
ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ ПОДГОТОВКИ СИЛИКАТ-НАТРИЕВОЙ СМЕСИ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЕНОСТЕКЛОКЕРАМИКИ

© 2019 г. К. С. Иванов*

*Институт криосферы Земли Тюменского научного центра СО РАН,
ул. Малыгина, 86, а/я 1230, Тюмень, 625000 Россия*

**e-mail: sillicium@bk.ru*

Поступила в редакцию 28.12.2017 г.

После доработки 14.09.2018 г.

Принята к публикации 08.10.2018 г.

Рассмотрено получение пеностеклокерамики на основе иатомита и гидроксида натрия. Исследованы свойства материала в зависимости от способов воздействия на смесь компонентов перед обжигом. От скорости нагревания образцов до температуры обжига. Применение автоклавной обработки смеси приводит к снижению средней плотности материала в 1.7 раз. Установлена закономерность изменения силикатного модуля смеси в зависимости от вида оказываемого на нее воздействия. Получены образцы пеностеклокерамики со средней плотностью 0.45–0.75 г/см³ и прочностью при сжатии 3.4–15.1 МПа.

Ключевые слова: пеностеклокерамика, диатомит, силикат натрия, жидкое стекло

DOI: 10.1134/S0132665119010049

ВВЕДЕНИЕ

Высокое содержание в опал-кristобалитовых породах аморфного кремнезема предопределяет возможность его растворения в щелочах с образованием гидратированных щелочных силикатов. Известный, т.н. мокрый способ, получением жидких стекол из опал-кristобалитовых пород, несмотря на всю простоту, имеет недостаток, связанный с окраской продукта в темно-бурый цвет и необходимостью отделения нерастворимого остатка, который образуется ввиду высокого содержания сопутствующих примесей в виде глинистых минералов, кварца, органики и т.п. [1, 2]. Существуют направления прямого применения жидких стекол с нерастворимым остатком (минуя стадию его отделения) в случаях, где нерастворимый остаток может играть структурообразующую роль, например, при получении материалов щелочной активации [3], либо щелочно-силикатных вяжущих композиций [4, 5].

Альтернативным направлением прямого применения силикат-натриевых композиций на основе опал-кristобалитовых пород и щелочей, является синтез пеностеклокерамики – неорганического силикатного материала ячеистого строения [6, 7]. Синтез материала сопровождается термическим вспениванием, который характерен при нагревании жидких стекол и используемый в получении утеплителей горячего вспенивания [8]. Образование ячеистых материалов сопровождается удалением из гидратированных силикатов молекулярной и силанольной воды с последующей поликонденсацией кремнекислородных анионов. Дальнейшее нагревание приводит к образованию структур, близких к стеклам, полученным из расплава [9].

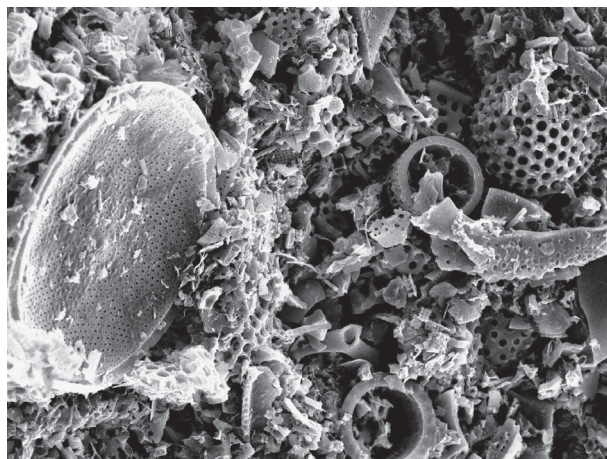


Рис. 1. Диатомит Ирбитского месторождения, увеличение $\times 1000$.

Гранулированную пеностеклокерамику можно использовать в конструкциях автодорог с целью защиты грунтов от промерзания и морозного пучения в зимний период [10].

Пеностеклокерамика является аналогом пеностекла, которое сочетает в себе высокие теплоизоляционные свойства наряду с негорючестью и сравнительно высокой механической прочностью, что делает пеностекло одним из прогрессивных неорганических теплоизоляционных материалов [6, 7]. Существенным недостатком пеностеклокерамики, является необходимость применения дорогостоящего гидроксида натрия. Снижение его содержания, с учетом сохранения функциональных свойств пеностеклокерамики, является актуальной научно-технической проблемой. Решением этой проблемы может быть активизация растворения аморфных форм SiO_2 в сырьевой смеси.

Цель работы – исследование влияния способов активизации сырьевой смеси на структуру и свойства пеностеклокерамики. В задачи работы входило исследование следующих способов: механическое воздействие на стадии перемешивания компонентов; гидротермальное выщелачивание смеси до ее вспенивания, активизирующее процесс растворения аморфных фаз кремнезема опал-кристобалитовой породы (что традиционно используется в технологии получения жидкого стекла [1]).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В исследованиях использовался диатомит Ирбитского месторождения Свердловской области следующего химического состава, в мас. %: 77.6SiO_2 ; 0.4CaO ; 0.9MgO ; $7.3\text{Al}_2\text{O}_3$; $4.4\text{Fe}_2\text{O}_3$; 0.6TiO_2 ; $0.4\text{Na}_2\text{O}$; $0.8\text{K}_2\text{O}$; 0.7SO_3 . Потери при прокаливании достигали 6.9%. Диатомит высушивался до постоянной массы при 100°C и измельчался в порошок до полного прохода через сито с размером ячейки 0.16 мм.

Материалы исследовали с применением сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6510A (Япония). Фазовый состав определяли с помощью дифрактометра ДРОН-6 (Россия), длина волны 0.179 нм, CuK_α -излучение, Fe-фильтр.

Сканирующая электронная микроскопия свидетельствует о том, что диатомит сложен в основном из обломков панцирей диатомей – ископаемых водорослей, состоящих из аморфного кремнезема (рис. 1). Рентгенофазовый анализ показал, что образец содержит опал, β -кварц и глинистые минералы. Определение концентрации SiO_2 в жидком стекле, полученном из диатомита по мокрому способу, свидетельствует о со-

держании в диатомите 44.6% аморфного кремнезема. Оставшиеся 55.4% от массы диатомита приходятся на нерастворимый остаток и органические примеси.

При получении пеностеклокерамики могут применяться два вида совмещения измельченной опал-кristобалитовой породы с раствором NaOH. Первый состоит в приготовлении суспензии в реакторе с мешалкой и ее последующей сушкой в распылительной сушилке. Затем полученный полуфабрикат в виде зерен измельчается и вспенивается при 800–900°C с получением готовых изделий (гранул, плит, блоков и т.п.).

Второй способ состоит в экструзии пресс-порошка, приготовленного из опал-кristобалитовой породы и раствора NaOH с помощью гранулирующего шнекового пресса (экструдера). В результате формируются гранулы заданных размеров, которые в дальнейшем подвергаются обжигу отдельно, с получением гранулированной пеностеклокерамики, либо в специальных формах, с получением блоков, скорлуп и т.п. Этот способ имеет некоторые преимущества: происходит смешивание компонентов и грануляция смеси, не требуется испарение большого количества влаги при сушке смеси для получения полуфабриката, существует возможность оказания дополнительно механического воздействия на смесь шнеком.

В данном исследовании смеси готовили вторым способом. Пресс-порошок готовили вручную в стальной сферической чаше, с использованием раствора NaOH с концентрацией 40 мас. %. При смешивании учитывали массовое соотношение между диатомитом и сухим NaOH, принятое равным 9.1. Теоретически, это дает молярное соотношение между аморфным кремнеземом диатомита и щелочью (в пересчете на Na₂O), равное 5. У традиционных жидких стекол последнее соотношение (т.н. силикатный модуль) составляет 3–4.

Используемый в исследованиях лабораторный экструдер имел следующие характеристики: 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. Получали гранулы диаметром и длиной 5 мм, средняя плотность гранул была 1.65 г/см³ при их весовой влажности 17% (при температуре сушки 100°C).

Смесь подвергали трем видам воздействия: – механическому, путем возврата гранулированной смеси в экструдер и ее многократной грануляции (*М0*); гидротермальной обработке гранулированной смеси в среде насыщенного водяного пара при 90°C, в течение часа (*МГ*); автоклавной обработке гранулированной смеси при давлении водяного пара 1.5 МПа, в течение ч (*МА*).

В дальнейшем гранулы высушивали при 80°C и измельчали с отбором фракции 1–2.5 мм для последующего обжига. Измельченную смесь засыпали в формы из жаростойкой стали и подвергали обжигу в муфельной печи. Охлаждение форм происходило вместе с печью. Из полученного материала выпиливали образцы в виде кубов с длиной ребра 30 мм. Среднюю плотность материала определяли как отношение массы образца к его объему с погрешностью ±0.01 г/см³.

Степень влияния трех указанных способов воздействия на смесь оценивали в основном по изменению средней плотности образцов, т.к. от этого показателя напрямую зависит расход NaOH на единицу объема материала. Плотность теплоизоляционного материала в основном определяет значение его основной характеристики – коэффициента теплопроводности. Определяли прочность при сжатии, ячеистую структуру образцов исследовали с помощью цифрового микроскопа Levenhuk DTX 90.

В зависимости от способа воздействия, у смесей определялся силикатный модуль определяли в зависимости от способа воздействия (*m*). При равном содержании Na₂O в смесях, он характеризует количество SiO₂ в растворенном состоянии, что может оказывать влияние на вспенивание смесей. Значение *m* определяли с помощью известного аналитического экспресс-метода [11]. Навеску смеси, высушенную до постоянной

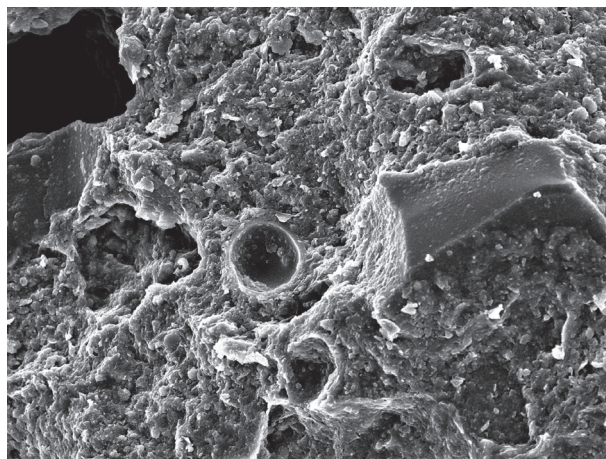


Рис. 2. Экструдированная и высушенная смесь (скол), увеличение $\times 1000$.

массы, измельчали до размеров 0.1 мм. Навеску подвергли кипячению в воде (в пикнометре на водяной бане) при температуре 98°C в течение часа. Полученный раствор анализировали на содержание Na_2O и SiO_2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние механического воздействия на смесь анализировали, путем ее многократной грануляции в экструдере. Оптимальной является вторичная грануляция. Больше число грануляций не приводит к увеличению плотности гранул и изменению силикатного модуля смеси. После четвертой–пятой грануляции происходит резкое отверждение смеси в экструдере (вплоть до образования камнеподобной массы) в результате нагревания до $80\text{--}90^{\circ}\text{C}$.

Дальнейшие эксперименты проводили с применением смеси, подвергнутой второй грануляции. На рис. 2 представлено изображение скола просушенной гранулы. Следы обломков панцирей диатомовых водорослей отсутствуют, что говорит об их растворении под воздействием раствора NaOH .

Исследование воздействия обжига позволило установить взаимосвязь между скоростью нагревания смесей и структурой образцов материала. Быстрое нагревание смесей, помещенных в предварительно прогретую до температуры обжига муфельную печь, приводит к формированию крупных пор неправильной формы, размером 2–3 мм. Плавное нагревание со скоростью $30^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, приводит к формированию упорядоченной структуры с порами более правильной формы, размером ~ 0.5 мм. Средняя плотность образцов в первом случае в 1.4 раза ниже, чем во втором. В первом случае возможно создание пеностеклокерамики с более выраженными теплоизоляционными свойствами, во втором – с прочностными свойствами. Пористая структура образцов после обжига при 850°C , в зависимости от скорости нагревания, представлена на рис. 3, а, б. Поверхность пеностеклокерамики обладает характерным стеклянным блеском.

При быстром нагревании происходит оплавление поверхности смеси, что препятствует выходу порообразователя (водяного пара). Избыток порообразователя приводит к коалесценции и укрупнению пор, что заметно на рис. 3, а. В случае плавного нагревания, часть порообразователя выходит из смеси до ее перехода в пиропластиче-

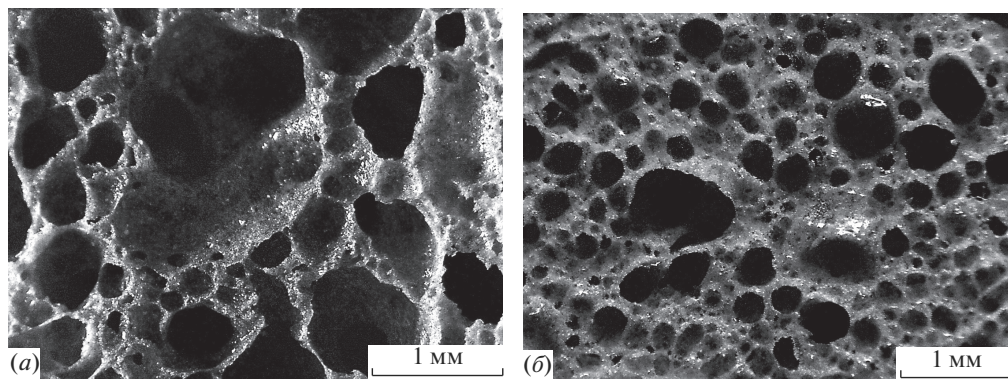


Рис. 3. Пористая структура пеностеклокерамики при температуре обжига 850°C: плавный нагрев (а); быстрый нагрев (б).

ское состояние. В результате образцы имеют более высокую среднюю плотность и меньший размер пор (рис. 3, б).

С целью определения оптимальной температуры обжига образцов, исследовали эволюцию структуры и изменение средней плотности при плавном повышении температуры и выдержке при заданной температуре в течение 20 мин.

Начиная с температуры 350°C (рис. 4, б), в отличие от 250°C (рис. 4, а), наблюдается разрыхление смеси и начало ее поризации.

При 650°C (рис. 4, д) можно видеть зарождение новых пор в перегородках уже возникших, что говорит о непрерывном процессе поризации, начиная с 350°C (рис. 4, б). Отдельные замкнутые поры округлой формы можно различить начиная с 750°C (рис. 4, е). Дальнейшее изучение пористой структуры материала при 850°C (рис. 3, б) проводили с помощью оптического микроскопа, в связи с образованием пор порядка 0.5 мм. Хорошо различимы отдельные, преимущественно замкнутые поры сферической формы с остеклованной поверхностью.

Увеличение температуры обжига до 900°C, приводит к возрастанию средней плотности образцов за счет усадки и уплотнения пены. Минимальное значение средней плотности соответствует температуре 850°C, в связи с чем, данную температуру обжига следует считать оптимальной. Сокращение времени выдержки приводит к увеличению средней плотности материала вследствие незавершенности процесса поризации смеси. Время выдержки образцов – 20 мин является оптимальным.

Результаты влияния вида обработки смеси на среднюю плотность образцов представлены на рис. 5 в виде диаграммы. В ряду *М0–МГ–МА* (горизонтальная ось диаграммы) наблюдается увеличение интенсивности воздействия на смесь перед обжигом в виде возрастания температуры и давления водяного пара. Средняя плотность образцов в указанном ряду снижается и составляет: 0.55, 0.47 и 0.45 г/см³ при быстром нагреве (кривая 1, рис. 5) и, соответственно, 0.75, 0.65 и 0.52 г/см³ (кривая 2, рис. 5) при плавном нагреве. В первом случае средняя плотность образцов *МГ* и *МА* в сравнении с *М0*, ниже в 1.17 и 1.22 раза соответственно. Во втором случае (плавный нагрев), снижение составляет 1.15 и 1.44 раза соответственно. Разница в средней плотности образцов *МА* с быстрым нагревом до температуры обжига, в сравнении с *М0* при плавном нагреве, достигает почти 1.7 раза (крайняя правая точка на кривой 1 и крайняя левая точка на кривой 2 соответственно, рис. 5). Значения средней плотности образцов в зависимости от вида воздействия на смесь представлены в табл. 1. Было установлено,

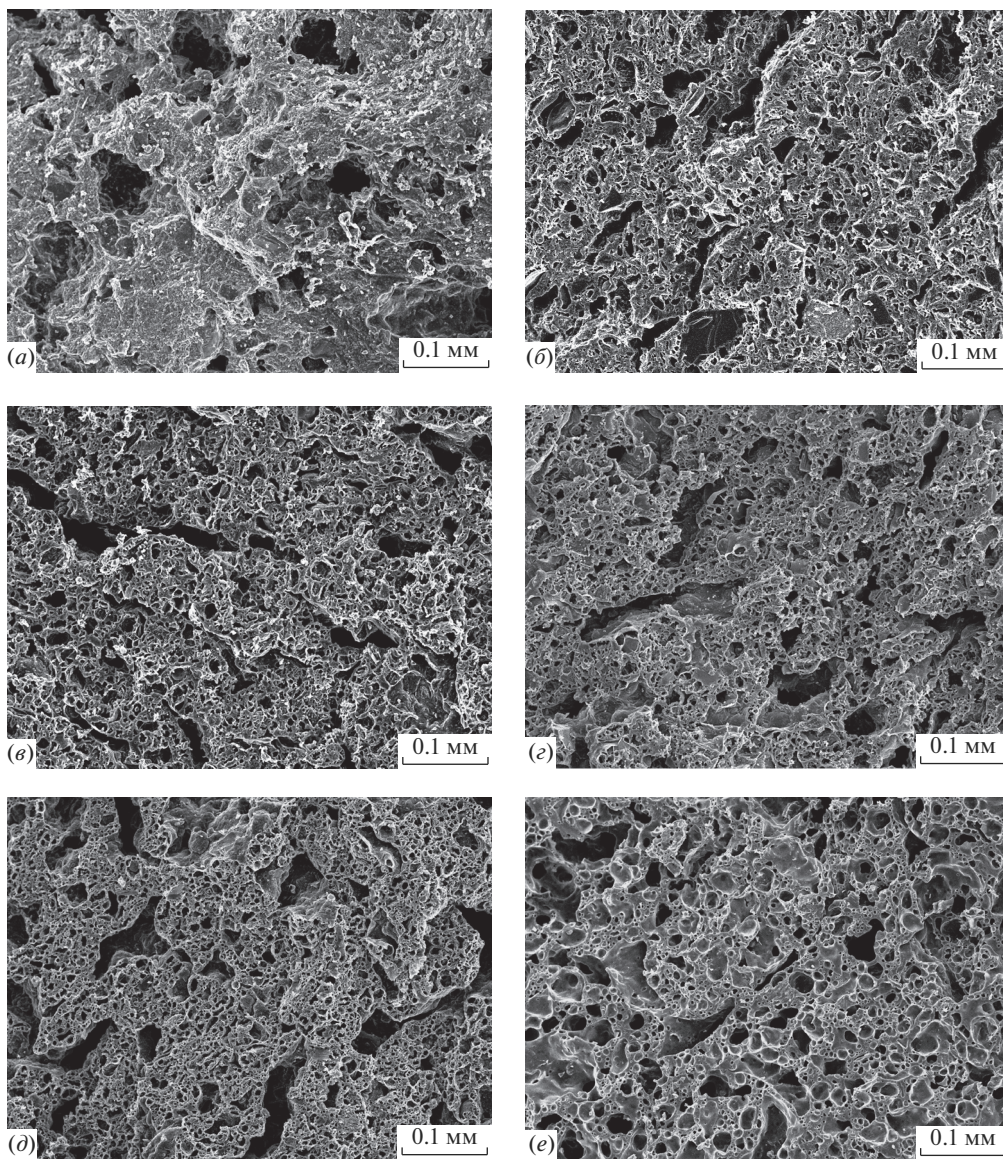


Рис. 4. Воздействие температуры на эволюцию пористой структуры, °С: 250 (а), 350 (б), 450 (в), 550 (г), 650 (д), 750 (е).

что величина открытой пористости, о которой можно судить по водопоглощению образцов, несущественно зависит от вида воздействия на исходную смесь, т.к. объемное водопоглощение всех образцов лежало в пределах 5–7%.

На правой вертикальной оси диаграммы (рис. 5) представлена взаимосвязь между видом обработки смеси и значением m смеси. В ряду $M0-MG-MA$ происходит увеличение значения m с 3.6 до 4.5 и 5.3 (кривая 3, рис. 5). В случае MA , значение m превышает расчетное, что говорит о полном растворении аморфного и частичном растворе-

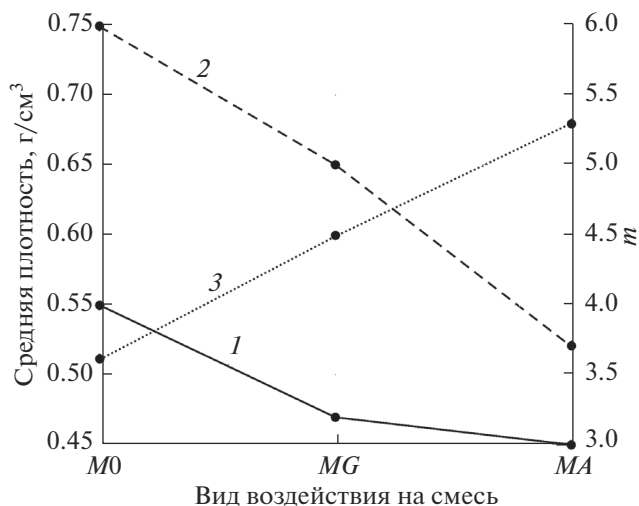


Рис. 5. Изменение средней плотности и силикатного модуля смеси: 1 – быстрый нагрев; 2 – плавный нагрев; 3 – значение *m* для смеси.

нии кристаллического SiO_2 (который входит в состав диатомита в виде кварца) при повышенном давлении.

Наиболее вероятной причиной снижения средней плотности в случаях *МГ* и *МА*, является более высокое содержание растворенного в смеси SiO_2 . Высокомодульные гидратированные щелочные силикаты содержат в составе большее количество химически связанной воды, что дает дополнительное количество порообразователя при обжиге.

На рис. 6 представлены графики, характеризующие влияние средней плотности образцов на прочность при сжатии в зависимости от скорости нагревания образцов. В ряду *МА–МГ–МО* наблюдается увеличение прочности при сжатии с ростом средней плотности образцов: с 3.4 до 6.2 МПа для быстрого с 7.4 до 15.1 для плавного нагревания.

Между кривыми 1 и 2 существует разрыв (рис. 6). Прочность при сжатии образцов *МА* с быстрым нагреванием (крайняя левая точка на кривой 2, рис. 6) выше по сравнению с образцами *МО* с быстрым нагреванием (крайняя правая точка на кривой 1, рис. 6): 7.4 и 6.2 Мпа соответственно. Средняя плотность составляет 0.53 и 0.55 г/см³. Это свиде-

Таблица 1. Влияние вида воздействия на среднюю плотность образцов

№ пп	Вид воздействия, согласно маркировке исходных смесей	Средняя плотность образцов, г/см ³
Быстрое нагревание печи		
1	<i>МО</i>	0.55
2	<i>МГ</i>	0.47
3	<i>МА</i>	0.45
Медленное нагревание печи		
4	<i>МО</i>	0.75
5	<i>МГ</i>	0.65
6	<i>МА</i>	0.52

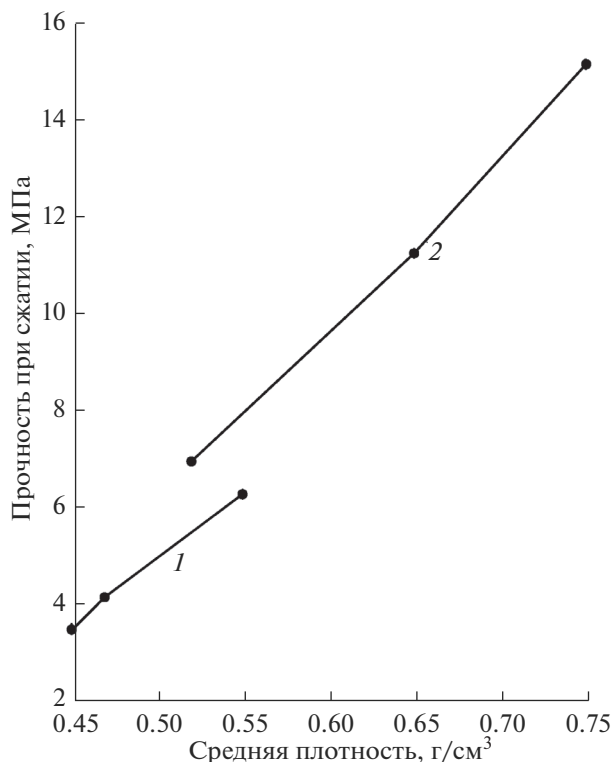


Рис. 6. Влияние средней плотности на прочность при сжатии: 1 – быстрый нагрев; 2 – плавный нагрев.

тельствует о формировании у образцов с медленным нагревом более высокопрочной и упорядоченной структуры.

Теплопроводность пеностеклокерамики определяли на образцах $100 \times 100 \times 10$ мм с помощью прибора ИТП-МГ-4 (метод стационарного теплового потока). При средней плотности образцов $0.45\text{--}0.75$ г/см³, значение теплопроводности составляет $0.125\text{--}0.147$ Вт/(м К).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что наибольшее влияние на свойства получаемого материала оказывает автоклавная обработка смеси и в меньшей степени гидротермальная обработка при атмосферном давлении. Важным является и увеличение скорости нагревания смеси до температуры обжига, при этом средняя плотность образцов, полученных из смеси без специальной обработки изменяется с 0.75 до 0.55 г/см³. Применение гидротермальной обработки смеси способствует дальнейшему снижению средней плотности при плавном нагревании с 0.75 до 0.65 г/см³, а автоклавной обработки – до 0.52 г/см³, при быстром нагревании происходит соответственное снижение средней плотности с 0.55 до 0.47 и 0.45 г/см³. Изменения средней плотности образцов, по-видимому, можно объяснить изменением силикатного модуля смеси, который возрастает с 3.6 до 5.3 по мере увеличения интенсивности воздействия. Влияние силикатного модуля на рост кратности вспенивания образцов может объясняться как увеличением содержа-

ния химически связанной воды в высокомолекулярных гидратированных силикатах, так и формированием в смеси искусственных цеолитов.

Предложенные способы подготовки смеси позволяют снизить среднюю плотность пеностеклокерамики с 0.75 до 0.45 г/см³, т.е. почти в 1.7 раза. Это дает эффект в виде снижения расхода гидроксида натрия за счет пропорционального увеличения объема материала на выходе. Однако, необходимо учитывать сопутствующие изменения пористого строения материала при быстром нагреве, что приводит к снижению прочности при сжатии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло. Москва.: Стройиздат, 1956. 414 с.
2. Филиппович Е.Н., Хацринов А.И., Егорова Т.В. Выбор оптимальной обработки диатомита Инзенского месторождения для получения кристаллических силикатов натрия // Вестник КазГУ. 2010. № 8. С. 272–276.
3. Иванов К.С., Коротков Е.А. Исследование влияния силикат-натриевых суспензий на свойства материалов щелочной активации // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 9. С. 993–1000. [Ivanov K.S., Korotkov E.A. Effect of Sodium Silicate Slurries on the Properties of Alkali-Activated Materials // Inorganic Materials. 2017. V. 53. № 9. P. 973–979.].
4. Иванов Н.К., Радаев С.С., Шорохов С.М. Структурообразование в системах на основе жидкого стекла и опаловых пород // Строительные материалы. 1998. № 8. С. 24–25.
5. Иващенко Ю.Г., Страхов А.В. Свойства силикатнатриевого связующего, полученного на основе силицитовых пород методом гидротермального синтеза // Вестник Саратовского ГТУ. 2010. Т. 4. № 1(49). С. 193–200.
6. Kazantseva L.K., Rashchenko S.V. Chemical processes during energy-saving preparation of lightweight ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97 [6]. P. 1743–1749.
7. Орлов А.Д. Оптимизированная одностадийная технология гранулированного пеностекла на основе низкотемпературного синтеза стеклофазы // Строительные материалы. 2015. № 1. С. 24–27.
8. Маляевский Н.И. Щелочносиликатные утеплители. Свойства и химические основы производства // Российский химический журнал. 2003. Т. XLIV. № 4. С. 39–45.
9. Hans R., Dorit B., Jörg T. Structural evolution of sodium silicate solutions dried to amorphous solids // J. Non-Crystalline Solids. 2001. V. 293–295. P. 752–757.
10. Иванов К.С., Коротков Е.А. Исследование воздействия слоя гранулированной пеностеклокерамики на температурный режим промерзающего грунта // Основания, фундаменты и механика грунтов. 2017. № 5. С. 32–37.
11. Соколович В.Е. К экспресс-методу определения модуля раствора силиката натрия // Стекло и керамика. 1975. № 10. С. 36. [Sokolovich V.E. Rapid method of determining the modulus of sodium silicate solution // Glass Ceram. 1975. V. 32. P. 707–708.].