На правах рукописи

КУТУГИН Виктор Александрович

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССАМИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОРИЗАЦИИ ЖИДКОСТЕКОЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИЛОВ

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Томск 2008

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов и наноматериалов Томского политехнического университета.

Научный руководитель:	доктор технических наук, профессор Лотов Василий Агафонович
Официальные оппоненты:	доктор технических наук, профессор Козик Владимир Васильевич;
	кандидат технических наук, Абакумов Александр Евгеньевич;
Ведущая организация:	ФГУП «Федеральный научно-производственный центр «Алтай», г. Бийск

Защита состоится 2 декабря 2008 г. в 14.30 часов на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.08 при Томском политехническом университете адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехнического университета

Автореферат разослан 31 октября 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета,
кандидат технических наук,
доцент Петровская Т.С.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследований

Современный рынок испытывает дефицит высокоэффективных теплоизоляционных материалов неорганической природы с жесткой ячеистой структурой, заданной геометрической формой и размерами. Большинство производимых материалов имеют волокнистое строение, часть - органическую природу, что значительно ограничивает сферу применения таких материалов и усложняет проектные решения. Применение жидкого стекла в сочетании с высокоэффективными наполнителями позволяет создать материалы, обладающие уникальным сочетанием свойств: жесткой ячеистой структурой, заданными геометрическими размерами и формой, низким коэффициентом теплопроводности, негорючестью, высокой технологичностью и экологичностью при сравнительно низкой себестоимости. Применяя такие теплоизоляционные материалы в гражданском строительстве, можно с успехом решить проблемы связанные с дефицитом теплоизоляционных материалов, энергосбережением и соответствием вновь возводимых и реконструируемых зданий нормам СНиП

Актуальной задачей является разработка технологии получения теплоизоляционных материалов на основе жидкого стекла с равномерной пористой структурой, низким коэффициентом теплопроводности и повышенной водостойкостью.

Диссертационная работа выполнялась: при поддержке индивидуального гранта Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе УМНИК 2007г; в рамках госбюджетной темы НИР 1.29.01 «Изучение физико-химических закономерностей процессов переработки органического и минерального сырья и продуктов на их основе»; в рамках х/д 5-8/08 «Исследование и разработка технологии получения композиционного теплоизоляционного материала с использованием базальтовой чешуи».

Объект исследования – жидкостекольные композиции, получаемые введением неорганических добавок и наполнителей в жидкое стекло.

Предмет исследования – процессы формирования структуры, фазового состава и свойств высокопористых материалов с жесткой ячеистой структурой на основе жидкостекольных композиций, а также технологии получения теплоизоляционных материалов с заданными свойствами на основе жидкостекольных композиций.

Цель работы: разработка способов управления процессами термической поризации жидкостекольных композиций для получения теплоизоляционных материалов с заданными свойствами.

Для достижения цели решались следующие задачи:

1. комплексное исследование свойств сырьевых материалов с целью выбора критериев оценки качества и пригодности сырья для получения термопеносиликатных материалов;

2. исследование физико-химических процессов, протекающих при термической поризации жидкостекольных композиций;
3. выбор компонентного состава с учетом особенностей эксплуатационных характеристик термопеносиликатных материалов;
4. разработка технологии и практических рекомендаций по управлению процессами поризации жидкостекольных композиций.

Научная новизна

1. Установлено, что нанодисперсная система жидкого стекла является неустойчивой и разрушается при воздействии химических добавок (растворов солей и оснований двух- и трехвалентных металлов) в результате протекания реакций обмена и гелеобразования, или при введении инертных минеральных добавок в результате адсорбционного связывания свободной воды в составе жидкого стекла. Химические добавки вводятся в количестве 2-4% (мас.) от стехиометрически необходимого по реакции обмена.
2. Установлено, что взаимодействие силиката натрия с растворами химических добавок в количествах более 4% (мас.), приводит к разрушению структуры жидкого стекла и снижению поризационной способности смеси. Для сохранения поризационной способности химические добавки необходимо вводить в виде сухих, тонкодисперсных порошков, что резко замедляет диффузионные процессы ионного обмена между реагирующими компонентами смеси и увеличивает время достижения равновесного состояния.
3. Установлено, что при взаимодействии силиката натрия с солями щелочноземельных металлов скорость протекания прямой реакции обмена можно значительно уменьшить, в соответствии с принципом Ле-Шателье, введением в жидкое стекло химической добавки, содержащей продукт данной обменной реакции. При использовании порошка соли $CaCl_2$ необходимо вводить добавку смеси солей $CaCl_2$ и NaCl в соотношении 1:9 - 9:1.
4. Установлено, что процесс термической поризации жидкостекольных композиций характеризуется двумя значениями кажущейся энергии активации. В интервале температур 100-120°С , $E_п$=15-30 кДж/моль, что соответствует энергии разрыва водородных связей, а при температурах 120-400 °С, $E_п$= 40-100 кДж/моль, где преобладающим является механизм вязкого течения.
5. Введение добавки сухой смеси солей щелочных и щелочноземельных металлов способствует развитию при термической поризации жидкого стекла процессов образования твердых растворов замещения и совместной кристаллизации образующихся силикатов щелочноземельных металлов и исходных солей по общим межатомным плоскостям. Повышение степени кристалличности межпоровых перегородок приводит к увеличению прочности пористой структуры в 1,5-2 раза и увеличению водостойкости изделий.

Практическая ценность работы

Разработаны составы и методы управления процессами поризации жидкостекольных композиций. Применение результатов научно-исследовательской работы позволяет получать водостойкие термопеносиликатные изделия с плотностью 150-250 кг/м^3 и прочностью 0,3-1,3 МПа.

Разработаны два варианта технологии получения термопеносиликатных изделий, включающие механическую и жидкостную грануляцию жидкостекольных композиций. Оборудование используется стандартное с низкой материалоемкостью, а технологические процессы непрерывны и характеризуются малой энергоемкостью.

По предложенным технологическим схемам ЗАО «Базальтопластик» были выпущены пробные партии теплоизоляционного материала, что подтверждается актом о внедрении.

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на X и XII Международном научном симпозиуме имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск 2005, 2007); IV, VI - VIII Всероссийской научно-практической конференции «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья» (г. Бийск 2004, 2006- 2008); XII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современная техника и технологии» (Томск 2006г.); IV Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск 2006 г);

На защиту выносятся:

1. Методы управления процессами термической поризации жидкостекольных композиций и оценки ее эффективности с помощью объемных фазовых характеристик.
2. Механизм процесса поризации жидкого стекла и жидкостекольных композиций с добавками минеральных наполнителей и сухой смеси солей щелочных и щелочноземельных металлов.
3. Закономерности формирования прочных межпоровых перегородок термопеносиликатов в процессе термической поризации жидкостекольных композиций.
4. Составы и технологии изготовления термопеносиликатных изделий повышенной прочности и водостойкости.

Личный вклад

Автор участвовал в разработке задач исследования, выборе направления и методов исследования. Самостоятельно обрабатывал экспериментальные данные. Обосновывал основные положения диссертационной работы и формулировал выводы. Более 90% работы выполнено диссертантом лично.

Публикации по работе: по материалам диссертационной работы опубликовано 10 работ в сборниках тезисов и докладов, трудах и материалах Всероссийских и Международных конференциях, в том числе 1 статья в рецензируемом журнале, подана 1 заявка на Патент РФ.

Структура и объем диссертационной работы.

Работа состоит из введения, четырех глав, основных выводов, списка литературы из 118 наименований; содержит 140 страниц машинописного текста и включает 44 рисунка, 13 таблиц и 1 приложение

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, поставлена цель работы, определены задачи исследований, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе (Современное состояние и перспективы развития технологии неорганических теплоизоляционных материалов) представлены обзор современного состояния отрасли неорганических теплоизоляционных материалов (ТИМ), оценены перспективы применения жидкостекольных композиций (ЖСК) для получения ТИМ. Даны общие теоретические представления относительно структуры жидкого стекла и процессов формирования пористой структуры материалов на его основе. Поставлены цели и задачи работы. В области исследований структуры жидкого стекла и прикладных аспектов его применения известно большое количество работ как отечественных (Григорьев П.Н., Матвеев М.А., Корнеев В.И., Сычев М.М., Малявский Н.И., Горлов Ю.П., Козик В.В.), так и зарубежных (Айлер и др.) и многих других ученых. Тем не менее, до настоящего времени не выявлены механизмы и закономерности формирования прочных межпоровых перегородок при термической поризации ЖСК, обеспечивающие стабильность этого процесса.

Во второй главе (Характеристика сырьевых материалов. Методы и методики исследования) приводятся данные о применяемых в работе методах и методиках исследований исходных материалов и полученных термопеносиликатных (ТПС) материалов, а также дана характеристика исходных материалов. Приведена и обоснована структурно-методологическая схема работы.

В работе использовалось жидкое стекло, по ГОСТ 13078-81 для строительства со следующими характеристиками: плотность 1500 кг/м^3, водосодержание 55% (мас.), силикатный модуль 3.

В качестве минеральных добавок в данной работе использовались молотые (менее 200 мкм) горные породы и техногенные продукты: песок кварцевый (антоновский кварцит), известняк Каменского месторождения (Томская область) и доломитизированный известняк г. Красноярск, бурый железняк Бакчарского месторождения (Томская область), вспученный перлит, малахит, магний углекислый основной, магнезиальная и кальциевая известь в активном и гашеном состоянии, гидроксид алюминия, базальтовая чешуя.

Соли щелочных металлов, использованные в работе: $NaCl$, K_2CO_3, Na_2CO_3, KNO_3, $NaNO_3$, K_2SO_4, Na_2SO_4, $NaHCO_3$. В работе использовались технические, чистые и химически чистые вещества.

Соли двух и трехвалентных металлов, использованные в работе в качества добавок: $CaCl_2$, $CaSO_4$, $MgCl_2$, $MgSO_4$, $AlCl_3$. В основанной массе исследований использовались технические продукты.

При исследовании свойств сырьевых материалов и полученных образцов применяли рентгенофазовый анализ (ДРОН-3М), комплексный термический анализ (SDT Q600), электронную (Siemens SEM 515) и оптическую микроскопию, инфракрасную спектроскопию (TERMO Nicolet 5700) и прочие стандартные методы анализа.

Оригинальная методика определения водостойкости полученных образцов ТИМ, заключается в следующем: образцы материала одинаковой плотности (150-200±20 кг/м^3) и объема одновременно помещаются в емкость с водой. Водостойкость, в сутках определяется по разрушению материала или значительному снижению прочности.

В третьей главе (Физико-химические процессы при формировании пористой структуры теплоизоляционных материалов из жидкого стекла) приведены результаты исследований процессов формирования пористой структуры материалов из чистого жидкого стекла. Отражены процессы, протекающие при термической обработке жидкого стекла. Представлены особенности процессов холодной и термической поризации. Отдельно исследовано влияние технологических параметров жидкостной грануляции на структурообразование и свойства термопеносиликатных (ТПС) материалов.

Процессы, происходящие при нагревании жидкого стекла. При умеренном нагревании натриевое жидкое стекло по мере потери влаги увеличивает вязкость и затвердевает при снижении содержания воды до 20-30% (мас.) Для используемого жидкого стекла ДТА и ТГА кривые представлены на рис. 1.

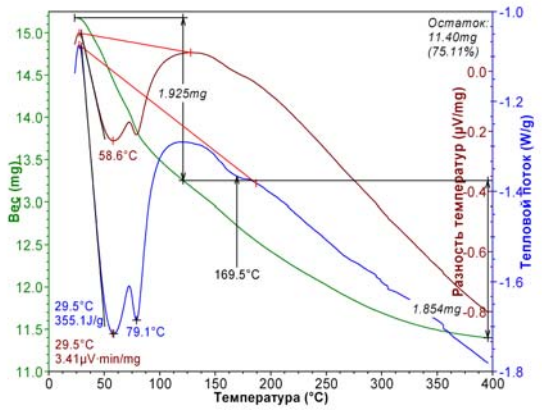

Рис. 1. Комплексная термограмма ксерогеля натриевого жидкого стекла

Эндоэффекты соответствуют физико-химическим процессам разложения жидкого стекла с испарением воды. Столь низкие температуры дегидратации объясняются малой навеской: при увеличении массы навески скорость прогрева материала падает, и температуры эффектов смещаются (113°С и 155°С).

Важным аспектом для рассматриваемых процессов является темп нагревания. Если давление насыщенного пара в глубинных слоях оказывается выше атмосферного давления, то происходит вспучивание материала. Таким образом, **главной движущей силой процесса термической поризации жидкостекольных композиций является повышение давления паров воды при повышении температуры внутри ЖСК.**

Для определения оптимальных параметров технологического процесса получения термопеносиликатных материалов необходимо использовать методики, позволяющие контролировать объемный фазовый состав поризуемой системы в начальном, текущем и конечном состоянии. В основе этих методик лежит закон постоянства объемного фазового состава, формулируемый следующим образом: независимо от вида дисперсной системы или структуры, вида и величины энергетического воздействия, в любой момент времени сумма

объемных долей твердой, жидкой и газообразной фаз системы есть величина постоянная и равна единице.

В математическом виде, для процесса поризации ЖСК, закон записывается следующим образом:

$$К_{тн}+К_{жн} = К_{тi}+К_{жi}+К_{гi}=\ldots= К_{тк}+К_{гк}=1, \qquad (1)$$

где $К_т$, $К_ж$, $К_г$ – объемное содержание твердой, жидкой и газообразной фаз в системе на соответствующей технологической стадии.

На основе этого закона можно получить параметр (n), характеризующий интенсивность процессов структурообразования в динамичных системах. Он показывает относительное изменение соотношения объемной концентрации твердой фазы и свободного порового пространства, при переходе дисперсной системы из одного состояния в другое, под влиянием внешнего энергетического воздействия (химического, механического или теплового.) Величину n можно определить из соотношения:

$$\frac{K_{T2}}{1-K_{T2}} = n\frac{K_{T1}}{1-K_{T1}}, \quad (2)$$

где $К_{т1}$, $К_{т2}$ – объемная доля твердой фазы в начале и конце поризации системы.

Если в системе не происходит никаких изменений, то n=1. Уменьшение объема системы характеризуется n>1, а при ее увеличении (поризация) n<1. Если нормировать изменение параметра n в пределах (0-1), то при поризации степень перестройки структуры (α_n) материала можно определить по соотношению:

$$\alpha_n = \frac{1/n_i - 1}{1/n_i} = 1 - n_i, \qquad (3)$$

где $1/n_i$ - вспучиваемость материала в процессе или в конце воздействия на дисперсную систему; $1/n_i=V_2/V_1$ (V_2 и V_1 – объем системы конечном и начальном состояниях, $м^3$)

Из последней зависимости видно, что чем большим значением параметра α_n характеризуется переход системы из начального состояния в конечное, тем интенсивнее протекают процессы поризации данной системы и перестройки структуры материала. Этот параметр можно использовать в качестве зависимой переменной в кинетических исследованиях. Кроме того, из этих формул следует важный технологический вывод: чем выше объемная концентрация твердой фазы в исходном материале, тем интенсивнее происходит процесс поризации.

Второй важной предпосылкой для получения ТПС с оптимальными характеристиками, является соблюдение принципа соответствия скорости протекания физико-химических процессов выделения и испарения влаги и скорости формирования новой структуры материала (поризация).

Оценка процесса поризации жидкого стекла проводилась с помощью кинетических исследований. Используя в качестве зависимой переменной степень перестройки структуры α_n, можно проводить сравнительный анализ различных составов ЖСК, рассчитать константы скоростей и энергий активации процессов поризации, с учетом начального и конечного состояния системы.

Кинетику поризации ЖСК исследовали с помощью прибора Шилла, модифицированного для работы с термопеносиликатными материалами. Жидкое

стекло с помощью шприца разливали по пластиковым кюветам цилиндрической формы. Когда образец диаметром 50 мм и высотой 2-3 мм приобретал достаточную прочность и твердость в результате сушки, его извлекали из кюветы и определяли начальные параметры ($К_{т1}$, $К_{ж1}$).

Поризация образцов проводилось следующим образом: в лабораторную шахтную печь помещали гильзу прибора с измерительным штоком, печь и прибор нагревали до заданной температуры процесса (200, 250, 300, 350, 400 и 450°С). Затем в горячую гильзу помещали дискообразный образец (или определенное количество гранул) и отмечали скорость поднятия измерительного штока по миллиметровой шкале. Температурное поле стабилизировалось через 2-3 мин от начала эксперимента, тогда как весь процесс поризации занимал от 10 до 20 мин. Гранулы и образцы в каждой серии экспериментов старались готовить в одинаковых условиях. На основе полученных данных рассчитывали значения параметров: $К_{ті}$, $П_i$, n_i, и α_{ni}.

Анализ полученных экспериментальных данных позволил выявить общие закономерности процессов поризации.

Процесс поризации состоит из трех основных этапов, длительность и характер протекания которых зависит от вида и количества содержащейся влаги в материале.

– первый этап – прогрев материала до температур 100-120°С, в этом интервале исходный твердый материал частично переходит в псевдопиропластичное состояние и начинает деформироваться с увеличением объема.
– второй этап – при температурах 130-150°С происходит интенсивное выделение свободной и адсорбционной влаги, наблюдается интенсивная поризация материала (α_n = 0.7-0.8).
– третий этап – при температурах более 150°С происходит удаление конституционной влаги, окончательная перестройка структуры и завершение протекающих физико-химических процессов (α_n=0,96-0,98).

Иллюстрация процесса поризации жидкого стекла представлена на рис. 10.

Анализируя полученные данные и макроструктуру полученных образцов, можно сделать вывод, что при формировании структуры изделия с максимальной однородностью структуры наибольший вклад вносит конституционная вода, которая начинает удаляться при температурах выше 150°С, тогда как удаление избытка адсорбционной влаги на начальных стадиях приводит к образованию крупных сквозных пор и каналов в материале. Поэтому исходная ЖСК должна содержать минимальное количество свободной и адсорбционной воды.

Уменьшить влияние свободной воды можно следующими способами:

– прямой тепловой сушкой и превращением жидкого стекла в ксерогель;
– жидкостной грануляцией растворимого силиката в растворах хлоридов кальция, алюминия, магния или их смесей (с последующей сушкой);
– введением в жидкое стекло минеральных наполнителей (увеличение $К_т$) или химических добавок, вызывающих развитие процесса

гелеобразования и превращения жидкообразной исходной смеси в твердообразную, которую можно гранулировать на шнековых грануляторах.

Исследование влияния технологических параметров жидкостной грануляции на поризацию гранул, структурообразование и свойства термопеносиликатных материалов проводилось в следующей серии экспериментов.

Жидкостная грануляция осуществляется следующим образом: капли жидкого стекла, прошедшие через фильеру, попадают в ванну с раствором хлорида кальция (плотностью 1200-1400 кг/м^3), где выдерживаются в течение определенного времени (до 20 мин). Получаются гранулы размером 3-5 мм, содержащие внутри исходную жидкостекольную композицию. Упрочнение поверхности гранулы происходит в результате протекания обменных реакций между силикатом натрия и раствором хлорида кальция, по следующей схеме:

$$Na_2O{\cdot}3SiO_2{\cdot}nH_2O + CaCl_2 = CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}mH_2O + 2Si(OH)_4 + 2NaCl \qquad (4)$$

Образующиеся в поверхностном слое в результате этого взаимодействия гидросиликаты кальция и гель кремневой кислоты формируют быстро упрочняющуюся во времени оболочку.

Были проведены серии экспериментов с варьированием плотности и температуры раствора хлористого кальция, времени выдержки гранул в растворе, температуры поризации и начальной влажности жидкостекольного бисера.

Обработку полученных экспериментальных данных проводили согласно подходам приведенным выше. Графики полученных зависимостей представлены на рисунках 2 и 3.

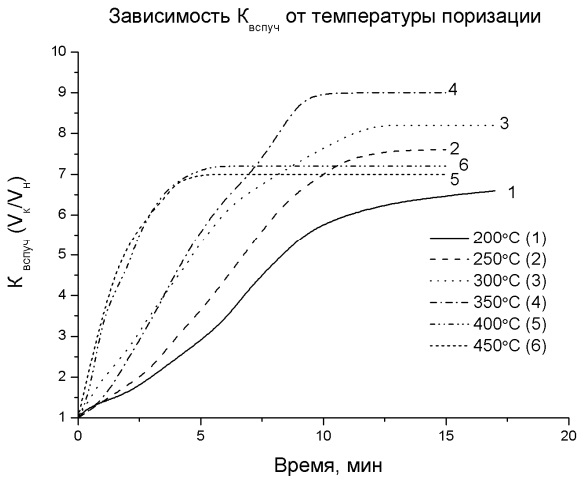

Рис. 2. Зависимость $К_{вспуч.}$ от температуры поризации

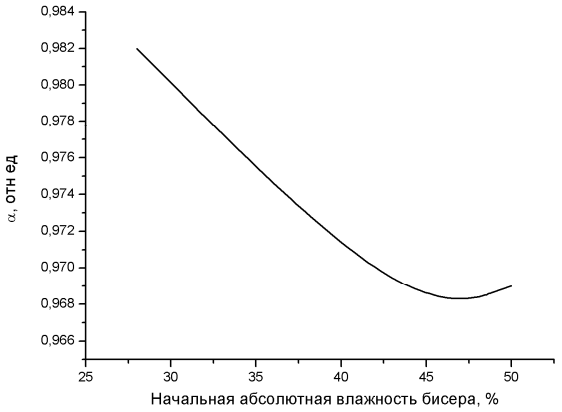

Рис. 3. Зависимость степени перестройки структуры от начальной влажности жидкостекольного бисера

Из рис. 2, отражающего зависимость $К_{всп}$ от температуры процесса поризации, видно, что наибольший коэффициент вспучивания достигается при температуре 350°С. Данный график подтверждает влияние скорости нагрева на поризуемость жидкого стекла. Чем выше скорость прогрева массива, тем быстрее происходит увеличение объема и более полно удаляется вода, но при достижении критических значений скорости нагрева часть воды удаляется из структуры по сквозным каналам, что приводит к увеличению плотности поризованного материала (температуры 400 и 450°С).

Изменение зависимости параметра α от начальной влажности бисера, представленное на рис. 3 подтверждает теоретические выводы: чем выше $К_т$ в первоначальном состоянии (меньшее влагосодержание), тем эффективнее идет процесс перестройки структуры.

Результатом проведенных исследований являются основные параметры, для технологии, включающей жидкостную грануляцию: плотность раствора хлористого кальция 1300-1350 кг/м^3, температура раствора 15-30°С, время выдержки гранул в растворе 10-15 мин, начальная абсолютная влажность жидкостекольного бисера 25-30%, температура поризации 330-450°С и время поризации 60-90 мин при толщине изделия 5 см.

<u>В четвертой главе</u> (Процессы формирования структуры теплоизоляционных материалов на основе жидкостекольных композиций и технологии их изготовления) рассмотрены вопросы влияния вводимых добавок на процессы формирования структуры ТПС материалов.

В первой части исследованы процессы, протекающие при термической обработке используемых добавок. Отражены вопросы взаимодействия добавок с жидким стеклом при нормальных и повышенных температурах. Приведена классификация добавок, используемых для введения в жидкое стекло. Изучено с применением кинетических исследований влияние технологических добавок на фазообразование, структурообразование и свойства теплоизоляционных материалов.

Многообразие минеральных наполнителей и химических добавок предполагает эмпирическое многообразие составов ЖСК. Полезную информацию о механизме влияния минеральных наполнителей и химических добавок на свойства ЖСК, как на стадии приготовления, так и при поризации, можно получить на основе анализа объединенного уравнения 1-го и 2-го законов термодинамики:

$$\Delta G=P\Delta V+\sigma\Delta s+\mu\Delta n+\varphi\Delta q-T\Delta S=\Delta H-T\Delta S, \qquad (5)$$

где ΔG – свободная энергия Гиббса, по величине и знаку которой можно прогнозировать интенсивность и направление изменения энергетического состояния и свойств дисперсной системы;

ΔH – энтальпийный фактор системы, слагающийся из четырех возможных и взаимосвязанных энергетических воздействий на систему;

$T\Delta S$ – энтропийный фактор, характеризующий изменение степени беспорядка в исследуемой системе при энергетическом воздействии, в том числе и термическом;

Энтальпийный фактор (ΔH) изменяется при поризации за счет совершения системой следующих видов работ:

- изменения объема системы в процессе испарения жидкости;
- образования новой поверхности и увеличения поверхностного натяжения твердой фазы;
- изменения химического потенциала, фазового и компонентного состава системы при переходе ее из пиропластичного в твердое состояние;
- работы перемещения зарядов при вязко-пластичном течении вещества и увеличения напряженности электрического поля при формировании развитой поверхности порового пространства.

Энтропийный фактор (-TΔS) увеличивается при поризации не только за счет резкого подъема температуры, но и положительного роста энтропии в процессе увеличения объема системы, сопровождающегося увеличением суммарной поверхности поровой структуры, уменьшением толщины межпоровых перегородок. Увеличение степени беспорядка в поризованной системе, обеспечивает ей наиболее стабильное состояние.

Исходя из данных предпосылок, сформировавшихся в результате теоретического анализа исследований и опытных данных, можно предложить следующую классификацию добавок, используемых при формировании ЖСК:

- инертные по отношению к жидком стеклу, выполняющие роль каркасообразующего наполнителя в готовом изделии;
- гелеобразующие - химические вещества, вызывающие реакцию гелеобразования жидкого стекла, разрушая, таким образом, его полимерную структуру;
- термореактивные добавки, которые не взаимодействуют с жидким стеклом, и при нагревании разлагаются, выделяя газообразные продукты.

Для инертных наполнителей отмечены следующие закономерности: пока добавка корректно входит в состав ЖСК, не разрушая коллоидной структуры самого жидкого стекла, она будет оказывать упорядочивающее действие на макроструктуру теплоизоляционного материала и повышать физико-механические показатели изделия. Когда объемное содержание добавки превысит предельное для данного вещества значение, жидкое стекло коагулирует с выделением воды и образованием кремнегеля, что негативно сказывается на вспучивающейся способности ЖСК. В данной работе использовали следующие наполнители инертного класса: кварцевый песок, трепел, диатомит, перлит, дегидратированный бурый железняк (Fe_2O_3), MgO, CuO, базальтовая чешуя (БЧ). Количество вводимого наполнителя зависит, прежде всего, от удельной поверхности, электрического потенциала порошка, адсорбционной и катионообменной способности вещества.

В качестве гелеобразующих веществ в данной работе использовали соли хлоридов кальция и магния. Для добавок растворимых солей щелочноземельных металлов важно, в каком агрегатном состоянии вводится вещество. Для достижения определенной вязкости и перехода исходной композиции из жидкотекучего состояния в вязкое или твердообразное, могут использоваться различные вещества. С целью сохранения поризационной способности композиции необходимо, чтобы нужный технологический эффект достигался при максимальном сохранении исходной структуры жидкого стекла. Интенсивность протекания реакции между жидким стеклом и солями, в основном, зависит от скорости процессов на границе жидкое стекло – реагент. Как правило, при взаимодействии с солями двух и трехвалентных металлов (например, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $AlCl_3$) образуются гидросиликаты щелочноземельного металла, гель кремневой кислоты и соответствующая натриевая соль.

Введение насыщенных водных растворов хлоридов кальция или магния в жидкое стекло приводит к лавинообразной реакции, не позволяющей равномерно распределить реагенты по массиву композиции. Например, введение концентрированного раствора хлористого кальция в количестве 2% (мас.) (в

расчете на сухое вещество) приводит к резкому гелеобразованию. Смесь через 2-5 секунд становится не технологичной, и расслаивается с образованием крупных агрегатов. При такой организации процесса ЖСК имеет неоднородную структуру и низкую поризационную способность, что приводит к образованию структуры ТПС изделий с крайне неоднородной пористостью. Если вводить аналогичное количество соли в сухом кристаллическом состоянии, реакция протекает значительно медленнее, т.к. лимитирующей стадией в этом случае является процесс растворения соли и диффузия образовавшихся ионов. Жидкое стекло плавно переходит в гелеобразное состояние и скорость взаимодействия с солью снижается. Время перемешивания такой композиции составляет несколько минут. Такой метод подготовки ЖСК позволяет равномерно распределить компоненты и в целом сохранить поризационную способность геля.

Термореактивные добавки – это группа веществ, не растворимых в щелочных силикатах и не вступающих с ними в заметное обменное взаимодействие при нормальной температуре, тогда как при нагревании эти добавки вступают в химическое взаимодействие с щелочным силикатом, участвуя в образовании водонерастворимого материала поровых перегородок, и зачастую разлагаются с выделением газообразных продуктов, что способствует процессу поризации. Примером подобных веществ, использованных в данной работе, служат карбонаты кальция и магния ($CaCO_3$, $MgCO_3$) бурый железняк ($FeOOH$), малахит ($CuCO_3*Cu(OH)_2$), брусит ($Mg(OH)_2$), магний углекислый основной ($MgOH*MgCO_3*nH_2O$)и др.

Анализ результатов взаимодействия вводимых добавок с жидким стеклом при нормальных условиях приводит к выводу о том, что химическое обменное взаимодействие на этапе формирования ЖСК должно быть минимальным. В этом случае сохраняется максимальная поризационная способность смеси. Уменьшить негативное воздействие обменных реакций можно основываясь на фундаментальных положениях закона действующих масс и принципа Ле-Шателье. Согласно закону действующих масс скорость реакции прямо пропорциональна концентрации реагирующих веществ. Химическое обменное взаимодействие можно рассматривать как сумму прямой и обратной реакций, протекающих с различной скоростью. Например, взаимодействие хлорида кальция и щелочного силиката, при стандартных условиях, характеризуется высокой константой скорости в прямом направлении, так как образуются малорастворимые гидросиликаты кальция. Согласно принципу Ле-Шателье введение продуктов реакции в смесь с исходными реагентами позволяет замедлить прямую реакцию. Таким образом, введение $NaCl$ совместно с $CaCl_2$ позволяет замедлить разложение жидкого стекла, что позволяет сохранить поризационную способность жидкостекольной композиции при сравнительно высоких дозировках хлорида кальция.

В условиях повышенных температур возможно протекание физико-химических процессов и реакций, которые не характерны для жидкостекольных смесей при стандартных условиях. При повышении температуры увеличивается растворимость малорастворимых компонентов композиции, появляется возможность синтеза новообразований в аморфной и кристаллической фазе, увеличивается скорость реакций между силикатом натрия и введенными

добавками. При повышении температуры, когда ЖСК находится в пиропластическом состоянии, возможно образование твердых растворов замещения по гетеровалентному механизму. Так как ионные радиусы натрия и кальция близки по размеру ($0{,}98\cdot10^{-10}$ и $0{,}98\cdot10^{-10}$ м соответственно), то возможно образование непрерывного ряда твердых растворов, общий состав которых можно выразить формулой $(Ca,Na)SiO_3$. Ионы, обладающие различным строением электронных оболочек, несмотря на близость ионных радиусов, не изоморфны, по этой причине медь никогда не замещает натрий. Этот теоретический постулат доказан введением добавок малахита и CuO в жидкое стекло. Введение последних не приводит к значительному повышению прочности и водостойкости межпоровых перегородок.

Наиболее часто встречающимися в силикатах парами взаимозаменяемых элементов являются:

$$Ca^{2+} \rightarrow 2Na^{+};$$
$$Na^{+} + Si^{4+} \rightarrow Ca^{2+} + Al^{3+}.$$

Введение комбинированной добавки солей хлористого кальция и натрия приводит к появлению кристаллических новообразований в продуктах термической поризации, характеризующихся межплоскостными расстояниями соответствующими волластониту (3.23, 2.97, 2.82, 1.99, 1.63)$\cdot10^{-1}$ нм, кристаллическому хлориду кальция (2.84, 2.32, 1,9)$\cdot10^{-1}$ нм и хлориду натрия (2.82, 1.99, 1.63)$\cdot10^{-1}$ нм. Интенсивность пиков варьируется соответственно количеству введенной добавки и компонентному составу. На рисунке 4 представлены рентгенограммы составов, где использовалась комбинированная добавка - смесь $CaCl_2$ и NaCl в соотношении 50:50 и варьировалось количество добавки по отношению к жидкому стеклу (2, 5, 6% (мас.)). Анализируя данные, отмечаются смещения полученных рефлексов отвечающих межплоскостным расстояниям (2.82, 1.99, 1.63)$\cdot10^{-1}$ нм, на основании чего можно сделать вывод о возникновении твердых растворов в системе жидкое стекло - хлорид кальция – хлорид натрия. Образовавшиеся при термической поризации ЖСК волластонит и твердый раствор $Na_2O\cdot CaO\cdot SiO_2$ армируют межпоровые перегородки, придавая им свойства стеклокристаллического материла, что способствует повышению прочности и водостойкости изделий. Так, при введении комбинированной добавки $CaCl_2$ и NaCl состава 50:50 в количестве 2% (мас.) прочность образцов увеличивается в 1,5 раза, а структура изделия становится равномерно жесткой по всему объему изделия.

Введение комбинированной добавки $MgCl_2$ и NaCl приводит к совместной кристаллизации силикатов магния (3.28, 2.97, 2.87, 2.37, 2.02)$\cdot10^{-1}$ нм и хлористого натрия (2.82, 1.99, 1.63)$\cdot10^{-1}$ нм, что отражается в смещении главных максимумов, см рис.5. Повышение количества вводимой комбинированной добавки, независимо от соотношения $MgCl_2$ и NaCl приводит к увеличению пика 2.00 и снижению остальных отражений, что может интерпретироваться образованием твердых растворов замещения: силикат натрия – натрий – магниевый силикат – силикат магния.

Введение добавки $Mg(OH)_2$ в количестве 10% (мас.) при термическом нагреве, приводит к появлению новообразований и твердых растворов замещения в кристаллической форме. На рентгенограмме отмечаются пики соответствующие

$Mg(OH)_2$ (4.78, 2.36, 1.79, 1.57, 1.49)·10^{-1} нм, MgO (2.43, 2.10, 1.48, 1.27, 1.21)· ·10^{-1} нм, $Na_2O{\cdot}2MgO{\cdot}6SiO_2$ (4.85, 2.85, 2.35, 2.12, 2.00)·10^{-1} нм. Предварительная обработка – частичная поризация ЖСК в поле токов СВЧ, приводит к снижению рефлексов, отвечающих MgO и $Mg(OH)_2$ и увеличению рефлексов, соответствующих силикату магния (2.87, 2.45, 2.11, 2.01)·10^{-1} нм и $Na_2O{\cdot}2MgO{\cdot}6SiO_2$ (4.85, 2.85, 2.35, 2.12, 2.00)·10^{-1} нм, рис. 6.

Введение доломитизированного известняка, как в чистом виде, так и в смесях с содой, приводит к появлению рефлексов на рентгенограмме отличных от составляющих компонентов. В продуктах обнаруживается кальций-магниевый силикат (2.99, 2.53, 2.20, 2.07, 1.97, 1.62)·10^{-1} нм, и натрий-кальциевый силикат (3.97, 3.55, 3.04, 2.99, 2.39, 2.20, 2.07, 1.88, 1.71)·10^{-1} нм совместно с исходными реагентами. Растворимость карбоната кальция низкая при нормальных условиях, возрастает при термической обработке, что приводит к армированию перегородок кристаллическими новообразованиями и увеличению водостойкости. Рентгенограмма состава 83% (мас.) жидкого стекла, 10% (мас.) доломитизированного известняка и 7% (мас.) соды представлена на рис. 7.

Ксерогели и поризованные образцы следующих составов: чистое жидкое стекло, жидкое стекло с добавкой 2% (мас.) смеси $CaCl_2$ и NaCl состава 50:50, жидкое стекло с добавкой 7 и 10% (мас.) смеси доломитизированного известняка и соды состава 80:20 были исследованы с помощью методов ИК-спектроскопии в области 400-4000 $см^{-1}$ (2,5-25 мкм). В ксерогелях и ТПС образцах обнаруживаются ОН группы химической воды, CO_3 группы, возникающие при карбонизации жидкого стекла, и SiO_4 группы, относящихся к различным структурам: островным, цепочечным и ленточным силикатам. Различия между исходными ксерогелями и поризованными образцами проявляется в небольшом смещении максимумов и увеличении интенсивности поглощения для термически поризованных образцов. У последних появляются интенсивные полосы в области 1720-1730 $см^{-1}$ и изменяется положение максимума и интенсивность у полосы 3600 $см^{-1}$, характерной для ОН групп, что отвечает процессам термической деструкции жидкого стекла.

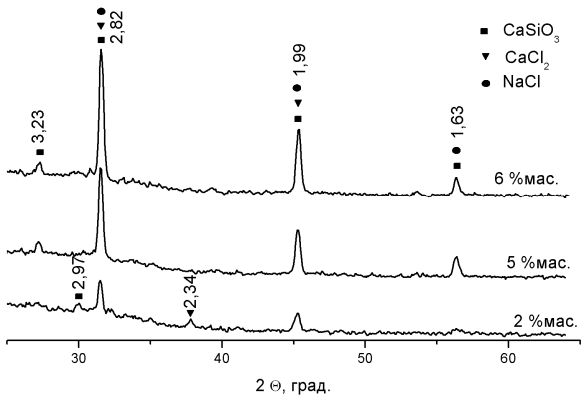

Рис. 4. Рентгенограммы образца с добавкой смеси $CaCl_2$ и NaCl состава 50:50 после термической обработки

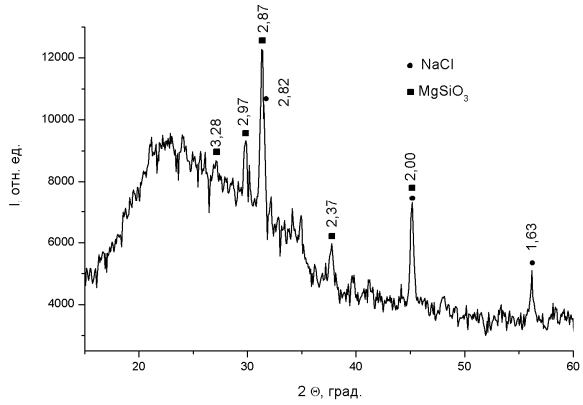

Рис.5. Рентгенограммы образца с добавкой 2% смеси $MgCl_2$ и NaCl состава 50:50 после термической обработки

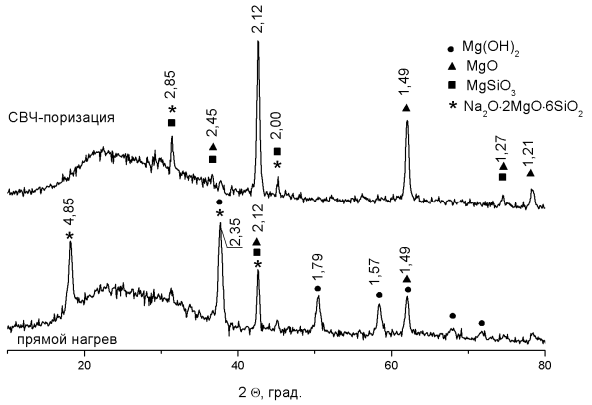

Рис. 6. Рентгенограммы образца с добавкой $Mg(OH)_2$ 10% после термической обработки

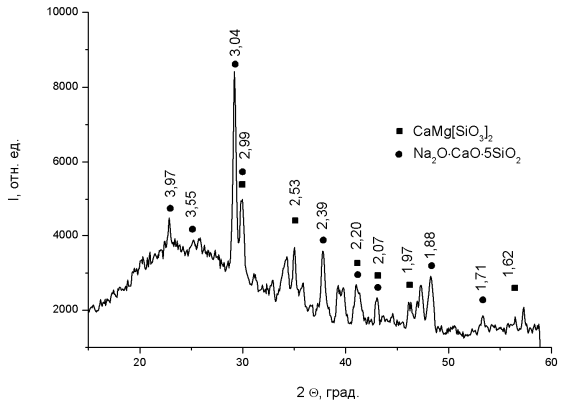

Рис. 7. Рентгенограммы образца с добавкой 10% доломитизированного известняка и 7% соды после термической обработки

На рисунках 8 и 9 представлены микрофотографии образца термопеносиликатного материала с добавкой 8% доломитизированного известняка и 2% соды. Из микрофотографий видно, что поровые перегородки насыщены кристаллическими образованиями с размером 1-5 мкм. В образцах ТПС из чистого жидкого стекла армирования поровых перегородок не происходит, что объясняет низкую прочность таких образцов.

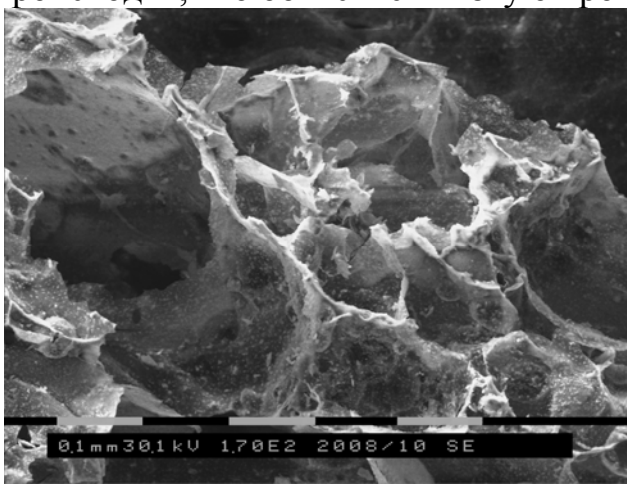

Рис. 8. Микроструктура образца с добавкой 8% доломитизированного известняка и 2% соды после термической обработки. Увеличение 170 раз.

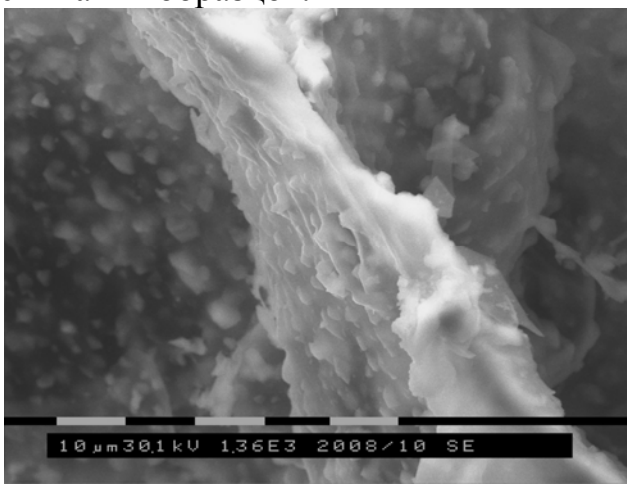

Рис. 9. Микроструктура поровой перегородки образца с добавкой 8% доломитизированного известняка и 2% соды после термической обработки. Увеличение 1360 раз

Оценка влияния солей щелочных металлов и минеральных наполнителей на процесс поризации ЖСК проводилась с помощью кинетических исследований.

При исследовании кинетики поризации использовалось жидкое стекло и наполнители: тонкомолотый известняк, оксид магния (MgO), бурый железняк в необожженном и обожженном виде, малахит ($CuCO_3$*$Cu(OH)_2$) и обожженный малахит (CuO). Составы с обожженными до температуры 500°С и необожженными наполнителями, использовались для оценки степени вклада в общую поризацию газообразных продуктов разложения добавок. Количество вводимого наполнителя – 10% (мас.) Соли: Na_2CO_3, $NaNO_3$, K_2SO_4, NaCl, KNO_3, $NaHCO_3$, K_2CO_3, Na_2SO_4 вводились в количестве 0,5 и 1% от общей массы жидкого стекла.

Влияние исследуемых добавок и наполнителей на процесс поризации ЖСК, представлено в табл. 1.

Обработку полученных данных проводили с помощью уравнения:

$$\alpha_n = 1 - e^{-k\ln\tau} e^b \text{ или } \ln(1-\alpha_n) = -k\ln\tau + b, \qquad (6)$$

где $0<\alpha_n<1$;

k – константа скорости поризации структуры, $с^{-1}$.

На основе кинетических данных строили графические зависимости в координатах

$\ln(1-\alpha_n)=f(\ln\tau)$. Характерные зависимости приведены на рис. 10-12.

Анализируя полученные графики можно отметить следующие закономерности:

- снижение температуры поризации приводит к увеличению времени начала процесса поризации;
- для образца состоящего из чистого жидкого стекла, зависимости представлены прямыми линиями, тогда как введение добавки соли или наполнителя приводит к появлению двух участков на кинетических зависимостях с различными углами наклона к оси времени.

Кажущуюся энергию активации процесса поризации всех ЖСК определяли по методу изоординатных сечений, по формуле:

$$E_П = \frac{R(\ln\tau_1 - \ln\tau_2)}{1/T_1 - 1/T_2}, \qquad (7)$$

где $Е_п$ – кажущаяся энергия активации процесса поризации, кДж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, R=8,314 Дж/(моль·К);

τ_1,τ_2 – время достижения значения α_{ni} при температурах T_1,T_2;

T_1= 573°К, T_2=723°К

Для добавок солей $Е_п$ рассчитывалась при α_n=0,8 и α_n=0,985, а для добавки 10% (мас.) наполнителей при α_n=0,8 и α_n=0,97. Выбор таких значений α_n обусловлен наличием двух прямых участков с различными механизмами поризации, а соответственно и различными значениями $Е_п$. Введение добавок солей в чистое жидкое стекло в количестве более 0,5% (мас.) не привело к улучшению поризационной способности, поэтому результаты приводятся только для добавок 0,5% (мас.)

Скорость поризации оценивалась по степени перестройки структуры α_n во времени на двух участках. Анализируя полученные данные можно оценить влияние вводимых добавок на поризационную способность жидкостекольных композиций. Так, например, скорость поризации на первом участке для композиций с добавками минеральных наполнителей и солей находится в диапазоне от $2{,}9\times10^{-2}$ до $3{,}4\times10^{-2}$ $с^{-1}$, тогда как скорость поризации чистого жидкого стекла на этом этапе ниже – $2{,}5\times10^{-2}$ $с^{-1}$. На втором этапе скорости поризации композиций с добавками составляют от $(0{,}2\text{-}1{,}5)\times10^{-4}$ $с^{-1}$, при скорости поризации чистого жидкого стекла $4{,}4\times10^{-4}$ $с^{-1}$.

Интервал значений $Е_п$=13-30 кДж/моль на первом участке характеризует процесс, сопровождающийся разрывом водородных связей в жидком стекле, а при значениях $Е_п$>40 кДж/моль на втором участке характеризует развитие

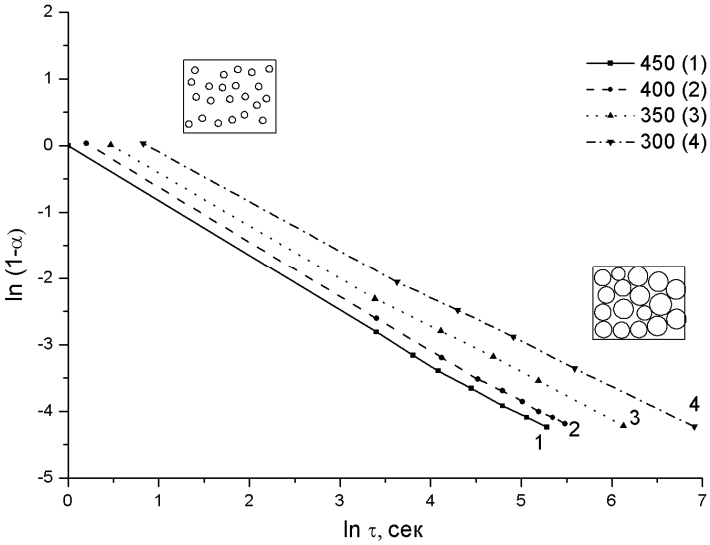

Рис. 10. Кинетика поризации жидкого стекла без добавок

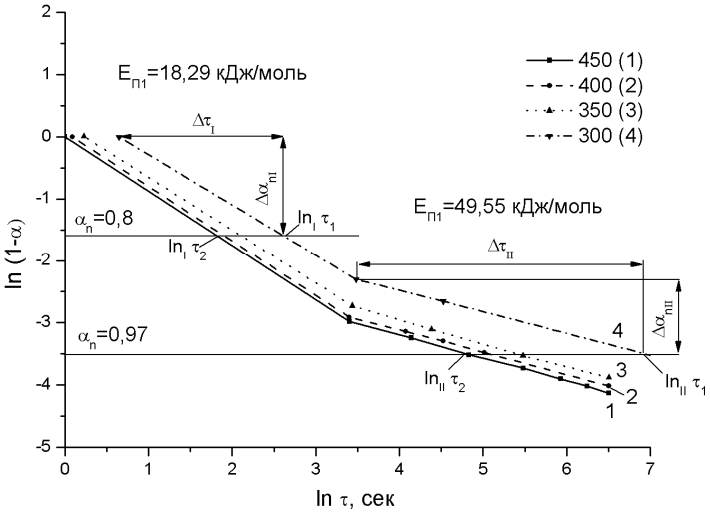

Рис. 11. Кинетика поризации жидкостекольной композиции с добавкой 10% (мас.) FeOOH

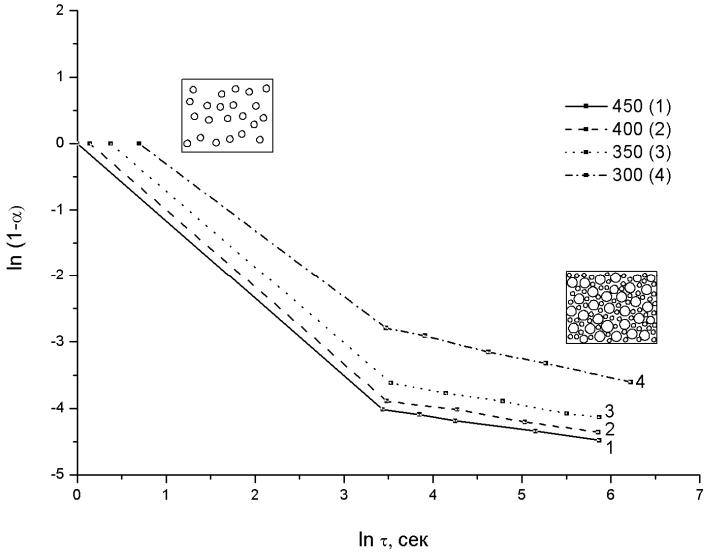

Рис. 12. Кинетика поризации жидкостекольной композиции с добавкой 0,5% (мас.) KNO_3

процесса вязкого течения при поризации системы, где по диффузионному механизму удаляются остатки хемосорбционной влаги и продукты термической деструкции добавок и наполнителей.

Небольшое значение $E_п$ на первой стадии поризации обусловлено участием в процессе поризации материала значительного количества газовой фазы (пары воды). В чистом жидком стекле вода входит в его полимерную структуру, и вся влага системы удаляется более равномерно, тогда как введение добавок и наполнителей в состав ЖСК приводит к частичному разложению жидкого стекла с выделением кремнегеля и переходом воды из хемосорбционного состояния в адсорбционное, малосвязанное состояние. Этим явлением можно объяснить наличие двух участков с различными значениями $E_п$.

Схемы поризации чистого жидкого стекла и ЖСК с добавками минеральных наполнителей и солей иллюстрированы рисунками 10 и 12. В ксерогеле чистого жидкого стекла при поризации наблюдается увеличение объема пор, зародившихся на первой стадии, что приводит к получению материала с низкой объемной плотностью, но очень не равномерной поровой структурой. Толщина таких межпоровых перегородок оказывается менее 0,5 мкм. Введение добавок приводит к более быстрому удалению избытка адсорбционной влаги вначале, зарождению и росту пор на обеих стадиях процесса поризации за счет удаления

паров воды и продуктов термической деструкции добавок. Таким образом формируется равномерная пористая структура, и образуются межпоровые перегородки с толщиной стенки 0,5-1,5 мкм, армированные минеральной добавкой или кристаллическими новообразованиями.

Сравнивая значения $E_п$ поризации ЖСК составов №2 и №3, а также №4 и №5 (табл. 1) можно оценить вклад разлагающейся термореактивной добавки в поризацию композиций. Чем большим значением $E_п$ характеризуется процесс, тем больше сказывается влияние температуры на этом процессе. Анализ данных табл. 1 позволяет сделать важный технологический вывод: при поризации ЖСК целесообразно использовать добавки, обеспечивающие достижение на втором участке кинетической зависимости значения $E_п$>65 кДж/моль. В этом случае формируется однородная и достаточно жесткая структура термопеносиликата.

Таблица 1 – Результаты кинетических исследований

№ п/п	Добавка к жидкому стеклу,% (мас.)	Скорость поризации1 участок, $\Delta\alpha/\Delta\tau\times10^2$, c^{-1}	Скорость поризации-2 участок, $\Delta\alpha/\Delta\tau\times10^4$, c^{-1}	$E_{п1}$, кДж/моль	$E_{п2}$, кДж/моль
1	Жидкое стекло, без добавок	2,51	4,40	24,57	36,25
2	Бурый железняк - 10%	3,16	0,62	18,29	49,55
3	Бурый железняк обожж. - 10%	3,38	0,61	14,90	36,25
4	Малахит ($CuCO_3$*$Cu(OH)_2$) -10%	3,25	0,54	28,60	61,23
5	Малахит обожж. (CuO) - 10%	3,55	1,34	20,94	37,47
6	Известняк ($CaCO_3$) - 10%	3,10	1,04	29,35	66,76
7	MgO - 10%	3,11	0,90	16,52	35,86
8	KNO_3 - 0,5%	3,13	0,38	21,29	92,22
9	Na_2CO_3 - 0,5%	3,32	0,88	13,30	35,05
10	Na_2SO_4 - 0,5%	3,35	0,60	16,17	45,07
11	$NaNO_3$ - 0,5%	3,27	0,37	15,71	39,61
12	K_2SO_4 - 0,5%	3,03	0,25	22,50	98,83
13	K_2CO_3 - 0,5%	3,18	0,22	21,18	81,95
14	$NaHCO_3$ - 0,5%	3,23	0,50	22,10	51,56
15	NaCl - 0,5%	3,25	0,46	17,72	42,70

Исследование влияния совместного введения солей щелочных и щелочноземельных металлов. Экспериментальные данные по хлористым солям повреждают целесообразность использования комбинированных добавок. Был исследовано влияние добавки смесей солей хлорида кальция с хлоридом натрия, хлорида магния с хлоридом натрия и доломитизированного известняка с содой при соотношении компонентов от 10:90 до 90:10% (мас.) Количество вводимой смеси для хлоридов составляло от 1 до 6% (мас.), а для карбонатов до 18% (мас.) Результатом введения этих добавок является значительное увеличение прочности образцов и их водостойкости. При совместном введении хлористого кальция и натрия дозировка $CaCl_2$ может быть увеличена на 30%, по сравнению с добавкой одного хлорида кальция, при сохранении и улучшении морфологических и эксплуатационных характеристик материалов. Аналогичные зависимости отмечаются и для смесей $MgCl_2$ – NaCl. Для смеси хлоридов, вводимых в количестве 2% (мас.), отмечено резкое увеличение прочности структуры изделий при соотношении компонентов смеси 90:10, 50:50 и 10:90. Комбинированная добавка доломитизированного известняка и соды дает значительный эффект при соотношении компонентов 80:20 и количестве смеси в ЖСК 7-10% (мас.)

Растворимость карбоната кальция незначительная при стандартных условиях, увеличивается, когда материал находится в пиропластичном состоянии при повышенном давлении и реакция взаимодействия со щелочным силикатом протекает с образованием твердых растворов замещения и кристаллических сростков, армирующих межпоровые перегородки (см. рис. 4-9).

Исследование физико-химических и эксплуатационных свойств термопеносиликатных материалов

Термопеносиликаты сочетают ряд уникальных эксплуатационных характеристик:

- жесткая пористая структура (размер пор 0,1-2 мм см. рис. 13), с заданной геометрической формой и размерами;
- регулируемый диапазон плотностей от 100 до 300 кг/м^3, что соответствует коэффициенту теплопроводности от 0,045 до 0,095 Вт/м°С и прочности при сжатии от 0,2 до 1,5 МПа;
- абсолютная негорючесть, ТПС относится к негорючим материалам по ГОСТ 30244-94 и обладает сравнительно высокой температурой эксплуатации до 400-500°С , в зависимости от технологических добавок. При превышении верхнего температурного предела эксплуатации материал оплавляется, не выделяя вредных веществ и продолжает сопротивляться тепловому воздействию до момента полного расплавления;
- регулируемая водостойкость. Применение целевых добавок и специальных технологических приемов позволяет получать материалы пригодные для эксплуатации в различных условиях.

Сравнительные характеристики образцов, полученных при проведении экспериментальных исследований, представлены в таблице 2. Так как для таких изделий нет четких стандартов по определению водостойкости, то она определялась по оригинальной методике. Результаты исследования представлены в таблице 3. Если для изделий на чистом жидком стекле время разрушения изделий в воде составляет около суток, для изделий на инертном наполнителе (тонкомолотый песок, пеносиликат, малахит, CuO) до 2 суток, то материалы, изготовленные с применением некоторых термореактивных наполнителей и химических добавок, увеличивают водостойкость в 8-10 раз. Увеличение водостойкости объясняется образованием твердых растворов замещения типа $(Ca,Mg,Na)SiO_3$, кристаллизации волластонита и других щелочноземельных силикатов в процессе термической поризации, что приводит к повышению кристалличности перегородок, увеличению их химической стойкости и прочности. Так как часть пор в ТПС являются сообщающимися, то водопоглощение для образца плотностью 200 кг/м^3 с добавкой 2,5% (мас.) смеси $CaCl_2$ – NaCl (50:50) в условиях непосредственного контакта с влагой или при воздействии насыщенных паров воды, может достигать 100-150% (мас.) и 25-30% (об.) При стандартных условиях объемное водопоглощение оказывается в пределах 1,5% (об.), а массовое в пределах 8% (мас.) Адсорбционному поглощению влаги воздуха значительное сопротивление оказывает поверхностная корочка толщиной 0,1-1,5 мм, образующаяся при термической поризации изделий в замкнутых формах, см. рис. 14.

Таблица 2 - Основные свойства термопеносиликатных изделий.

№ п/п	Состав,% (мас.)	Метод грануляции	Метод поризации	Плотность, кг/м^3	Прочность при сжатии, МПа	λ, Вт/м·°С	Характеристика макроструктуры
1	100% ж.с.	жидкостная	термическая	155	0,37	0,057	равномерная
2	100% ж.с.	жидкостная	термическая	195	0,28	0,068	равномерная
3	100% ж.с.	жидкостная	СВЧ+прогрев	210	0,55	0,072	равномерная
4	100% ж.с.	механическая	термическая	155	0,96	0,061	толстая корка
5	100% ж.с.	жидкостная	термическая	220	0,76	0,076	толстая корка
6	85% ж.с., 15% бурый железняк	жидкостная	термическая	415	1,30	0,141	равномерная
7	85% ж.с., 15% бурый железняк	жидкостная	термическая	350	1,10	0,111	равномерная
8	90%ж.с., 10% $Al(OH)_3$ сухой	жидкостная	термическая	360	2,20	0,114	равномерная
9	97%ж.с., 3% $Al(OH)_3$, жидкий	механическая	СВЧ+прогрев	150	0,47	0,054	равномерная
10	95% ж.с., 5% ЭТС-40 гидролизованный	механическая	термическая	150	0,29	0,056	равномерная
11	90% ж.с., 10% известняк	механическая	термическая	240	0,54	0,078	не равномерная
12	90% ж.с., 10% известняк	механическая	СВЧ+прогрев	230	0,73	0,065	равномерная
13	83% ж.с., 10% известняк, 7% сода	механическая	термическая	280	1,00	0,092	равномерная
14	93% ж.с., 5,6% известняк, 1,4% сода	механическая	термическая	250	1,28	0,079	равномерная
15	93% ж.с., 5,6% известняк, 1,4% сода	механическая	термическая	200	0,45	0,07	равномерная
16	93% ж.с., 5,6% известняк, 1,4% сода	механическая	СВЧ+прогрев	150	0,23	0,600	сквозная пористость
17	90% ж.с., 8% известняк, 2% сода	механическая	термическая	250	0,73	0,081	равномерная
18	90% ж.с., 8% известняк, 2% сода	механическая	термическая	200	0,32	0,072	не равномерная
19	92% ж.с., 8% известняк	механическая	термическая	240	0,90	0,078	поры более 3 мм
20	92% ж.с., 8% известняк	механическая	СВЧ+прогрев	170	0,40	0,064	поры более 3 мм
21	90% ж.с., 10% $Mg(OH)_2$	жидкостная	термическая	290	0,68	0,095	не равномерная
22	90% ж.с., 10% $Mg(OH)_2$	жидкостная	термическая	330	0,81	0,102	не равномерная
23	90% ж.с., 10% $Mg(OH)_2$	жидкостная	СВЧ+прогрев	275	1,10	0,090	равномерная
24	98%ж.с., 2% $CaCl_2$	механическая	термическая	185	0,45	0,066	равномерная
25	96%ж.с., 2% $CaCl_2$, 2% NaCl	механическая	термическая	170	0,59	0,062	равномерная
26	98%ж.с., 2% $MgCl_2$	механическая	термическая	235	1,03	0,081	не равномерная
27	98%ж.с., 2% $MgCl_2$	механическая	СВЧ+прогрев	180	0,43	0,065	равномерная
28	95%ж.с., 2% NaCl, 8% базальтовая чешуя	механическая	СВЧ+прогрев	300	1,43	0,095	очень жесткая, равномерная
29	97,5%ж.с., 2,5% базальтовая чешуя	жидкостная	термическая	340	0,63	0,106	не равномерная
30	97,5%ж.с., 2,5% базальтовая чешуя	жидкостная	СВЧ+прогрев	275	0,61	0,087	равномерная
31	96%ж.с., 2% базальтовая чешуя, 2% $MgCl_2$	механическая	термическая	220	0,46	0,06	крупные полости, неравномерная
32	96%ж.с., 2% базальтовая чешуя, 2% $MgCl_2$	механическая	СВЧ+прогрев	220	0,87	0,056	равномерная
33	97%ж.с., 1,5% базальтовая чешуя, 1,5% $CaCl_2$	механическая	СВЧ+прогрев	200	0,63	0,051	равномерная
34	96%ж.с., 2% базальтовая чешуя, 2% CaCl2	механическая	термическая	230	0,44	0,079	крупные полости, неравномерная
35	96%ж.с., 2% базальтовая чешуя, 2% $CaCl_2$	механическая	СВЧ+прогрев	210	0,82	0,054	равномерная
36	96%ж.с., 2,5% базальтовая чешуя, 2,5% $CaCl_2$	механическая	термическая	290	0,92	0,091	не равномерная
37	96%ж.с., 2,5% базальтовая чешуя, 2,5% $CaCl_2$	механическая	СВЧ+прогрев	265	0,94	0,08	равномерная
38	90%ж.с., 8% известняк, 2% базальтовая чешуя	механическая	СВЧ+прогрев	205	0,75	0,052	равномерная
39	90%ж.с., 2% базальтовая чешуя	жидкостная	СВЧ+прогрев	170	0,83	0,050	равномерная, мелкопористая
40	90%ж.с., 2% базальтовая чешуя	жидкостная	термическая	180	0,44	0,052	неравномерная

Таблица 3 - Определение водостойкости термопеносиликатных материалов.

Добавка (плотность образца, кг/м^3)	Время разрушения в воде, сут
Жидкое стекло, без добавок (150)	1
Малахит и CuO – 10% (мас.) (170)	2
Базальтовая чешуя – 2% (мас.) (200)	3
Бурый железняк - 5% (мас.) (170)	4
Доломитиз. известняк - 8% (мас.) (170)	5
$Al(OH)_3$, в жидком виде 3% (мас.)(170)	5
$CaCl_2$ – 2% (мас.) (180)	5
$CaCl_2$ – NaCl 50:50 – 2,5% (мас.) (200)	6
Базальтовая чешуя – 2% (мас.), ($CaCl_2$ – NaCl) – 3% (мас.) (200)	10
$CaCl_2$ – NaCl 90:10 – 2,5% (мас.) (200)	10

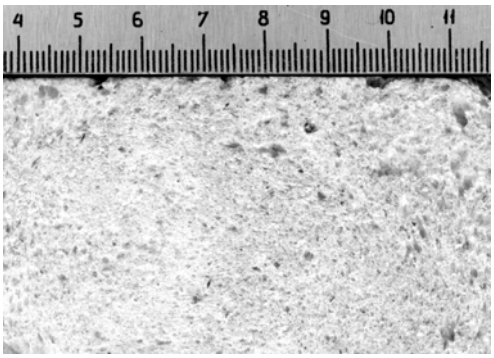

Рис. 13. Макроструктура термопеносиликата.

На основе проведенных исследований разработаны и предлагаются две технологии изготовления теплоизоляционных материалов из жидкостекольных композиций. Основное различие заключается в методе подготовки исходной жидкостекольной композиции. Применение указанных способов подготовки и поризации ЖСК позволяет повысить прочность материала при сжатии в 1,5 раза и водостойкость в 8-10 раз. При поризации ЖСК в замкнутой форме верхние слои материала уплотняются и формируют прочную корочку на поверхности, которая положительно влияет на эксплуатационные характеристики изделия в целом. На рис. 16 приведена макроструктура образца и корочка, сформированная на поверхности материала.

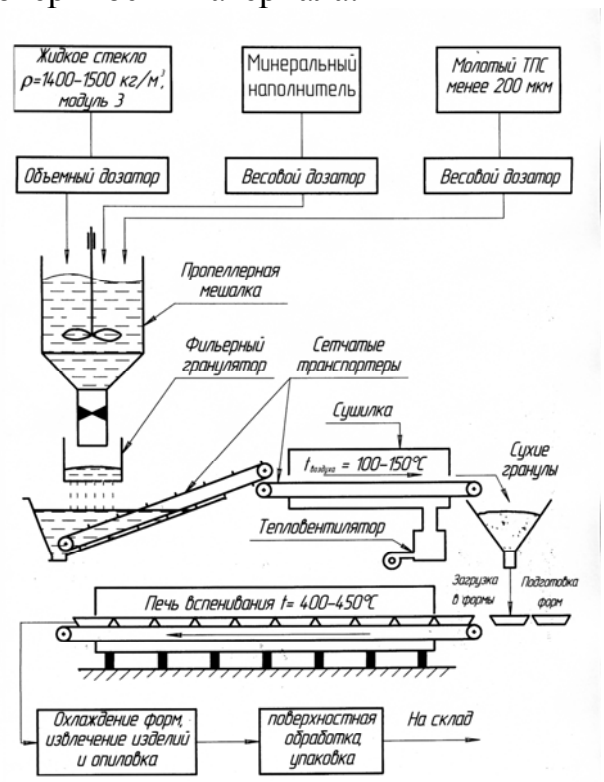

Рис. 14. Технологическая схема получения ТПС материалов с применением жидкостной грануляции

Двухстадийная технология получения ТПС изделий, включает на первой стадии грануляцию приготовленной жидкостекольной композиции в растворе хлорида кальция и последующий нагрев гранул в замкнутой форме при температурах 400-450 ºС.

Данная технология позволяет получать материал с очень равномерной мелкопористой структурой и хорошими строительно-техническими характеристиками, но возникают трудности связанные грануляцией крупного наполнителя, который плохо проходит сквозь фильеру и с поддержанием заданной концентрации раствора хлорида кальция в рабочем цикле и утилизацией отработанного рассола.

Указанные проблемы отсутствуют при использовании механической грануляции, появляется возможность использовать стандартное оборудование. На данный момент одностадийная технология, включающая механическую грануляцию, кажется наиболее технологичной и перспективной.

Для композиций подвергающихся жидкостной грануляции рекомендуется следующий рецептурный состав, % (мас.):

- Жидкое стекло – 85-93
- Минеральный наполнитель (известняк) – 2-5
- Молотый термопеносиликат – 5-10

Для композиций подвергающихся механической грануляции рекомендуется следующий рецептурный состав, % (мас.):

- Жидкое стекло – 85-88
- Минеральный наполнитель – 5
- Смесь солей хлоридов кальция и натрия – 2-5
- Молотый термопеносиликат – 5

Технологические схемы жидкостной и механической грануляции представлены на рисунках 14 и 15 соответственно.

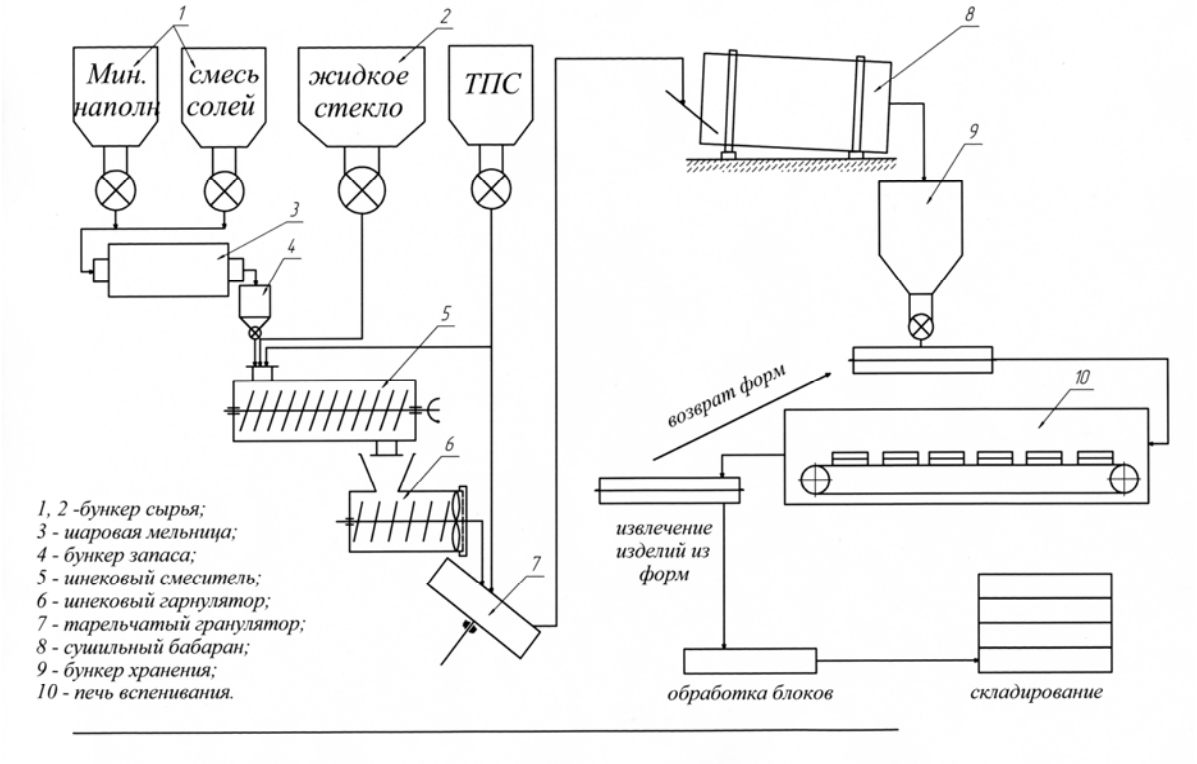

Рис. 15. Технологическая схема получения ТПС материалов с применением механической грануляции

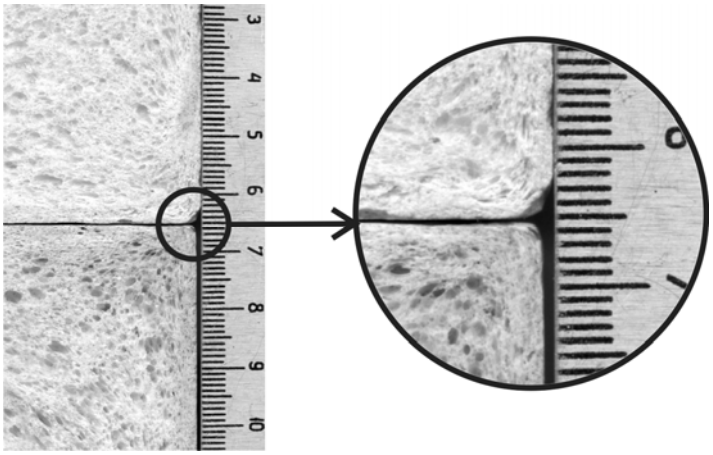

Рис. 16. Макроструктура термопеносиликатного материала
и упрочняющая корочка на поверхности.

ВЫВОДЫ

1. Интенсивность термической поризации исходной жидкостекольной композиции предопределяется обязательным присутствием в композиции неразрушенного жидкого стекла. Развитие процесса поризации сопровождается изменением фазового состава системы, ее энтальпийного и энтропийного факторов, суммарное значение которых дает отрицательное значение свободной энергии Гиббса. Полезную информацию о механизме влияния минеральных наполнителей и химических добавок на свойства жидкостекольных композиций, как на стадии приготовления, так и при поризации, можно получить на основе анализа объединенного уравнения 1-го и 2-го законов термодинамики.
2. В технологическом процессе жидкое стекло проходит стадию гелеобразования, и для сохранения поризационной способности химические добавки необходимо вводить в виде сухих, тонкодисперсных порошков, что резко замедляет диффузионные процессы ионного обмена между реагирующими компонентами смеси и увеличивает время достижения равновесного состояния.
3. Скорость протекания прямой реакции обмена при взаимодействии силиката натрия и растворимых солей щелочноземельных металлов можно значительно уменьшить, в соответствии с принципом Ле-Шателье, при введении в жидкое стекло химической добавки, содержащей продукт данной обменной реакции. Например, если в качестве гелеобразователя используется порошок соли $CaCl_2$, то необходимо вводить добавку смеси солей $CaCl_2$ и NaCl в соотношении 1:9 - 9:1. Снижение скорости взаимодействия компонентов позволяет сохранить полимерную структуру жидкого стекла и поризационную способность композиции, что ведет к улучшению эксплуатационных характеристик изделий.
4. Введение в состав жидкого стекла комбинированной добавки, содержащей минеральный наполнитель и сухую смесь химических добавок в оптимальном количественном соотношении, позволяет получить ЖСК с высокой поризационной способностью. При термической поризации ЖСК такого состава происходят процессы образования твердых растворов замещения и совместной кристаллизации образующихся силикатов щелочноземельных металлов и исходных солей по общим межатомным плоскостям, что приводит к увеличению прочности пористой структуры в 1,5-2 раза и увеличению водостойкости изделий в 8-10 раз.
5. Энергия активации процесса поризации чистого жидкого стекла составляет 24-36 кДж/моль. Введение добавок минеральных наполнителей и солей приводит к образованию двух участков на кинетических кривых с разными механизмами процессов поризации. Интервал значений $E_п$=13-30 кДж/моль на первом участке характеризует процесс, сопровождающийся разрывом водородных связей в жидком стекле. На втором участке значения $E_п$ достигают 70 и более кДж/моль, что указывает на преобладание механизма вязкого течения при поризации системы.

6. При приготовлении ЖСК целесообразно использовать добавки, обеспечивающие достижение на втором участке кинетической зависимости значения $E_п$>65 кДж/моль. В этом случае формируется однородная и достаточно жесткая структура термопеносиликата.
7. Применение СВЧ нагрева, позволяет использовать ЖСК с высоким содержанием влаги (50% (мас.)) при этом образуются изделия обладающие повышенной прочностью и высокой равномерностью структуры.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Лотов В.А., Ященко А.В., **Кутугин В.А.** Перспективные теплоизоляционные материалы на основе техногенных отходов. // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья: Доклады IV Всероссийской научно-практической конференции. Бийск, 2004 г. стр. 6-9.
2. **Кутугин В.А.** Пеносиликатные материалы на основе диатомита. // Проблемы геологии и освоения недр: труды 9-ого международного научного симпозиума имени академика М.А. Усова 2005г. стр. 733-735.
3. **Кутугин В.А.** Теплоизоляционные материалы на основе диатомита. // Современная техника и технологии: труды XII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых. Томск 2006г., стр. 424-425.
4. Лотов В.А., **Кутугин В.А.** Применение жидкостекольных композиций в технологии теплоизоляционных материалов. // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья: доклады VI Всероссийской научно-практической конференции, Бийск 2006 г. стр.46-52.
5. **Кутугин В.А.**, Лотов В.А. Теплоизоляционные материалы на основе жидкого стекла. // Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий: материалы IV Международной научной конференции Томск 2006 г. стр. 76-77.
6. Лотов В.А., **Кутугин В.А.**, Фоменкова К.П. Влияние некоторых параметров на поризационную способность жидкостекольных композиций. // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья: доклады VII Всероссийской научно-практической конференции, Бийск 2007 г. стр.76-79.
7. **Кутугин В.А.** Теплоизоляционные материалы на основе жидкостекольных композиций. // Проблемы геологии и освоения недр: труды 11-ого международного научного симпозиума имени академика М.А. Усова 2007г.
8. Лотов В.А., **Кутугин В.А.** Формирование пористой структуры пеносиликатов на основе жидкостекольных композиций. // Стекло и керамика, 2008, №1. стр. 6-10.
9. Лотов В.А., **Кутугин В.А.** Термопеносиликатные изделия на основе жидкого стекла и базальтовой чешуи. // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья: доклады VIII Всероссийской научно-практической конференции, Бийск 2008г. стр.88-91.