К. т. н. **К. С. Иванов**^{1,2,3} (🖂)

- ¹ ФГБУН «Институт криосферы Земли Тюменского научного центра СО РАН», г. Тюмень, Россия
- ² ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет», г. Тюмень, Россия
- ³ АНО «Губернская академия», г. Тюмень, Россия

УДК 666.266.6-127

МЕТОДЫ АКТИВАЦИИ ШИХТЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПЕНОСТЕКЛОКЕРАМИКИ

Представлены способы подготовки шихты при получении пеностеклокерамики путем обжига шихты из опал-кристобалитовой породы и гидроксида натрия при 850 °C. Исследованы основные свойства образцов материала в зависимости от предварительного воздействия на шихту гидротермальной обработки при атмосферном и повышенном давлении. Установлены взаимосвязь исследуемых методов с изменением силикатного модуля шихты и его влияние на снижение средней плотности материала, а также расход наиболее дорогостоящего компонента — гидроксида натрия.

Ключевые слова: пеностеклокерамика, опал-кристобалитовая порода, гидротермальная обработка, вспенивание, гидроксид натрия.

Пеностеклокерамика является неорганическим силикатным материалом ячеистого строения. Как и традиционное пеностекло, сочетающее хорошие теплоизоляционные свойства с негорючестью и сравнительно высокой механической прочностью, пеностеклокерамика применяется для теплоизоляции различного оборудования с рабочей температурой до 500 °С либо в инженерных объектах, например в конструкциях автодорог для защиты грунтов от промерзания и морозного пучения в зимний период [1]. Основой пеностеклокерамики могут являться опалкристобалитовые породы (диатомит, трепел и опока), широко распространенные по всей территории России и имеющие выходы на поверхность.

Известно, что высокое содержание в опалкристобалитовых породах аморфного кремнезема предопределяет возможность его растворения в щелочах с получением жидких стекол по мокрому способу [2]. Однако высокое содержание сопутствующих примесей в виде глинистых минералов, кварца и органики приводит к образованию в жидких стеклах нерастворимого остатка и окраске продукта в темно-бурый цвет. Тем не менее нерастворимый остаток в жидких стеклах может играть структурообразующую роль при получении, например, материалов щелочной активации [3], а также пеностеклокерамики [4, 5]. В последнем случае гидратиро-

> ⊠ К. С. Иванов E-mail: sillicium@bk.ru

ванные силикаты натрия (или калия) являются вспенивающим реагентом при нагревании и дегидратируются вплоть до 900 °С, что приводит к созданию силикатной «пены» в виде пеностеклокерамики, содержащей как стекловидную фазу, так и вносимую с нерастворимым остатком кристаллическую. Образование ячеистой структуры сопровождается удалением молекулярной и силанольной воды с последующей поликонденсацией кремнекислородных анионов. Дальнейшее нагревание приводит к образованию структур, близких к соответствующим стеклам, полученным из расплава [6].

Существенным недостатком пеностеклокерамики, сдерживающим ее промышленное производство, является необходимость применения в качестве исходного компонента дорогостоящего гидроксида натрия. Поэтому снижение его содержания с учетом сохранения функциональных свойств пеностеклокерамики является актуальной задачей. Цель настоящей работы — исследование влияния методов активизации шихты из опал-кристобалитовой породы на снижение средней плотности пеностеклокерамики при одинаковом соотношении компонентов, за счет чего снижается расход гидроксида натрия. Одним из таких методов является гидротермальное выщелачивание шихты до ее вспенивания, активизирующее процесс растворения аморфных фаз кремнезема опалкристобалитовой породы (как и в традиционной технологии получения жидкого стекла [2]). В качестве опал-кристобалитовой породы при получении пеностеклокерамики использовали диатомит Ирбитского месторождения следующего химического состава, мас. %: SiO₂ 77,6, CaO 0,4, Al₂O₃ 7,3, MgO 0,9, Fe₂O₃ 4,4, TiO₂ 0,6, K₂O 0,8, Na₂O 0,4, SO₃ 0,7; Δm_{прк} 6,9. Диатомит высушивали до постоянной массы при 100 °С и измельчали до полного прохода через сито с размером ячейки 0,16 мм. Структуру материала исследовали с применением сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) серии JSM-6510A (JEOL, Япония), фазовый состав — с применением дифрактометра ДРОН-6 (длина волны 0,179 нм, Cu K_α-излучение, Fe-фильтр).

Микроструктура диатомита свидетельствует о преимущественном содержании обломков панцирей диатомей — ископаемых водорослей размерами в несколько десятков микрон (рис. 1). О высоком содержании в диатомите аморфной фазы в виде опала свидетельствует дисперсный рефлекс на дифрактограмме в диапазоне 20 = = 18÷26 град (рис. 2). Идентификацию кристаллических фаз диатомита проводили с применением базы данных American Mineralogist Crystal Structure Database. На дифрактограмме (см. рис. 2) отмечается кварц (при 20 20,87, 26,65, 36,56, 39,49, 40,41 и 50,17 град), монтмориллонит (при 20 19,60 и 34,67 град) и иллит, имеющий схожие с монтмориллонитом отражения. Идентифицированные фазы находятся в соответствии с химическим составом диатомита. Концентрация SiO₂ в жидком стекле, полученном из исследуемого диатомита по мокрому способу, свидетельствует о содержании в диатомите 44,6 % аморфного



Рис. 1. СЭМ-изображение диатомита. ×1000



Рис. 2. Дифрактограмма диатомита: *Q* — кварц; *M* — монтмориллонит; *I* — иллит

кремнезема; остальные 55,4 % приходятся на нерастворимый остаток и органические примеси.

Шихту из опал-кристобалитовой породы и раствора NaOH концентрацией 40 мас. % готовили предварительным смешиванием вручную в стальной сферической чаше до получения пресс-порошка формовочной влажности. По экономическим соображениям массовое соотношение диатомита и NaOH (в пересчете на сухое вещество) принимали равным 8. Силикатный модуль шихты (равный молярному соотношению между установленным содержанием в диатомите аморфной фазы SiO₂ и Na₂O) при этом составлял 4,7 (силикатный модуль традиционных жидких стекол от 3 до 4).

В дальнейшем пресс-порошок подвергали экструзии с помощью гранулирующего шнекового пресса (экструдера). В результате этого происходят смешивание компонентов шихты и формирование гранул заданных размеров. Характеристики лабораторного экструдера: диаметр шнека 80 мм, шаг витков шнека 80 мм, число оборотов шнека 45 мин⁻¹, номинальный крутящий момент привода 490 Н·м, диаметр отверстий в гранулирующей решетке 5 мм; длина гранул ограничивалась 5 мм. Таким образом, из шихты были сформированы сырцовые гранулы диаметром и длиной 5 мм со средней плотностью 1,65 г/см³.

В ходе эксперимента шихту в виде сырцовых гранул подвергали следующим видам активации: 1 — гидротермальной обработке в среде насыщенного водяного пара при 90 °С в течение 1 ч; 2 автоклавной обработке под давлением водяного пара 1,5 МПа в течение 1 ч. В первом и втором случае шихта имела маркировку MG и MA соответственно, шихта без активирующего воздействия — M0. После обработки материал высушивали при 80 °C и измельчали в дробилке с отбором фракции 1-2,5 мм для последующего обжига. Сырцовые гранулы обжигали в формах из жаростойкой стали, в которых происходило вспенивание и спекание с получением готового материала. Формы с материалом помещали в муфельную печь, предварительно разогретую до температуры обжига, и выдерживали при заданной температуре в течение 20 мин. Формы охлаждали вместе с печью, после чего из материала выпиливали образцы в виде кубов с ребром 30 мм.

Степень влияния способа активации шихты оценивали в основном по изменению средней плотности образцов, поскольку от этого показателя зависит расход NaOH на единицу объема материала. Кроме того, плотность теплоизоляционного материала в основном определяет значение его основной характеристики — теплопроводности. На образцах определяли предел прочности при сжатии; ячеистую структуру исследовали с помощью СЭМ.

В зависимости от способа активации шихты определяли ее силикатный модуль. При равном

содержании Na₂O в смесях он характеризует количество SiO₂ в растворенном состоянии, что может влиять на вспенивание смесей. Значение силикатного модуля определяли с помощью известного аналитического экспресс-метода [7]. Навеску шихты, высушенную до постоянной массы, измельчали до полного прохода через сито с размером ячейки 0,1 мм. Затем навеску кипятили в воде (в пикнометре на водяной бане) при 98 °C в течение 1 ч. Полученный раствор анализировали на содержание Na₂O и SiO₂, как и в традиционных жидких стеклах.

СЭМ-изображение гранулированной шихты МО после сушки показано на рис. 3. Отсутствие следов обломков панцирей диатомовых водорослей указывает на их растворение под действием раствора NaOH. Для определения оптимальной температуры обжига шихты при заданном соотношении компонентов первоначально исследовали изменения пористой структуры и средней плотности образцов. Процесс разрыхления шихты и начало ее поризации наблюдаются при 300 °C (рис. 4, а). Пористое строение материала при 400 и 500 °С (рис. 4, б и в) представляет собой неупорядоченную и неоднородную картину, незначительно отличающуюся от наблюдающейся при 300 °С. Некоторый порядок пористой структуры просматривается при 600 °С (рис. 4, г). Видно зарождение новых пор в перегородках, уже возникших, что указывает на непрерывный процесс поризации начиная от 300 °С (см. рис. 4, а). Отдельные замкнутые поры округлой формы можно различить начиная от 700 °С (рис. 4, ∂), однако в целом структура материала еще разнородна и не упорядочена. В дальнейшем пористую структуру материала при 800 °C (рис. 4, е) исследовали при 50-кратном увеличении в связи с образованием пор порядка



Рис. 3. СЭМ-изображение шихты. ×1000

0,5 мм. Хорошо различимы отдельные преимущественно замкнутые поры сферической формы с остеклованной поверхностью.

Повышение температуры обжига до 850 °С приводит к возрастанию средней плотности образцов за счет усадки и уплотнения пены. Минимальное значение средней плотности соответствует температуре 800 °С, поэтому эту температуру обжига следует считать оптимальной. Увеличение выдержки при 800 °С более 20 мин нецелесообразно из-за незначительного снижения средней плотности образцов, сокращение выдержки (<20 мин) приводит к увеличению средней плотности материала вследствие незавершенности процесса поризации шихты. Поэтому оптимальная выдержка образцов при температуре обжига составляет 20 мин.

Результаты влияния активации шихты на среднюю плотность образцов показаны на рис. 5. В ряду M0 – MG – MA увеличивается интенсивность воздействия на шихту перед обжигом в виде



Рис. 4. Изменение структуры материала в зависимости от температуры обжига: *a* — 300 °C (×500); *b* — 400 °C (×500); *в* — 500 °C (×500); *c* — 600 °C (×500); *д* — 700 °C (×500); *e* — 800 °C (×50)



Рис. 5. Влияние активации шихты на ее силикатный модуль и среднюю плотность образцов

возрастания температуры и давления водяного пара, а средняя плотность образцов снижается и составляет 0,52, 0,43 и 0,38 г/см³ соответственно. Видно, что активация шихты приводит к снижению средней плотности материалов из шихт MG и MA в сравнении с M0 в 1,21 и 1,37 раза. На правой вертикальной оси диаграммы (см. рис. 5) представлена взаимосвязь между видом активации и значением силикатного модуля шихты. В ряду M0 — MG — MA увеличивается силикатный модуль от 3,6 до 4,5 и 5,3. Для шихты MA силикатный модуль выше, чем расчетный (5,3 против 4,7), что указывает на полное растворение аморфного SiO₂ и частичное растворение кристаллического SiO₂, входящего в состав диатомита.

Таким образом, наиболее вероятная причина снижения средней плотности образцов из шихты МС и МА — более высокое содержание растворенного в смеси SiO₂. Высокомодульные гидратированные щелочные силикаты содержат большее количество химически связанной воды, что обеспечивает дополнительное количество порообразователя при обжиге. Кроме того, ввиду существования известных способов гидротермального синтеза искусственных цеолитов из глин и щелочей [8] вполне вероятно их образование также и в рассматриваемой системе. Искусственные цеолиты могут являться источником порообразователя, постепенно дегидратироваться при нагревании и снижать среднюю плотность материала. Однако пока это остается теоретическим предположением.

Предел прочности при сжатии образцов закономерно снижается по мере уменьшения их средней плотности; в ряду M0 – MG – MA он составляет 5,8, 4,3 и 2,3 МПа соответственно. Таким образом, вспенивание шихты без активации создает предпосылки к получению пеностеклокерамики с более высокой прочностью. Активация шихты путем ее автоклавной обработки позволяет получить образцы с пониженными средней плотностью и прочностью, однако в этом случае материал имеет низкую теплопроводность, а следовательно, имеет более выраженные теплоизоляционные свойства. Промежуточные свойства имеют образцы, полученные из шихты с гидротермальной обработкой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследование рассмотренных способов активации шихты показало, что наибольшее влияние на свойства пеностеклокерамики оказывает автоклавная обработка шихты и в меньшей степени — гидротермальная при атмосферном давлении. В первом и втором случае средняя плотность образцов уменьшается в 1,37 и 1,21 раза соответственно, что дает пропорциональный экономический эффект из-за снижения расхода NaOH.

2. Существенные изменения средней плотности образцов после вспенивания в зависимости от активации шихты объясняются изменением силикатного модуля шихты, который возрастает от 3,6 до 5,3 по мере увеличения интенсивности активации. Влияние силикатного модуля на рост вспенивания образцов может объясняться как увеличением содержания химически связанной воды в высокомодульных гидратированных силикатах, так и формированием в шихте искусственных цеолитов.

3. В результате оказываемого на шихту воздействия существуют предпосылки получения как высокопрочной пеностеклокерамики, так и теплоизоляционного материала с низкой теплопроводностью для применения в высокотемпературном промышленном оборудовании.

Библиографический список

1. **Иванов, К. С.** Исследование воздействия слоя гранулированной пеностеклокерамики на температурный режим промерзающего грунта / К. С. Иванов, *Е. А. Коротков* // Основания, фундаменты и механика грунтов. — 2017. — № 5. — С. 32-37.

2. **Григорьев, П. Н.** Растворимое стекло / П. Н. Григорьев, М. А. Матвеев. — М. : Стройиздат, 1956. — 414 с.

3. **Ivanov, K. S.** Effect of sodium silicate slurries on the properties of alkali-activated materials / K. S. Ivanov, E. A. Korotkov // Inorganic Materials. — 2017. — Vol. 53, № 9. — P. 973–979.

4. *Kazantseva L. K.* Chemical processes during energysaving preparation of lightweight ceramics / *L. K. Kazantseva, S. V. Rashchenko //* J. Am. Ceram. Soc. — 2014. — Vol. 97, № 6. — P. 1743–1749.

5. **Орлов, А. Д.** Оптимизированная одностадийная технология гранулированного пеностекла на основе низкотемпературного синтеза стеклофазы / А. Д. Орлов // Строительные материалы. — 2015. — № 1. — С. 24–27.

6. *Hans, R.* Structural evolution of sodium silicate solutions dried to amorphous solids / *R. Hans, B. Dorit, T. Jörg // J. Non-Crystalline Solids.* — 2001. — Vol. 293/295. — P. 752–757.

7. **Sokolovich, V. E.** Rapid method of determining the modulus of sodium silicate solution / V. E. Sokolovich // Glass Ceram. — 1975. — Vol. 32. — P. 707, 708.

8. *Breck, D. W.* Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use / *D. W. Breck.* — Wiley : New York, 1973. — 771 p. ■

Получено 16.01.18 © К. С. Иванов, 2018 г.