

На правах рукописи



Субботин Роман Константинович

**ВСПЕНЕННЫЕ ИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО
КРЕМНЕЗЕМОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ**

Специальность 05.17.11 –Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2013

Работа выполнена на кафедре химической технологии стекла и ситаллов
Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
заместитель директора по науке ЗАО
«Стромизмеритель»
Маневич Вадим Ефимович

Официальные оппоненты: Минько Нина Ивановна,
доктор технических наук, профессор
кафедры технологии стекла и керамики Белгородского
государственного технологического университета
им. В.Г. Шухова

Левитин Леонид Яковлевич,
кандидат технических наук,
заведующий технологическим отделом
ОАО «Институт стекла»

Ведущая организация: ОАО «Научно-исследовательский институт
технического стекла», Москва

Защита состоится «2» декабря 2013 года в 10 часов на заседании диссертационного
совета Д212.204.12 в Российском химико-технологическом университете
им. Д.И. Менделеева по адресу: 125047, Москва, Миусская пл., д.9.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре
РХТУ имени Д. И. Менделеева

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д212.204.12



Макаров Н.А.

ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время в строительстве используется 18-20 млн м³ теплоизоляционных материалов, производится в России 8-10 млн м³, остальное – импорт. Расход энергии на отопление жилья в России составляет 500-600 квт-час/м² в год, в Норвегии, Канаде, странах со схожим климатом – 120 квт-час/м². Увеличение производства стройматериалов требует дополнительных сырьевых ресурсов. Важной народно-хозяйственной проблемой является расширение сырьевой базы стекольной промышленности. Опалкремнеземистые породы, к которым относится диатомит, являются важными источниками кремнезема SiO₂ и также содержат ценные щелочные и щелочноземельные оксиды, глинозем, что позволяет снизить стоимость сырья, количество сырьевых компонентов шихты. Шихта на основе диатомита, благодаря микро- и нанопористой структуре и многокомпонентному составу последнего, позволяет создать энергоэффективные технологии производства широкой гаммы материалов: пеностекла, стекловолокна, электроизоляционного стекла. Актуальность работы обоснована снижением затрат топлива и энергии у крупнейших их потребителей ЖКХ, стекольной промышленности и вовлечением в производство строительных материалов нового высокоэффективного сырья.

Цель работы. Разработать составы и синтезировать стекла на основе диатомита и песка, исследовать физико-механические свойства диатомитовых шихт, особенности варки стекол на основе диатомита, и на этой основе разработать технологию тепло- и звукоизоляционных материалов экономически и технически конкурентоспособных по сравнению с материалами, нашедшими применение в строительстве и технике.

Научная новизна. Установлено, что микро- и нанопористая структура диатомита стабилизирует сыпучие свойства стекольных шихт при колебаниях влажности шихт в диапазоне 10-30 %, так как в ней внутрипоровыми силами связана вода, часть которой сохраняется до температуры 950 °С. Высокое содержание воды в структуре диатомита повышает способность шихт к агрегированию при относительно низких давлениях и компактированию без использования связующего.

Установлено, что при нагреве диатомитовых шихт присутствующие в них гидроалюмосиликаты слюда, каолинит, монтмориллонит в количестве более 10 % сохраняются до температуры 600-680 °С, в области температур от 680 °С до 1100 °С они образуют первичный расплав, в котором остаются различные модификации кварца, при 1200 °С наблюдается только аморфная фаза. Это говорит о формировании более легкоплавких эвтектик по сравнению со стандартной шихтой на основе кварцевого песка, для которой выше температуры 680 °С помимо кварца присутствуют натрий-кальций-алюмосиликаты переменного состава, а аморфная фаза появляется при 980 °С.

Установлено, что снижение температуры варки стекол из шихт на основе диатомита по сравнению с шихтами с кварцевым песком связано с меньшей энергией связи $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ и наличием большего количества связей $\equiv\text{Si-OH}$ в диатомите, что приводит к формированию слоистых структур при более низких температурах.

Установлено, что использование вспененного стеклянного наполнителя в бетоне не приводит к разрушению композиционного материала, вызванного щелочной коррозией на границе зерен стекла в цементном растворе. Это обусловлено тем, что образование высоковязких продуктов выщелачивания стекла H_2SiO_3 и ее солей CaSiO_3 , MgSiO_3 в порах на границе наполнитель-цемент препятствует диффузии реагентов, а расклинивающие напряжения, возникающие из-за образования этих продуктов, компенсируются пористой структурой наполнителя.

Практическая значимость работы заключается в разработке составов шихт, содержащих диатомит и кварцевый песок, режимов электрической и газовой варки стекол и выработки стеклогранулята для производства пеностекла и изделий на его основе: гравия и гранул и теплоизоляционных блоков.

Определены параметры для технологического проектирования оборудования, режимы транспортирования, хранения, смешивания и сухого компактирования диатомитовых шихт и разработана технология стеклогранулята, позволяющая получить более качественное пеностекло по сравнению с производством, основанным на использовании вторичного стеклобоя.

Разработанная технология позволяет существенно сократить энергетические и экономические затраты при производстве стеклогранулята, благодаря снижению температуры варки стекла на 200-250 °С.

Доказана возможность эффективного использования вспененного стекольного наполнителя в бетоне с улучшением его теплоизоляционных и конструктивных свойств с течением времени.

Личный вклад автора заключается в формулировании цели и задач работ по синтезу стекол на основе диатомита, исследованию физико-механических свойств шихт, варочных свойств стекол. Экспериментальные работы по приготовлению шихт, варки стекол, вспениванию образцов стекол, подготовке образцов стекол для дифференциально-термического, рентгено-фазового, электронно-микроскопического анализов, анализа коррозии в щелочной среде и других исследований проводились автором; работа на приборах при участии автора. Теоретические расчеты составов и свойств выполнены автором.

Апробация работы и публикация материалов диссертации.

Материалы диссертации представлялись на Международных выставках: Glass-tes (Дюссельдорф, Германия), 2012г., Мир стекла (г. Москва), 2012г.

Результаты работы обсуждены на Международной конференции «Стеклопрогресс - XXI» в Саратове, 2012 г., на XVIII Международной научно-практической конференции «Современные техника и технологии» в Томске, 2012 г., на VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов, и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев – 2013» в Санкт-Петербурге, 2013г., на расширенном заседании кафедры технологии стекла и керамики БГТУ им. В.Г. Шухова

По теме диссертации опубликовано 8 работ, в том числе 5 в изданиях, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией, получено 3 патента.

Основное содержание работы

Материалы для производства пеностекла и наполнителей на его основе

Пеностекло - гетерогенная система, состоящая из газообразной и твердой фаз, в которой газообразная фаза может составлять до 95 % от объема. Стекло образует весьма тонкие стенки отдельных ячеек толщиной в несколько микрон, которые в свою очередь пронизаны ячейками меньших размеров. Аморфная природа и пористая структура пеностекла обуславливают уникальный комплекс физико-химических свойств: высокое термическое (λ до 0,03-0,05 Вт/(м·К)) и акустическое сопротивление при низком водопоглощении, высокую механическую прочность при малой плотности (0,7 – 5 МПа при плотности от 100 до 500 кг/м³), большие возможности для механической обработки, негорючесть, высокую химическую и биологическую стойкость, устойчивость к высоким (до 450 °С) и низким температурам (-50 °С).

Технология производства пеностекла, нашедшая применение в промышленности, предполагает использование стеклобоя в качестве основного сырья. При больших объемах производства пеностекла целесообразно использовать специально сваренное стекло. Основным сырьевым материалом в производстве стекла является кварцевый песок – практически кристаллический SiO₂. Для стекольной промышленности инте-

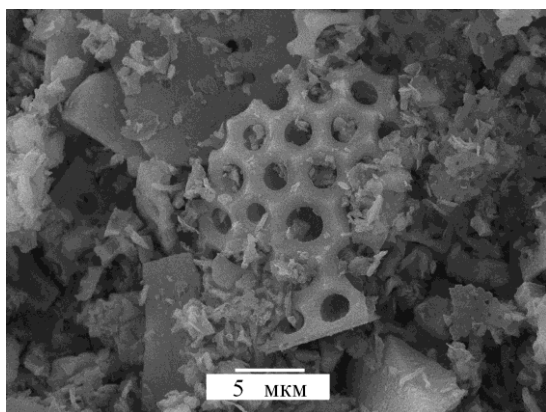


Рис. 1. Фотография микроструктуры диатомита

рес представляют и высококремнистые аморфные опаловые породы SiO₂·nH₂O. Диатомиты – осадочные горные породы, образованные обломками панцирей водорослей с чрезвычайно развитой поверхностью и пронизанные мельчайшими отверстиями, которые занимают до 75 % площади панцирей (рис.1). В рамках нашего исследования используются следующие основные установленные научные факты о диатомите: осадочное происхождение диатомита; со-

став: опаловые породы, оксиды железа, калия, кальция; соотношение аморфной и кристаллической составляющей 70-85/15-30 %; низкая насыпная плотность (от 200 кг/м³); наличие микро- и нанопор, заполненных в природных условиях водой.

В строительстве существует потребность в легких и прочных строительных материалах с низкой теплопроводностью до $\lambda = 0,15$ Вт/м·К. Среди широко применяемых в строительстве материалов наиболее близкими к предъявляемым требованиям являются композиционные материалы на основе цементной матрицы и дисперсного наполнителя, в частности, ячеистый бетон, пористый и с керамзитовым наполнителем. Однако керамзит имеет $\lambda = 0,12-0,18$ Вт/м·К и цемент в композиции с этим наполнителем имеет плотность и теплопроводность выше требуемых $\rho = 550$ кг/м³ и $\lambda = 0,16$ Вт/м·К. Существенным недостатком ячеистого бетона является высокое водопоглощение. Полистирол имеет низкую теплопроводность $\lambda = 0,10$ Вт/м·К, но он быстро теряет теплоизоляционные свойства и не обеспечивает прочность конструкции. Лучшим среди наполнителей по совокупности характеристик можно считать пеностекло, на основе которого возможно получение легких бетонов плотностью менее 600 кг/м³ и низким коэффициентом теплопроводности λ менее 0,12 Вт/м·К. Однако для эксплуатации такого материала существенным является вопрос щелоче-силикатной коррозии цементной матрицы, имеющей рН = 9,5-13,5, с силикатным наполнителем (рН ≤ 6).

Методы решения поставленных в работе задач в общем виде сводились к следующим: 1. Анализ диаграмм состояния силикатных стеклообразующих систем, выбор физико-химической системы, компонентов-модификаторов и математическое моделирование функций «состав – свойство»; 2. Экспериментальная проверка варочных, кристаллизационных и других свойств; 3. Корректировка составов, выбор вспенивателя, режимов варки, выработки, термообработки; 4. Исследование свойств полученных материалов и изделий; 5. Разработка требований к промышленной технологии и ее производственное опробование.

Для технологии производства пеностекла существенны варочные, кристаллизационные свойства, плотность стекла, сыпучие свойства шихт, режимы варки стекла и режимы вспенивания, формования изделий, отжига и прочее. С позиции применения готовых изделий из пеностекла существенны плотность, теплопроводность, прочность, твердость, характер пор (открытые или закрытые).

В работе для исследования физико-химических свойств и состава материалов использовались электронная микроскопия, рентгенофлуоресцентный и рентгенофазовый анализы, ИК-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), методы и приборы исследования плотности, угла естественного откоса, лазерной дифракции и др. Технологические процессы исследовались методами математического и физического моделирования.

Синтез стекол для производства вспененных изоляционных материалов и исследование свойств шихт на основе диатомита

Специфика задачи синтеза состояла в особенностях базового сырьевого материала – диатомита, которые были описаны выше. Средний состав диатомита: SiO_2 - 82,176 %; Al_2O_3 - 5,365 %; Fe_2O_3 - 2,371 %; CaO - 0,30 %; MgO - 0,771 %, TiO_2 - 0,270 %; K_2O - 1,232 %; Na_2O - 0,168 %; H_2O - 7,35 % вес.

К составу стекла для производства пеностекла предъявляются повышенные требования в отношении отсутствия кристаллизации в области температур близких к температуре вспенивания при возможно более высокой скорости твердения и повышенной химической устойчивости к атмосферной влаге, а также умеренному поверхностному натяжению.

Исходя из вышеприведенных соображений, за исходную базовую систему принята тройная система Na_2O - CaO - SiO_2 , в которой выбрана область составов Na_2O - 14-16 %; CaO - 8-12 %; SiO_2 - 74-78 %. В базовый состав из диатомита также вошли оксиды алюминия, железа, магния и калия.

В процессе проектирования стекла для вспененного теплоизоляционного материала на основе шихт, включающих диатомит в качестве главного компонента, был проведен расчет для 16 составов стекол, 19 свойств и технологических параметров по 7 методикам, основанным на аддитивном вкладе в свойства материала компонентов-оксидов. Данные методы позволили приблизиться к предварительному выбору состава. Были рассчитаны и измерены свойства стекол базового состава из двух типов шихт для сравнения влияния двух основных компонентов - песка и диатомита (табл. 1). Стекло 1 из шихты состава: диатомит, доломит, мел, сода, сульфат; стекло 2 – песок, полевой шпат, доломит, мел, сода, сульфат.

Табл. 1

Расчетные и измеренные свойства стекол на основе шихт двух различных составов

Свойства	Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$		Коэффициент термического расширения, $\times 10^7$ 1/град, до 400 °С		Диэлектрическая проницаемость, $\times 10^6$ Гц		Теплопроводность, Вт/м·К	
	Расчет по методу 1,2,3*	Данные измерения	Расчет по методу 1,3*	Данные измерения	Расчет по методу 1*	Данные измерения	Расчет по методу 1,2,3*	Данные измерения
Стекло 1	2511 2478 2492	2516,6	94,5 80,5	98,7	7,513	8,11	0,96789 1,09778 1,13968	1,0266
Стекло 2		2496,4		92,4		7,42		1,0140

*Расчет проводился по методикам: 1. А.А. Аппена; 2. М.А. Матвеева; 3. Л.И. Демкиной.

Влажность Инзенского карьерного диатомита составляет до 47 - 50 %, причем она сохраняется круглый год, что обусловлено его микропористой структурой и высокими теплоизоляционными свойствами (0,092-0,097 Вт/(м·К)). Диатомит при влажности 6,3 % характеризуется высокой удельной поверхностью 30630 м²/кг, истинной плотностью 2610 кг/м³, насыпной плотностью 350 кг/м³.

Из полученной зависимости динамики сушки диатомита (рис.2) следует, что интенсивность сушки снижается при уменьшении влажности, при относительной влажности менее 5 % процесс сушки диатомита существенно замедляется, что связано с завершением удаления физически связанной воды с поверхности. Удаление влаги из кускового диатомита происходит значительно медленнее, что связано с низкой теплопроводностью диатомита.

Табл. 2

Зависимость физико-механических свойств шихты на основе диатомита от влажности

Влажность шихты W, %	Насыпная плотность шихты, кг/м ³	Динамический угол естественного откоса шихты, град
36,8	612	46° 43'
35,3	595	46° 6'
33,1	574	45° 42'
22,6	511	44° 18'
18,9	495	42° 56'
12,5	487	43° 30'
5,3	478	36° 7'

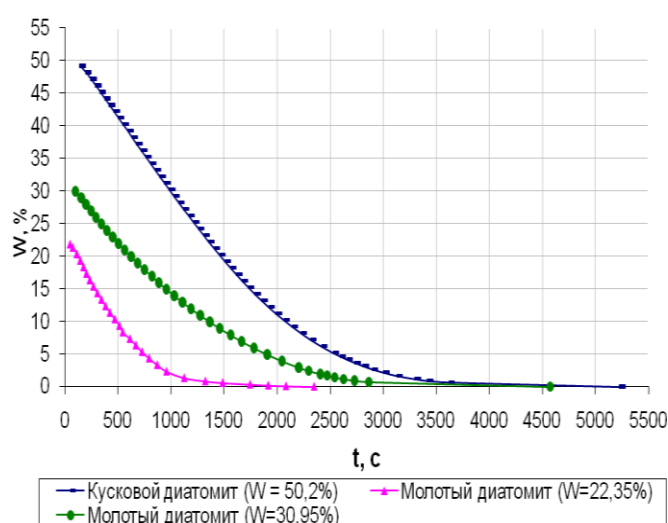


Рис. 2. Зависимость влажности диатомита от времени сушки

Благодаря особенностям структуры основного компонента шихты – диатомита, ее свойства существенно отличаются от традиционной стекольной шихты. Влажность шихты практически полностью определяется влажностью диатомита, так как остальные компоненты практически не содержат влаги. Диатомит с относительной влажностью 15-30 %, сохраняет хорошую сыпучесть, обладает стабильным углом естественного откоса около 40°. Механические свойства шихты при использовании диатомита такой влажности также являются достаточно стабильными, шихта обладает хорошей сыпучестью при более высокой влажности по сравнению с традиционной шихтой на основе кварцевого песка. В табл. 2 приведена зависимость насыпной плотности и динамического угла естественного откоса от влажности шихты.

Низкая насыпная плотность шихты (около 500 кг/м³) при высокой влажности 10-20 %, наличие большого количества пылевидной фракции (средний размер частиц основного компонента по гранулометрическому анализу около 10 мкм) обуславлива-

ют необходимость ее уплотнения и возможность отказаться от использования связующего. Для снижения влияния адсорбционных свойств диатомита на другие компоненты шихты в процессе ее подготовки осуществляется поочередная подача доломита, соды и сульфата. Этот комплекс мер позволяет увеличить насыпную плотность шихты до 700-800 кг/м³, улучшить процессы хранения и транспортирования.

При компактировании шихты на поверхность выдавливается часть влаги из пор диатомита и гели, продукт гидратации кремнезема, что повышает прочность связи между частицами компактированной шихты, её химическую активность, влага с поверхности испаряется, а прочность компактированных пластин возрастает. Параметры компактирования: давление 10-12 МПа; относительная влажность 10-20 %; температура 35-40 °С; скорость вращения валков, исключая пыление шихты; непрерывный режим работы валкового пресса.

По результатам исследований получены патенты на состав стекольной шихты №2491238 и способ подготовки шихты №2491234 от 27.08.13.

Особенности варки стекол на основе диатомита, фазовые и структурные изменения при термообработке

Составы на основе диатомита с высоким содержанием щелочей (12-14 масс. %), полностью проваривались и осветлялись при температуре 1380 °С (при температуре 1240 °С стеклянная нить практически не содержала узлов), составы на основе диатомита с низким содержанием щелочей (6-8 масс. %), полностью осветлялись и проваривались при температуре 1480 °С, а составы на основе кварцевого песка, полностью проваривались и осветлялись только при 1530-1540 °С. На основе проведенных опытных варок стекол для дальнейших исследований были выбраны четыре состава стекла.

Для введения в стекло полуторных, щелочеземельных, щелочных оксидов (в зависимости от заданного состава) использовали различные сырьевые материалы: стекло № 1 - диатомит, доломит, кальцинированная сода, сульфат натрия; стекло № 2 - диатомит, мел, сода кальцинированная, сульфат натрия; стекло № 3 - диатомит, доломит, сода кальцинированная; стекло № 4 - диатомит, мел, сода кальцинированная.

Для данных составов были проведены варки в электрической камерной печи ТК1700 в окислительной атмосфере в кварцевых тиглях при максимальной температуре в печи 1380 °С, исследованы кристаллизационная и вспенивающая способность. В результате был выбран состав 1 (масс., %): SiO₂ – 68,15, Al₂O₃ – 4,34, Fe₂O₃ – 1,91, TiO₂ - 0,22, CaO – 6,14, MgO – 4,28, R₂O – 14,43 SO₃ – 2,50. Данный состав наименее склонен к кристаллизации в области температуры вспенивания (первые признаки поверхностной кристаллизации лишь при 848 °С), имеет лучшую вспенивающую способность (шестикратное увеличение объема при более однородной и мелкопористой структуре).

На ЗАО «Никольский Завод Светотехнического Стекла» была проведена опытно-промышленная варка в газовой ванной печи в восстановительной атмосфере при температуре варки 1430 °С, температуре выработки – 1240 °С, показавшая возможность существенного снижения температуры варки стекла на основе диатомита в промышленном производстве. Полученное стекло было полностью проварено и осветлено, колер стекла – интенсивно зеленый с переходом в оливковый.

Дифференциальный сканирующий анализ шихт позволил выделить плавный эндотермический эффект примерно до 500 °С с максимумами, связанными с удалением основной массы адсорбционной воды (90-170 °С), с потерями более прочно связанной воды из опаловидного кремнезема и частичной перестройкой кристаллической решетки глинистых минералов (500-530 °С), с интенсивным удалением кристаллизационной воды (650-750 °С), с плавлением эвтектик (679-680 °С), с плавлением соды и появлением жидкой фазы (804-864 °С), отсутствие фазового переход β -кварца в α -кварц в шихте с диатомитом в отличие от шихты с песком. Эндоэффекты в шихте с диатомитом наблюдаются при более низких температурах, что говорит о более раннем появлении жидкой фазы и, соответственно, более интенсивном стеклообразовании по сравнению с шихтой с кварцевым песком.

Инфракрасный спектроскопический анализ показал, что при термообработке шихты с диатомитом несколько меньше энергия связи $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ по сравнению со спеком из шихты с песком (пики колебаний связи $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ при 1036 см^{-1} , 776 см^{-1} и 464 см^{-1} для образца из шихты с диатомитом и 1056 см^{-1} , 780 см^{-1} и 464 см^{-1} для образца из шихты с песком). Смещение основных пиков колебаний связи $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ с 1096 см^{-1} у спека шихты с диатомитом при 800 °С, к 1032 см^{-1} у спека шихты с диатомитом при 950 °С говорит о более раннем и значительном переходе от «силикатных цепей» к «силикатным слоям» по сравнению со спеком шихты с песком. Интенсивные колебания в спеках шихт с диатомитом в районе 3400-3450 см^{-1} отвечают валентным колебаниям ОН-групп (пик при 3448 см^{-1}), пик в районе 1630 см^{-1} может отвечать как деформационным колебаниям целой молекулы воды, так и деформационным колебаниям связи $\equiv\text{Si-OH}$. В литературе указывается, что вода в диатомите сохраняется при термообработке до 600 °С, что говорит о наличии химически связанной воды в диатомите. Наши исследования показали, что ОН-группы и даже молекулярная вода обнаруживаются после термообработки 950 °С, что помимо химически связанной воды объясняется удержанием влаги внутрипоровыми силами.

В табл. 3 представлены результаты исследования термообработки шихт при температурах 680-1200 °С. Для изучения физико-химических превращений, различий фазового и минералогического составов шихты с диатомитом и шихты с кварцевым песком для стекол одного состава, проведены лабораторные варки в идентичных условиях. Состав шихты с диатомитом: диатомит, доломит, сода, сульфат; состав

шихты с кварцевым песком: песок кварцевый, доломит, сода, полевой шпат, оксид железа ЧДА, двуокись титана, сульфат; проведен рентгенофазовый анализ спеков шихт при характерных температурных точках 100, 600, 680, 820, 900, 980, 1100, 1200 °С и 1250 °С, и далее после выдержки 1 час, 2,5 часа. Лабораторная варка шихты, в которую кремнезем вводился через кварцевое стекло, показала, что температура варки практически не отличается от стекла из шихты на базе кварцевого песка.

Табл. 3

Минеральный и фазовый составы термообработанных шихт

Температура термообработки, °С	Минеральный состав шихт			Состояние шихт		
	Шихта с диатомитом	Шихта с кварцевым песком	Шихта с кварцевым стеклом	Шихта с диатомитом	Шихта с кварцевым песком	Шихта с кварцевым стеклом
1	2	3	4	5	6	7
680	Слюда K(Mg)[AlSi ₄ O ₁₀](OH) ₂ Каолинит Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ ·H ₂ O Кварц, доломит Калиевый полевой шпат	Кварц Калиевый полевой шпат Натрий-кальций-алюмосиликаты переменного состава		Уплотнение на 40%	Уплотнение на 10%	
820	Кварц Кристаллит Аморфная фаза	Кварц CaSiO ₃ MgSiO ₃	Ca-Na ₂ (CO ₃) ₂	Спекание, появление жидкой фазы	Спекание	
900	Кварц Кристаллит Аморфная фаза	Кварц Na ₂ O·CaO·3SiO ₃	CaSiO ₃ Na ₂ SiO ₃	Увеличение жидкой фазы	– // –	Спекание
980	Кварц, кристаллит, аморфная фаза	Кварц, кристаллит, аморфная фаза		Увеличение жидкой фазы, газовыделение	– // –	
1100	Кварц, Аморфная фаза	Кварц, кристаллит, аморфная фаза	Аморфная фаза	Интенсивная дегазация на поверхности, проба с пузырями и непроваром	Появление жидкой фазы	Спекание, появление жидкой фазы
1200	Аморфная фаза (гало)	Кварц, кристаллит, аморфная фаза		Расплав вытягивается в нить, содержащую пузыри, непровара нет	Выделение газов из расплава, наличие непровара, легкое остекловывание	Незначительное выделение газов

Столбцы 3,4 - сравнительные данные по традиционной шихте, в которой SiO₂ введен через кварцевое стекло (состояние по И.И. Китайгородскому, минералогия по Л.И. Шворневой и Н.А. Панковой), столбцы 2,5,6,7 – экспериментальные данные Субботина Р.К.

Разработка промышленной технологии силикатных пеноматериалов

На основании проведенных исследований и описанных ранее положений была разработана комплексная технологическая линия изготовления стеклогранулята на основе диатомита, схема которой приведена на рис. 3 (патент №122380 от 27.11.2012). Технологическая схема включает участок обработки карьерного диатомита с сушкой в сушильном барабане 1, дроблением 2 и классификацией 3, устройства активации и стабилизации процессов дозирования и транспортирования, дополнительный дозатор содо-сульфатной смеси 4 с целью газонасыщения стеклогранулята, стекловаренную печь 5 для получения полностью проваренного стекла с мелкими включениями микропузырей, скребкового гранулятора стекломассы 6 для получения 3-5 мм стеклянных гранул, трехступенчатого противоточного осушителя стеклогранулята 7 и участка погрузки готового продукта. Полученный стеклогранулят позволяет получать высококачественное тепло- и звукоизоляционное пеностекло по порошковой технологии.

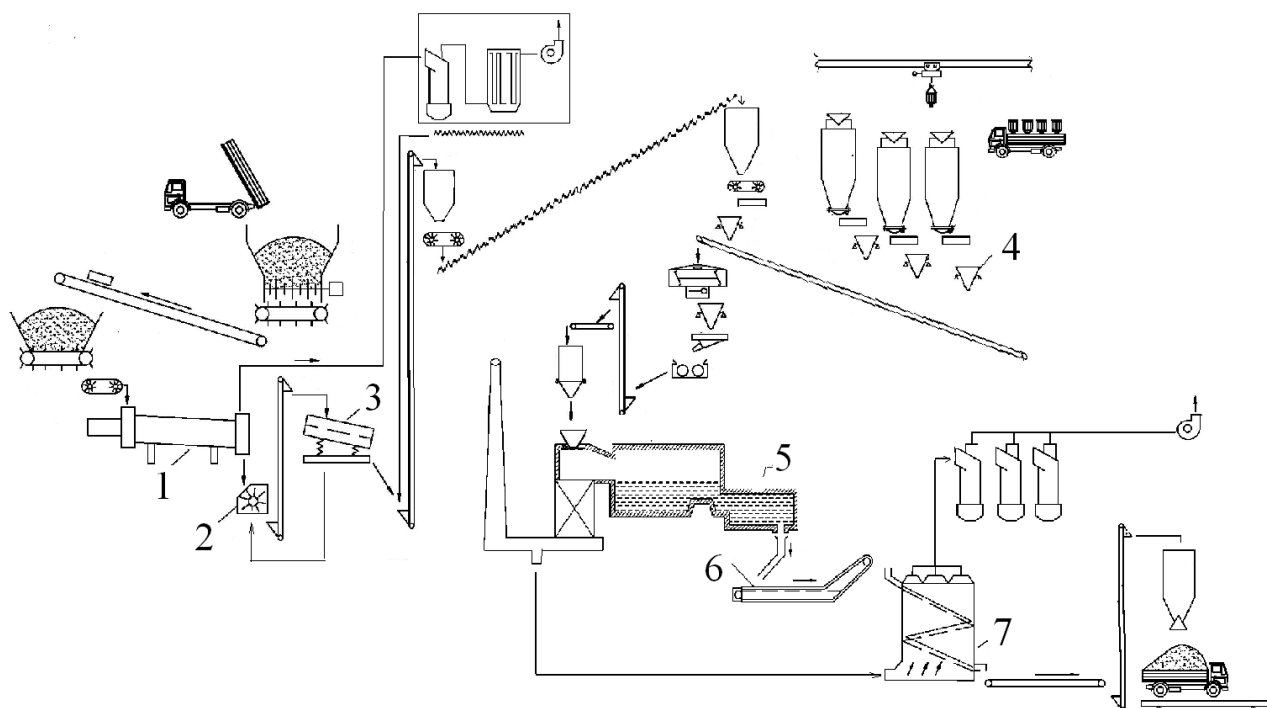


Рис. 3. Транспортно-технологическая схема производства стеклогранулята из стекольной шихты на основе диатомита

Одной из ключевых стадий, оказывающих влияние на качество пеностекла, является стадия получения пенообразующей смеси, в которой основным является процесс диспергирования. В ходе работы выявлено, что при диспергировании на воздухе проявляется эффект агрегирования первичных частиц, а влага, содержащаяся в диатомите, выступает как поверхностно-активное вещество, что приводит к значительному росту удельной поверхности, помимо этого выделены следующие факторы повышения реакционной способности: дефектность структуры стеклогранулята, ослабление связей за счет внедрения инородных частиц вспенивателя, локальный разогрев

при диспергировании. Установлено, что эффект повышения удельной поверхности снижается в зависимости от времени затраченного на помол, вначале растет, затем практически не возрастает. В планетарных мельницах частицы диспергируемого вещества подвержены более частым ударам мелющих тел и более значительная часть времени и энергии тратится непосредственно на процесс измельчения, а пенообразующая смесь имеет более однородный гранулометрический состав.

Стеклогранулят подвергается тонкому помолу в планетарной мельнице, а затем смешивается также в планетарной мельнице с гранулированной сажой в заданном соотношении – 99,7 % стеклогранулята, 0,3 % сажи. Измельчение пенообразующей смеси проводится до получения значения удельной поверхности $850 \text{ м}^2/\text{кг}$.

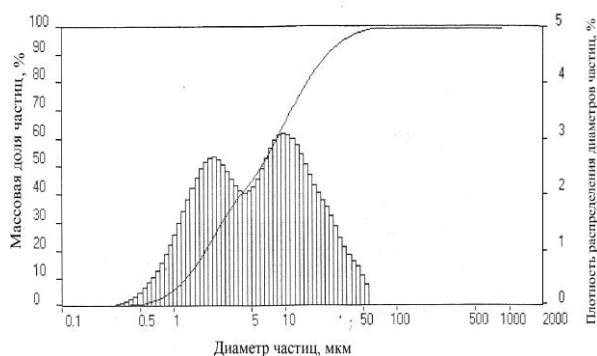


Рис. 4. Гранулометрический состав пенообразующей смеси

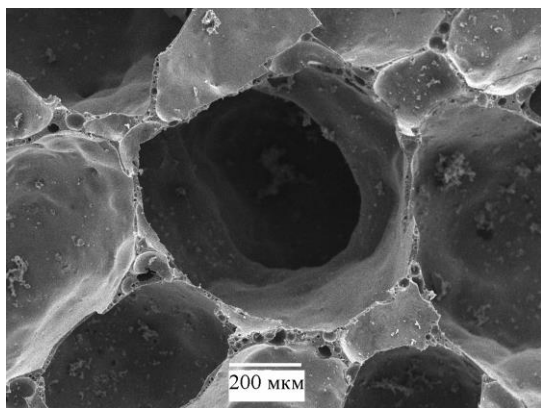


Рис. 5. Фотография микроструктуры пеностекла

После выхода ленты пеностекла из печи вспенивания, возможно охлаждение без отжига на воздухе - в этом случае лента распадается на куски гравия (до 60 мм), или отжиг во второй туннельной печи при $600 \text{ }^\circ\text{C}$, предварительно распилив ленту на блоки. Микроструктура полученного пеностекла представлена на рис. 5.

Исследование композиций матриц вяжущих с наполнителями из пеностекла

Портландцементная матрица представляет собой щелочную среду $\text{pH} = 9-13,5$ активно взаимодействующую с кислой средой стеклянных наполнителей. На рис. 6 приведены результаты испытания алюмосиликатных стеклянных шариков в модельной жидкости – растворе NaOH с $\text{pH} = 13$, из которых следует, что чем меньше диаметр гранул и, следовательно, больше удельная поверхность, тем активнее взаи-

Гистограмма гранулометрического состава пенообразующей смеси полученной на планетарной мельнице представлена на рис. 4. В этом случае 100 % частиц порошка пенообразующей смеси имеют размеры не более $52,173 \text{ мкм}$, при этом средний размер частиц составил $11,142 \text{ мкм}$.

Процесс вспенивания делится на 5 основных этапов: нагрев и сушка; спекание; пенообразование; предварительное охлаждение («замораживание» пеноструктуры); отжиг. Режим вспенивания, подобранный при отработке технологических параметров: температура загрузки в печь – $450 \text{ }^\circ\text{C}$; скорость подъема температуры от $450 \text{ }^\circ\text{C}$ до $850 \text{ }^\circ\text{C}$ – $17,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин.}$; выдержка при $850 \text{ }^\circ\text{C}$ – 15 минут. После выхода ленты пеностекла из печи вспенивания,

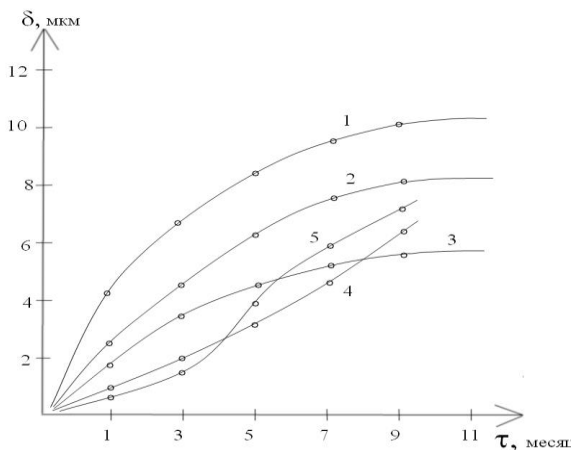


Рис. 6. Толщина корродированного слоя в стеклянных гранулах в 1М растворе NaOH pH=13 (1 – 200 мкм, 2 – 100 мкм, 3 – 50 мкм, 4- 5 мкм)

модействие стекла со щелочной средой. При малых диаметрах не только реакционная поверхность растет, но и улучшаются условия для диффузии, подвода реагента. Наличие макродефектов: пустот, пор, капилляров, микротрещин на поверхности, – увеличивает удельную поверхность, создавая на ранних стадиях процесса условия для проникновения в них жидкости и паров (капиллярный подсос), накопление в порах проникающего материала в т.ч. продуктов реакции матрица – наполнитель. Образование веществ в порах бетона в увеличенном объеме приводит к возникновению напряжений и трещин.

Процесс коррозии условно делится на две стадии: кинетическая стадия процесса – химическое взаимодействие на границе раздела фаз цементная матрица – поверхность наполнителя или армирующего волокна; диффузионная стадия процесса – подвод реагентов к границе раздела фаз и отвод продуктов реакции.

Использование пеностекла в качестве пористого наполнителя цементной матрицы порождает физические и химические процессы, связанные со специфической природой материалов этой композиции. В отличие от других дисперсионных систем, использующихся в бетонных смесях, пеностекло обладает порами в широком диапазоне размеров и устойчивой формой.

Изучение реакционной способности гранулированного пеностекла к щелочам цемента проводилось на базе лаборатории коррозии и долговечности бетона НИИЖБ, испытательном центре Тюменского архитектурно-строительного университета, предприятиях ООО «Кварц» и ЗАО «Стромизмеритель». Исследование выполнено различными методами: химическим анализом определяли содержание в пеностекле растворимого в щелочах диоксида кремния, ускоренными испытаниями определяли относительные деформации бетона на основе цемента и пеностекла, оценивали изменение массы и плотности. Условия испытаний и результаты качественно идентичны.

В табл. 4 представлены результаты исследования щелочестойкости цементного композита с наполнителем из пеностекла. Серия образцов подвергалась знакопеременному воздействию 3 % раствора NaOH, включающему полное насыщение образцов композита агрессивным раствором, высушивание при температуре 100 °С, охлаждение в том же растворе, пятикратное повторение воздействия. Потери прочности при сжатии композиционного материала (2,5 МПа) при этом не наблюдалось. Результаты определения относительных деформаций образцов из композиционного бетона на ос-

нове цемента и гранулированного пеностекла при ускоренных испытаниях представлены в табл. 5.

Табл.4
Изменение массы ячеистого бетона с наполнителем из пеностекла при воздействии 3 % раствора NaOH

Номер цикла	Начальная масса образца, г	Масса образца, г	Изменение массы, %
1	614,50	613,27	0,20
2	613,27	611,92	0,22
3	611,92	610,57	0,22
4	610,57	609,84	0,12
5	609,84	609,47	0,06

На основании ускоренных испытаний композиционного бетона на гранулированном пеностекле: бетона класса прочности В2 при соотношении пеностекла и цемента 0,8:1 с объемной массой бетона 704 кг/м³ в 1М растворе NaOH при температуре 80 °С сделан вывод об отсутствии опасных деформаций бетона. Деформации расширения

Табл. 5

Определение деформаций образцов в 1М растворе гидроксида натрия при 80 °С (ускоренные испытания по п.4.22.3 ГОСТ 8269.0).

Номер образца	время испытаний, суток										
	1	4	5	6	7	8	11	12	13	14	15
	деформация, %										
1	0,0157	0,063	0,063	0,063	0,063	0,069	0,072	0,078	0,078	0,082	0,084
2	0,0196	0,055	0,059	0,059	0,059	0,063	0,069	0,072	0,072	0,074	0,074
3	0,0196	0,059	0,065	0,067	0,071	0,071	0,076	0,076	0,078	0,078	0,078
Среднее	0,0183	0,059	0,062	0,062	0,064	0,068	0,072	0,075	0,076	0,078	0,079

бетона составляют 0,079 %, что меньше нормируемой величины деформации 0,1 % по ГОСТ 8269.0.

Наиболее вероятной причиной отсутствия опасных деформаций является высокая пористость гранул пеностекла. Внутренний массообмен в порах на первой стадии химического взаимодействия раствора щелочных компонентов цемента в воде, следовательно, и компонентов бетона, с силикатной средой пеностекла растет. Вода и раствор щелочных компонентов бетона поступают в поры за счет осмотических молекулярных, электростатических и других сил. Продукты реакции коррозии имеют рыхлую структуру, их растворы располагаются на поверхности и заполняют поры наполнителя, имея больший, чем исходные реагенты удельный объем, создавая дополнительные напряжения в изделиях. Наличие пор компенсируют напряжения композиции, а продукты реакции заполняют поры и замедляют диффузию реагентов к границе раздела фаз.

Замедлению коррозии способствуют и поровые процессы. Заполняющий пору раствор щелочных компонентов бетона образует мениск. При равновесной толщине пленки жидкости в поре мениск вырождается в прямую линию, промежуточное состояние между вогнутым (смачивающая пленка) и выпуклым (не смачивающая пленка), энергетический барьер при переходе снижается при приближении давления в по-

ре к наружному давлению, при росте внутренней поверхности поры (критическая площадь в порах $r = 10 \text{ мкм} - 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$, а при $r = 30 \text{ мкм} - 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$, т.к. поровое давление ниже), при уменьшении диаметра пор возрастает в 10-20 раз вязкость воды. С другой стороны, в граничных слоях более плотная упаковка, молекулярная связь ослаблена, растворяющая способность снижается. Таким образом, мелкопористое пеностекло более коррозионно-стойкое. Лимитирующей стадией процесса является диффузия реагентов через слой первичных продуктов реакции, это происходит в течение нескольких часов, при этом кинетическая стадия – начальный период взаимодействия пеностекла с компонентами бетона, проходит достаточно интенсивно.

На «Никольском Заводе Светотехнического Стекла» проведена опытно-промышленная варка стеклогранулята на основе диатомита в промышленной печи периодического действия, которое было полностью проварено и осветлено, что подтверждается актом об опытной варке, на Златоустовском заводе выпущена опытная партия бетонных блоков с наполнителем из пеностекла, что подтверждается актом об изготовлении и испытании бетонных блоков с пеностекольным наполнителем.

Выводы

1. Обоснован выбор системы $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ и области составов для синтеза стекол $\text{Na}_2\text{O} - 14-16 \%$, $\text{CaO} - 8-12 \%$, $\text{SiO}_2 - 74-78 \%$ на основе диатомита для получения вспененных тепло- и звукоизоляционных материалов, спроектированы 19 составов на основе диатомита и песка, в которые для улучшения варочных, кристаллизационных свойств и выработочных характеристик дополнительно вводятся оксиды щелочеземельных и щелочных металлов через доломит, мел, нефелиновую соду или обычную соду и сульфат, рассчитаны физико-механические и технологические свойства стекол.

2. Для диатомита Инзенского месторождения и стекольной шихты на его основе исследованы истинная и насыпная плотность, статический и динамический углы естественного откоса, удельная поверхность, теплопроводность, распределение гранулометрического состава, зависимость свойств от влажности, установлены режимы транспортирования, хранения, смешивания и компактирования. Микро- и нанопористая структура, аморфно-кристаллический фазовый состав основного компонента диатомитовой шихты определяют значительное содержание химически и физически связанной воды, которая при влажности диатомита 10-30 % способствует сохранению хорошей сыпучести шихты и стабильный угол естественного откоса около 43° .

3. Установлено, что для колебаний связей $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ в шихте на основе диатомита в отличие от шихты с кварцевым песком характерна меньшая энергия связи (более низкие частоты колебаний связи: 1032 см^{-1} по сравнению с 1080 см^{-1} при 950°C , 1036 см^{-1} и 776 см^{-1} по сравнению с 1056 см^{-1} и 780 см^{-1} при 1240°C , соответ-

ственно), наличие большего количества связей $\equiv\text{Si-OH}$ и OH -групп, частично сохраняющихся до 950°C (пики в области частот $1600\text{-}1800\text{ см}^{-1}$ и пик около 1580 см^{-1}), что приводит к формированию слоистых структур при более низких температурах.

4. Установлено, что в диатомитовых шихтах присутствуют гидроалюмосиликаты в количестве более 10 %: слюда $\text{K(Mg)[AlSi}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ (угол $8,6^\circ$), каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2\text{H}_2\text{O}$ и монтмориллонит $(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Al,Fe})_2[(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ (угол 12°), которые сохраняются до температуры $600\text{-}680^\circ\text{C}$; после 680°C до 1100°C наблюдаются только различные модификации кварца и аморфная фаза, после 1200°C – только аморфная фаза, что говорит о формировании более легкоплавких эвтектик по сравнению с шихтой на основе кварцевого песка, для которой после 680°C помимо кварца присутствуют натрий-кальций-алюмосиликаты переменного состава, а аморфная фаза появляется только при 980°C .

5. Установлен оптимальный с технологической и экономической точки зрения химический состав стекла с температурой варки на $200\text{-}250^\circ\text{C}$ ниже традиционных шихт на основе кварцевого песка (масс., %): SiO_2 – 68,15, Al_2O_3 – 4,34, Fe_2O_3 – 1,91, TiO_2 – 0,22, CaO – 6,14, MgO – 4,28, R_2O – 14,43, SO_3 – 2,50; компоненты шихт для производства стеклогранулята для пеностекла: диатомит – 60-63 %, доломит 13-16 %, кальцинированная сода – 19-23 % и добавка сульфата натрия 0,45-1,0 %, способ подготовки, параметры пенообразующей смеси, режим вспенивания для получения высококачественного пеностекла с замкнутой однородной мелкопористой структурой, плотностью $120\text{-}125\text{ кг/м}^3$, прочностью 0,7-1,1 МПа, теплопроводностью $0,05\text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ и водопоглощением по объему менее 3 %.

6. Показано, что щелочесиликатные реакции коррозии при использовании вспененного стеклянного наполнителя в бетоне, протекающие с образованием кремниевой кислоты H_2SiO_3 и ее солей CaSiO_3 , MgSiO_3 , не приводят к разрушению композиционного материала. Это обусловлено тем, что слой продуктов реакции на границе наполнитель-цемент препятствует дальнейшей диффузии реагентов, ростом вязкости раствора продуктов реакции, находящегося в порах стенок пеностеклянного наполнителя; а возникшие из-за образования этих продуктов расклинивающие напряжения компенсируются пористой структурой наполнителя. Таким образом, доказана возможность использования пеностекла в качестве наполнителя при производстве легких и особо легких бетонов.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Маневич В.Е., **Субботин Р.К.**, Никифоров Е.А., Сенник Н.А., Мешков А.В. Диатомит кремнеземосодержащий материал для стекольной промышленности. // Стекло и керамика. 2012. №5. С.34-39.
2. Маневич В.Е., Никифоров Е.А., Мешков А.В, Сенник Н.А., **Субботин Р.К.** Подготовка пенообразующей смеси для получения пеностекла на основе диатомита. // Строительные материалы. 2012. №7 .С.100-102.
3. Ефременков В.В., Маневич В.Е., **Субботин Р.К.** Разработка технологии изготовления стеклогранулята для производства пеностекла. // Стекло и керамика. 2012. №9. С.9-13.
4. Маневич В.Е., Никифоров Е.А., А.Л. Виницкий, Мешков А.В, Сенник Н.А., **Субботин Р.К.** Высокоэффективный теплоизоляционный материал на основе диатомового сырья. // Строительные материалы. 2012. №11. С.18-21.
5. В.Е. Маневич, **Р.К. Субботин.** Проблемы взаимодействия силикатных наполнителей с цементом // Техника и технология силикатов. 2013. Том 20, №2. С.2-7.
6. Субботин К.Ю., **Субботин Р.К.** Технологическое оборудование и компоновочные решения производства стекольной шихты. Технология стекла. Справочные материалы / под ред. П.Д. Саркисова, В.Е. Маневича, В.Ф. Солинова, К.Ю. Субботина. – Чебоксары : ГУП «ИПК «Чувашия». 2012. С.309-311.
7. Мешков А.В., **Субботин Р.К.** Диатомит – альтернативный компонент стекольной шихты // Современная техника и технологии: сборник трудов XVIII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. В 3 т. Т. 2, 9-13 апреля 2012 г [Электронный ресурс] / Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. С.195-196.
8. Клименко Н.Н., Михайленко Н.Ю. Шавшишвили Т.А., **Субботин Р.К.** Перспективность использования диатомита для синтеза безобжиговых высококремнеземистых материалов // Менделеев-2013. Неорганическая химия. Седьмая всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам. Тезисы докладов. 2-5 апреля 2013 г [Электронный ресурс] / СПб.: Издательство Соло, 2013. С.130-132.
9. Ефременков В.В., Маневич В.Е., **Субботин Р.К.** Комплексная технологическая линия изготовления стеклогранулята для производства пеностекла. Патент на полезную модель №122380. Зарегистрировано в Государственном реестре полезных моделей 27.11.2012.
10. Ефременков В.В., Маневич В.Е., **Субботин Р.К.**, Никифоров Е.А. Шихта для изготовления стеклогранулята для пеностекла // Патент РФ на изобретение №2491238. Опубликовано 27.08.2013.
11. Ефременков В.В., Маневич В.Е., **Субботин Р.К.**, Никифоров Е.А. Способ подготовки шихты для изготовления стеклогранулята для пеностекла // Патент РФ на изобретение №2491234. Опубликовано 27.08.2013.