология. — 1984. — № 3.

5. Соколов, В. Е. Экспресс-метод определения модуля раствора щелочного силиката / В. Е. Соколов // Стекло и керамика. — 1963. — № 9. — С. 11, 12.

6. Абдрахимов, В. З. Процессы горения при обжиге теплоизоляционного керамического материала на основе отходов горючих сланцев / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2013. — № 7. — С. 44–49.

Abdrakhimov, V. Z. Combustion during firing heat insulation ceramic material based on waste fuel shale / V. Z. Abdrakhimov, E. S. Abdrakhimova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 4. — P. 299–303. ■

Получено 09.07.15
© К. С. Иванов, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



TERMES' 2016 — международная конференция по высокотехнологичным материалам

29 мая – 3 июня 2016 г.

г. Грац, Австрия

www.tugraz.at/events/thermec-2016/home/