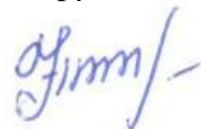


**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи



СЕНИК НИНА АЛЕКСАНДРОВНА

**СОСТАВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО
ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ
КОМПОЗИЦИЙ ДИАТОМИТА С ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

**Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

**Научный руководитель
д.т.н., профессор Вакалова Т.В.**

Томск, 2013 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ	9
1.1 Кремнеземсодержащее стекольное сырье	9
1.2 Кремнеземсодержащие минералы	11
1.2.1 Кремнистые горные породы вулканического происхождения	12
1.2.2 Кремнистые породы осадочного происхождения	14
1.3 Полиморфные превращения вещества (SiO_2)	19
1.4 Диатомиты – общая характеристика	20
1.5 Технологические особенности получения гранулированного пеностекла ...	24
1.5.1 Традиционная технологическая схема получения гранулированного пеностекла традиционным способом	25
1.5.2 Инновационные способы получения пеностеклокристаллического материала на основе аморфных горных пород	28
1.5.3 Особенности применение гранулированного пеностекла	30
1.6 Постановка задач исследования	31
2. ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ	33
2.1 Характеристика сырьевых материалов	33
2.1.1 Диатомитовые породы	33
2.1.2 Каустическая сода (едкий натр гранулированный)	38
2.1.3 Характеристика порообразующих добавок для получения высокопористого стеклокристаллического материала	40
2.2. Методы исследования основных характеристик сырьевых материалов и готового продукта	46
2.2.1 Рентгенофазовый анализ	47

2.2.2 Дифференциальный термический анализ.....	48
2.2.3 Растровая электронная микроскопия (РЭМ)	50
2.2.4 ИК-спектроскопия.....	50
2.2.5 Дифференциально-сканирующая колориметрия	51
2.2.6 Рентгенофлуоресцентный метод анализа	52
2.2.7 Метод лазерной дифракции	53
2.2.8 Метод БЭТ	54
2.2.9 Исследование свойств получаемого пеностеклокристаллического гранулированного продукта.....	56
2.2.9.1 Определение водопоглощения гранулированного пеностеклокристаллического материала	57
2.3 Методология работы	58
3. ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОДГОТОВКИ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВСПЕНЕННОГО СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА	60
3.1 Комплексное исследование физико-химических и технологических свойств диатомитовой породы Инзенского месторождения	60
3.1.1 Исследование особенностей структуры и свойств диатомита Инзенского месторождения	61
3.1.2 Исследование структурно-фазовых изменений инзенского диатомита при нагревании.....	68
3.1.3 Оценка пригодности диатомита для получения теплоизоляционного материала по низкотемпературной технологии.....	71
3.2 Исследование поведения при нагревании используемых газообразующих добавок	72
3.3 Теоретическое обоснование выбора компонентного состава шихты для получения пеностеклокристаллического материала	78
3.4 Исследование физико-химических процессов взаимодействия компонентов исследуемых шихт при нагревании.....	81
3.5 Технологические особенности получения и характеристика вспененного	

гранулята по одностадийной технологии	87
4. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ШИХТ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПОРИСТОГО СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА	99
4.1 Исследование процесса обогащения кремнеземистого компонента - диатомитовой породы	100
4.2 Исследование процесса измельчения кремнеземистого компонента.....	106
4.3 Процессы сушки и вспенивания композиционных шихт	119
4.6 Технологическая схема получения стеклокристаллического материала....	139
5. ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОПОРИСТОГО ГРАНУЛИРОВАННОГО СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА	145
5.1 Особенности использования высокопористого стеклокристаллического гранулята в качестве заполнителя легких бетонов	146
5.1.1 Общие проблемы использования пористого наполнителя для получения легких бетонов	146
5.1.2 Физико-механические испытания разработанного пеностеклокристаллического материала как пористого наполнителя для легких бетонов	148
5.1.3 Получение легких бетонов на основе вспененного стеклокристаллического материала.....	154
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	168
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	170
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	182
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	186

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

В связи с ужесточением требований нормативов Госстроя РФ, предъявляемых к строительной теплоизоляции (сокращение расхода энергии на отопление зданий, потерь тепла в промышленных агрегатах и теплотрассах, улучшение эксплуатационных свойств теплоизоляционных материалов и др.) актуальным становится поиск новых сырьевых источников и создание новых технологий высокоэффективных, экологически безопасных утеплителей.

Пористые гранулированные материалы на основе природного и техногенного сырья широко используются в качестве эффективной теплоизоляционной засыпки и как заполнители в производстве легких бетонов, к которым, наряду с керамзитом, относится гранулированное пеностекло - высокопористый негорючий неорганический силикатный материал, обладающий хорошими теплоизоляционными свойствами и имеющий практически неограниченную долговечность. Традиционная технология гранулированного пеностекла включает операции предварительной варки стекла (или использование вторичного стеклобоя), измельчение и гранулирование стекла в тарельчатом грануляторе, сушку гранул и их вспенивание во вращающейся печи. Возможности распространения такой технологии в России ограничены вследствие дефицитности вторичного стеклобоя, а целенаправленная варка стекла требуемого состава увеличивает конечную стоимость пеностекольного гранулята. В связи с этим представляет интерес получение гранулированного высокопористого теплоизоляционного материала по одностадийной технологии, исключающей предварительную варку стекла или использование стеклобоя. Это предопределяет необходимость использования в качестве основного сырьевого компонента реакционноактивного аморфного кремнеземистого сырья, в частности диатомитовых пород, обладающих более стабильным химико-минералогическим составом по сравнению с другими природными

кремнеземистыми породами.

Работы, положенные в основу диссертационной работы, выполнялись в рамках реализации договора № 13.G.25.31.0092 между Министерством образования РФ и ООО «Диатомовый комбинат», г. Инза, Ульяновской области.

Объект исследования – высокопористый гранулированный стеклокристаллический материал на основе диатомитового сырья.

Предмет исследования – физико-химические процессы формирования высокопористой структуры, физико-механических и теплофизических свойств гранулированного вспененного стеклокристаллического материала на основе диатомитового сырья и твердого (гранулированного) гидроксида натрия с добавками различных газообразователей.

Цель работы

Разработка составов и технологии пеностеклокристаллических материалов на основе композиций диатомита с гидроксидом натрия при температуре 800-850 °С.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- исследование химико-минералогического состава, структуры, физико-химических и технологических свойств используемого кремнеземистого сырья;
- экспериментальное установление факторов, обеспечивающих получение пеностеклокристаллического материала (ПСКМ) при температуре не более 850 °С;
- исследование особенностей процесса измельчения основного кремнеземсодержащего компонента и влияние тонины помола диатомита на процессы силикато- и стеклообразования в исследуемых шихтах, а также на физико-механические характеристики вспененного стеклогранулята;
- исследование физико-химических процессов формирования структуры ПСКМ и влияния технологических факторов на процесс вспенивания гранулированного материала для получения мелкопористой однородной структуры готового продукта;

- разработка состава и технологии высокопористого гранулированного стеклокристаллического материала на основе диатомита.

Научная новизна

1. Установлено, что в композициях «диатомит–гидроксид натрия» при влажности 30 ± 2 мас. % происходит образование гидросиликатов натрия (до 42 ± 2 мас.%) при взаимодействии щелочного компонента с аморфной частью диатомита при температурах 72 - 74 °С за счет саморазогрева вследствие образования раствора щелочи концентрацией 35 ± 1 мас. %.

2. Установлено, что процессы силикатообразования в композициях «диатомит–гидроксид натрия», представляющие собой процессы образования дисиликата натрия (30 ± 1 мас.%) за счет дегидратации коллоидных гидросиликатов натрия, завершаются при температуре 620 ± 20 °С, а к 800-850 °С образуется необходимое количество расплава (84 - 87 мас.%) за счет плавления эвтектики при 740 °С (40 ± 2 мас. %) и растворения аморфного кремнезема и примесей из диатомита.

3. Установлено, что при температуре вспенивания 800-850 °С происходит формирование в поровом пространстве и в межпоровых перегородках армирующего каркаса из высококремнеземистых стекловидных образований волокнистого габитуса длиной от 5 до 15 мкм, обеспечивающего повышенную прочность (до 3 МПа) гранулированного пеностеклокристаллического материала.

Практическая ценность работы:

Разработаны составы и предложены режимы получения по одностадийной технологии (при температуре вспенивания ниже 850 °С) высокопористого стеклокристаллического гранулированного материала на основе композиций диатомитового сырья с твердым щелочесодержащим компонентом (гранулированным едким натром) в комбинации с добавками-газообразователями по свойствам, отвечающим требованиям, предъявляемым к высококачественным гранулированным строительным теплоизоляционным материалам.

1. Разработаны составы и технология гранулированного вспененного стеклокристаллического материала с плотностью $160 - 440 \text{ кг/м}^3$, прочностью на сжатие $1,0 - 3,0 \text{ МПа}$, теплопроводностью $0,068 - 0,087 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$.

2. Разработаны составы и технология строительного легкого бетона на основе высокопористого гранулированного стеклокристаллического материала с плотностью $400 - 600 \text{ кг/м}^3$, прочностью $1,0 - 3,0 \text{ МПа}$, теплопроводностью – $0,11 - 0,16 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$.

Реализация результатов работы

Технические решения по получению пеностеклокристаллического материала из разработанных составов опробованы в опытно-промышленных условиях, что подтверждается актом о внедрении на предприятии ЗАО «Стромизмеритель».

Апробация работы

Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-технических конференциях и симпозиумах всероссийского и международного уровней: 10 Юбилейной Всероссийской научно-практической конференции «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья (г. Бийск, 2010г); Всероссийская научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2010, 2012 гг.); Международный научный симпозиум им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2010, 2012 гг).

Публикации

Основные положения диссертации опубликованы в 14 работах, включая 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

Объем и структура диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных выводов по работе, списка использованной литературы из 123 наименований и приложений. Работа изложена на 188 страницах машинописного текста, содержит 38 таблиц и 84 рисунка.

1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДААННЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

1.1 Кремнеземсодержащее стекольное сырье

Российская Федерация располагает практически неисчерпаемыми ресурсами кремнеземсодержащих горных пород - перлитов, пемзы, диатомитов, трепелов, опок и др. Геологоразведочные работы, начатые еще в СССР с 1956 г, открыли во многих регионах и областях страны - Брянская, Калужская, Курская, Орловская, Мурманская, Ульяновская, Свердловская, Саратовская, Республика Мордовия, Бурятия, Читинская область, Сахалин, Приморский край, Камчатка и др. - огромные запасы перлитов, трепелов, диатомитов, опок и др., имеющих большое промышленное значение.

Для успешного развития промышленности строительных материалов, в том числе стекольного производства, важнейшее значение имеет наличие надежной минерально-сырьевой базы и выбор основных направлений наиболее эффективного их использования.

Большое значение при оценке ресурсов имеют геологические особенности размещения месторождения. Предприятия по производству крупнотоннажного стекольного сырья, как правило, должны размещаться вблизи подготовленных к эксплуатации месторождений, желательно, вблизи от потребителей минерального сырья — стекольных заводов.

Это положение верно для всех производств, потребляющих горнорудное производство в исходном или подготовленном (обогащенном) виде. Размещение стекольных заводов вблизи сырьевой базы хотя бы одного из главных компонентов стекла (кварцевого песка, доломита, соды, глинозема и др.) способствует уменьшению его стоимости за счет сокращения транспортных перевозок.

Современное состояние минерально-сырьевой базы стекольной промышленности по некоторым параметрам не удовлетворяет потребности

стекольных заводов, что оказывает существенное отрицательное влияние на экономические показатели их работы и качество выпускаемой ими продукции [1].

Особенностью стекольной промышленности нашей страны является использование, главным образом, отечественного минерального сырья с обработкой и подготовкой его в соответствующих цехах стекольных заводов. В ближайшее время такая структура в основном сохранится, несмотря на создание новых предприятий по обогащению кварцевого песка и других видов минерального сырья.

В последние годы довольно сильно осложнилась ситуация с обеспечением стекольного производства минеральным сырьем. Слабая оснащенность действующих горных и горно-обогатительных предприятий по добыче и переработке минерального сырья, сложности с выделением капитальных вложений на освоение новых месторождений, значительная отдаленность сырьевых баз от потребителей, недостаточность подвижного состава, пренебрежение к внедрению новой техники и технологии, истощение запасов кондиционного природного сырья обусловили неудовлетворительную обеспеченность отрасли сырьем требуемого качества.

Многие месторождения сырьевых материалов, которые эксплуатировались длительное время, и сырье которых стало традиционным, выработаны. Для обеспечения потребностей стекольных заводов необходима разработка новых месторождений. В ряде случаев неизбежен переход к более бедным и труднодоступным месторождениям. В этих условиях предприятия отрасли все чаще используют отходы различных производств, а также отвальные и другие недефицитные горные породы [2].

В частности, горные породы и их отходы, как комплексное сырье применяются на ряде стекольных заводов юга России [3-5]. В производстве окрашенных бутылок успешно и достаточно широко используются металлургические шлаки, в том числе доменный и феррохромовый шлаки, а также отходы промышленности, например, отработанные катализаторы.

В стекольной промышленности всегда повышенный интерес вызывают высококремнистые аморфные породы, как сырье, обладающее широким диапазоном ценных свойств и в связи с этим разносторонними путями применения в народном хозяйстве.

Характерной особенностью этих пород является, с одной стороны, наличие активной аморфной кремнекислоты, с другой, — тонкодисперсная структура, малая теплопроводность. Совокупность указанных свойств обуславливает их высокую гидравлическую активность, возможность использования как адсорбентов, осушителей, катализаторов, фильтровальных и теплоизоляционных материалов и наполнителей.

Россия, как и раньше СССР, располагает крупнейшей сырьевой базой различных по составу и свойствам кремнистых аморфных пород — перлитов, пемзы, обсидианов, опок, диатомитов, трепелов, спонголитов и др. [6-7].

Только разведанные запасы названных пород в стране превышают 1,1 млрд. тонн. В этом отношении Россия занимает ведущее место в мире. Однако используются кремнистые породы в основном для производства цемента (в качестве гидравлического компонента), в строительной, теплоизоляционной и стекольной промышленности. В новых, прогрессивных направлениях (для фильтрации, как наполнители, осушитель и т.д.), диатомиты, опоки, трепелы еще не нашли должного применения [8].

1.2 Кремнеземсодержащие минералы

Кремнезем SiO_2 — самое распространенное вещество в природе. По средним оценкам в земной коре содержится 58,3 % кремнезема, причем в виде самостоятельных пород (кварц, опал, халцедон) — приблизительно 12,0 %. По А.Е. Ферсману, в литосфере содержится 26,0 % кремния и 43,13 % кислорода. А. П. Виноградов оценивает содержание кремния в различных породах земной коры в пределах 24,0–32,3 %, а кислорода — от 42,5 до 52,8 % [9].

Встречается он в природе в различных формах:

- кристаллический кварц (горный хрусталь, жильный кварц, кварцевые пески);
- скрытокристаллический: халцедон, агат, яшма, кремнь;
- аморфный:
 - горные породы вулканического происхождения (пемзы, перлиты, обсидианы) [7, 10];
 - горные породы осадочного происхождения (диатомит, опока, трепела) [7].

В последнее время диоксид кремния стали производить искусственно — преимущественно для производства особо чистого кварцевого стекла.

Диоксид кремния (кремнезем) SiO_2 может быть в бесцветном кристаллическом, аморфном или стеклообразном состоянии [8, 12]

Формула кремнезема SiO_2 была установлена окончательно Д.И. Менделеевым в конце пятидесятых годов девятнадцатого века после уточнения атомного веса кремния. Но была высказана гипотеза о полимерном строении кремнезема: «...а потому и в безводном кремнеземе... находится не SiO_{2j} , а сложная частица Si_nO_{2n} , то есть строение кремнезема есть полимерное, сложное, а не простое, как-то выражает эмпирическая формула» [10].

Гипотеза о полимерном строении кремнезема наряду с представлениями Д. И. Менделеева о силикатах и стеклах как о неопределенных химических соединениях или растворах, аналогичных сплавам, до настоящего времени сохраняет свое принципиальное значение.

1.2.1 Кремнистые горные породы вулканического происхождения

К высококремнистым породам вулканического происхождения относятся обсидианы, перлиты, пехштейны.

Обладающие в разрезе зональным строением кислые лавовые потоки имеют после остывания между самым верхним слоем пористых стекол (пемза) и плотными стеклами (обсидианом), переходящими с глубиной в

закристаллизованную породу (минералы), слой обводненных (гидратированных) стекол — перлитов. Эта гидратация идет миллионы лет, и ее степень (таблица 1.1) в значительной мере предопределяет технологические свойства перлитовой породы.

Таблица 1.1 - Отличительные свойства вулканических стекол

Название породы	Химический состав стекла	Пористость породы	Содержание воды и структурные особенности	Технологические свойства и основные виды переработки
Обсидиан	Более 65 % SiO_2 (кислые стекла)	Плотная	Меньше 1 %, блеск стеклянный	Вспучивается в один прием при длительном обжиге
Перлит	«	5-30 %	Больше 1 % (обычно 2,5-6 %), иногда распадается на блестящие шарики	Вспучивается в один или два приема при кратковременном обжиге
Пехштейн	«	«	Больше 1 % (как правило, 6 %); своеобразный «жирный» блеск, в стекле начинается кристаллизация	Вспучивается плохо
Пемза	«	30 %	Больше 1 % объемный вес $\sim 0,5 \text{ г/см}^3$ крупные и мелкие поры	Используется в природном виде
Тахплиты, палогониты	Менее 65 % SiO_2 (стекла основного и среднего состава)	Плотная	Около 1 %, «жирный» блеск	Не вспучивается, технологически изучены слабо
Вулканический шлак	«	Пористая	Крупные поры, стенки пор прочные	Используются в природном виде

Последующие исследования показали, что перлиты могут образовываться не только в результате поверхностной гидратации обсидиана, но и непосредственно при остывании вязкой стеклоподобной лавы. Часть воды, присутствующей в лаве, изначально не успевает выделиться при дегазации расплава и остается в стекле. Такие перлиты называют «первичными». Первичные перлиты обладают наиболее высокими технологическими

свойствами. Впервые первичные перлиты были выделены как тип сырья В.В. Наседкиным [15, 16]. Общие запасы перлитов — более 30000 тыс. тонн [7].

Однако, по характеру залегания, качеству самих стекол, условиям добычи, транспортировки и использованию эти месторождения далеко не равноценны. Географически они расположены в областях молодого вулканизма, так как стекла могут практически сохраняться преимущественно среди геологически молодых пород близ поверхности земли. Эти области характерны для огромной полосы стран СНГ и России, простирающейся от Карпат, Крыма, Кавказа через районы северного Памира, Южного и Восточного Казахстана и Забайкалья и Дальний Восток — вплоть до Приморья, Камчатки и Чукотки.

При технологической переработке перлитов решающее значение имеют обстоятельства, непосредственно обусловленные их геологической историей: характер связи воды со стеклом и минералогические особенности породы — пористая структура, количество, вид и распределение кристаллических включений [8, 18-19].

1.2.2 Кремнистые породы осадочного происхождения

В группу кремнистых аморфных горных пород осадочного происхождения входят осадочные и вулканно-осадочные породы, состоящие в основной массе из опалового кремнезема, обычно в той или иной степени раскристаллизованного. Это с одной стороны, тонкопористые породы, сложенные преимущественно кремнеземистыми скелетами (или их обломками) диатомей, радиолярий, силикофлагеллат, спикулами губок и др. или мельчайшими опал-кристобалитовыми частицами (нередко глобулярного строения); с другой — плотные породы, кремнезем которых представлен мелкокристаллическим кварцем и халцедоном.

Предложен ряд классификационных схем кремнистых аморфных горных пород, основанных на совокупности генетических, петрографических и микроструктурных признаков [7].

- ***Породы, сложенные преимущественно кремнистыми скелетами микроорганизмов***

Диатомиты — это легкие тонкопористые породы, сложенные в основной массе мельчайшими опаловыми створками (или их обломками) диатомитовых водорослей. Объемный вес их в куске обычно не превышает единицы, и составляет у лучших разновидностей 500-700 и даже 250-300 кг/м³ [7].

Содержание цельных створок может служить одним из показателей качества диатомитов, однако эта закономерность может не выдерживаться, поскольку размер их изменяется в широких пределах — от 0,005-0,001 мм до 0,1-0,2 мм.

Окраска диатомитов белая, желтовато-серая, светло-серая, иногда темно-серая и буровато-серая.

Темный и бурый цвет диатомитов связан с наличием тонко рассеянного органического материала и растительных остатков. Желто- и желто-бурый цвет обусловлен присутствием свободных оксидов железа, которые на отдельных участках конкурируют в субпараллельные полосы.

Прочность диатомита невысокая и обычно зависит от возраста пород, степени метаморфизма и содержания глинистого материала. Наибольшей прочностью характеризуются диатомиты палеоцена (до 2,94-3,43 МПа).

- ***Породы, сложенные преимущественно бесструктурными (неправильными и глобулярными) частицами опала***

Опоки — это легкие, плотные, тонкопористые кремнистые породы, состоящие в основном из мельчайших (менее 0,005-0,001 мм) изометрических и неправильных частиц опал-кристобалита и характеризующееся по сравнению с диатомитами и трепелами большей твердостью и большим объемным весом.

По петрографическим признакам среди опок можно выделить следующие разновидности:

- опоки «нормальные» серые и темно-серые, с полураковистым изломом, тонкопористые (гигроскопичные), преобладающий объемный вес их находится в пределах $1,2—1,3 \cdot 10^3$ кг/м³, прочность от 4,9-19,6 МПа.
- опоки окремнелые, серые и темно-серые, крепкие, звонкие, с раковистым изломом; характеризуются они наибольшей прочностью (до 147 МПа) и объемным наибольшим весом (в пределах $1,4-1,6 \cdot 10^3$ кг/м³).
- опоки светло-серые и желтовато-серые, выветренные, плотные до мягких, слабые (трепеловидные) с землистым и полураковистым изломом. По внешнему виду представляют переходный тип породы между типичными опоками и трепелами. Объемный вес их наименьший ($1,1—1,3$) 10^3 кг/м³, прочность 2,94-6,86 МПа.

Трепелы — легкие кремнистые тонкопористые породы, сложенные в основной своей массе мельчайшими бесструктурными частицами опала и кристобалита. По внешнему виду они напоминают диатомиты. Окраска их от светло-серой, почти белой, до темно-серой, буровато-серой. Как и в диатомитах, она в значительной степени связана с присутствием органического материала и гидрооксидов железа. Объемный вес трепелов колеблется от $0,7 \cdot 10^3$ (у чистых разностей) до $1,2 \cdot 10^3$ кг/м³ (у глинистых и карбонатных разностей).

• Существующие схемы классификации песчано-глинисто-опаловых пород

В практике геологических и литологических исследований при описании отдельных групп пород, их разновидностей обычно пользуются классификационными схемами, основанными на структурно-петрографических признаках, соотношении в них различных компонентов, размерных фракций.

Как свидетельствуют многочисленные анализы вещественного состава, кремнистые породы (диатомиты, опоки, трепелы) — это не чистые силициды, а трехкомпонентные системы. Постоянной составляющей их наряду с аморфным кремнеземом являются также глинистые минералы. В качестве примеси в различном количестве присутствует песчано-алевритовый материал

Диатомиты в отличие от опок и трепелов имеют более стабильный химико-минералогический состав, что обусловлено спецификой условий их образования. Характерной особенностью диатомитов некоторых месторождений является чрезвычайно высокое содержание аморфного SiO_2 . Формирование таких диатомитов происходило в некоторых озерах вулканических областей в условиях исключительно слабого приноса терригенного материала и обильного поступления (с термальными водами) растворенной кремнекислоты. Они встречаются среди озерных, вулканогенно-осадочных образований Армении, Грузии (Мусаэлянское, Джрадзорское и др.). Диатомиты широко распространены среди четвертичных палеогеновых отложений.

Как уже отмечалось, кремнистые породы, являются трехкомпонентными системами. Наряду с аморфным кремнеземом в них в качестве постоянной составляющей присутствует глинистый материал, содержание которого у нормальных разностей колеблется обычно в пределах 20-40 %.

Данное обстоятельство наложило свой отпечаток на химический состав кремнистых пород. Наряду с высоким содержанием кремнезема в них в зависимости от содержания глинистого компонента постоянно присутствуют полуметаллические оксиды, оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, обычно в виде небольших примесей отмечается сера сульфатная и сульфидная, фосфорный ангидрид и др.

Содержание кремнезема в диатомитах достигает 80 — 90 %. Наибольший интерес в этом отношении представляют диатомиты древних озер вулканических областей Закавказья — Кисабтийское, Джрадзорское, Парбийское и др., содержание SiO_2 в которых достигает 92 %.

Оксиды железа присутствуют от 0,8 до 8 %. Находятся они частично в свободной форме, неравномерно окрашивая диатомиты в бурые цвета. Содержание FeO обычно не превышает 0,2—0,5 %, однако в образцах, характеризующихся значительным присутствием тонко рассеянного пирита, оно достигает 1,2—3 %. Содержание CaO и MgO находится в пределах 1—2 % и зависит от

количества алюмосиликатных минералов. Содержание K_2O и Na_2O в диатомитах редко превышает 1,5–2 %, SO_3 — 0,2–0,3 %.

Опал-кristобалитовое сырье представлено 65 месторождениями опок, трепелов, диатомитов с суммарными запасами 875 млн. т кат. A+B+C₁ и 324 млн. т кат. C₂. В этом отношении Россия занимает ведущее место в мире. Однако используются кремнистые породы в основном для производства цемента (в качестве гидравлического компонента), в строительной и теплоизоляционной промышленности.

Итого, общие запасы кремнистых аморфных горных пород на территории России составляют 1091550,4 тыс. т., т.е. 1,1 млрд. тонн. Резюмируя вышеизложенное, следует отметить, что:

- Предприятия стекольной промышленности в основном обеспечены минеральным сырьем. Однако технический уровень добычи и производства минерального сырья, в частности кварцевого песка, не удовлетворяет современным техническим требованиям.

- Неравномерность размещения месторождений по территории страны, ограниченность запасов высокосортного природного сырья, а также задержки с освоением новых месторождений обуславливают необходимость использования дальнепривозного сырья, поставляемого с централизованных баз, или местного сырья низкого качества.

- В настоящее время кварцевые концентраты, для изготовления спецстекло (оптическое, увиолевое и т.д.), хрусталя и сортовой посуды доставляются с Украины, в частности, с Новоселовского ГОКа.

- В связи с тем, что Международное агентство по изучению рака (МАИР) IARG (International Agency for Research on Cancer) включило кристаллический SiO_2 в группу канцерогенных веществ, это обстоятельство вызвало необходимость замены кварцевого песка.

- Таким образом, стоит задача по исследованию возможности вовлечения в хозяйственный оборот новых видов аморфных горных пород взамен кварцевых песков в стекольном производстве [8].

1.3 Полиморфные превращения вещества (SiO₂)

Кремния диоксид существует в нескольких полиморфных модификациях (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Структура и свойства различных форм кремнезема

№	МОДИФИКАЦИЯ	Сингония	Число формульных единиц в ячейке	Плотность г/см ³
1	α - кварц	Тригональная	3	2.655
2	β - кварц	Гексагональная	3	2.53
3	α - тридимит	Ромбическая	64	2.30
4	β - тридимит	Гексагональная	4	2.26
5	α - кристобалит	Тетрагональная	4	2.33
6	β - кристобалит	Кубическая	8	2.23
7	Китит	Тетрагональная	12	2.50
8	Коэсит	Моноклинная	16	3.01
9	Стишовит	Тетрагональная	2	4.35
10	Волокн. кремнезем	Ромбическая	4	1.97
11	Стеклообразующий SiO ₂	—	—	2.21

Температуры перехода при нормальном давлении различных форм кремнезема [9] следующие:

1. α — кварц ↔ β — кварц — 575°C (ΔH⁰ перехода 0,41 кДж/моль);
2. β — кварц ↔ β — кристобалит — 927°C (2,26 кДж/моль);
3. β — кварц ↔ γ — тридимит — 867°C (0,50 кДж/моль);
4. α — тридимит ↔ β — тридимит — 115°C (0,27 кДж/моль);
5. β — тридимит ↔ γ — тридимит — 160°C (0,15 кДж/моль);
6. γ — тридимит ↔ β — кристобалит — 1470°C (90,12 кДж/моль);
7. α — кристобалит ↔ β — кристобалит — 270°C.

Температуры плавления различных форм кремнезема приводятся ниже:

1. β — кварц — 1610°C (ΔH⁰_{пл} — 8,53 кДж/моль);
2. γ — тридимита — 1680°C;
3. β — кристобалита — 1723°C (ΔH⁰_{пл} — 9,6 кДж/моль)

Полиморфные превращения кварца, тридимита и кристобалита сопровождаются изменением объема. Кристаллические формы диоксида кремния построены из тетраэдров SiO_4 , α и β формы отличаются небольшим смещением и поворотом тетраэдров.

Кроме кристаллических форм диоксиду кремния характерны и другие формы существования. Скрыто кристаллические формы (халцедоны) по структуре аналогичны кварцу.

Известны аморфные анизотропные и изотропные (опал) образования, тонкодисперсный природный кремнезем (трепел, синтетический коллоидный кремнезем и кремнеземные порошки). Гидратированный аморфный кремнезем, осаждаемый из растворов силиката Na и др., полимеризован до сферических частиц диаметром менее 100 нм, обычно 2-3 нм. Получен аморфный кремнезем в форме листочков, ленточек и волокон. При высоких температурах из газовой фазы выделяются тонкодисперсные порошки пирогенного безводного кремнезема — аэросил и др. [7-8, 83].

1.4 Диатомиты – общая характеристика

Трепелы и диатомиты, состоящие в основном из аморфного кремнезема, используют для изготовления теплоизоляционных изделий, строительного кирпича и камней [7].

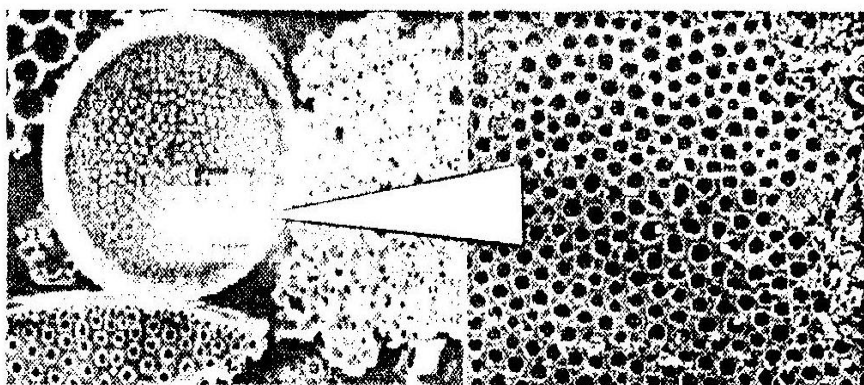


Рисунок 1.1 - Створки диатомей и их структура

Диатомиты — легкие тонкопористые породы, сложенные в основной массе мельчайшими опаловыми створками (или их обломками) диатомовых водорослей — диатомей [7, 20]. Это первичная осадочная порода, формирующаяся из диатомового ила и содержащая до 60 % растворимого и до 90 % общего

кремнезема [21]. Окраска диатомитов белая, желтовато-серая, светло-серая, иногда темно-серая, и буровато-серая. Темный и бурый цвет диатомитов связан с наличием органических примесей, в том числе растительных остатков. Поры и стенки пор диатомей часто имеют наноразмеры, что дает основания относить диатомит к наноматериалам. На рисунке 1.1 видно, что каждая створка диатомей в составе диатомита обладает четко упорядоченной микро- и нанопористой структурой. Этой структурой, упорядоченным распределением пор по размерам обеспечиваются низкая плотность диатомита, его высокие по сравнению с другими аналогичными материалами теплоизолирующие характеристики, благодаря которым он применяется для теплоизоляции поверхностей с температурой 900 - 1000 °С.

Характер залегания диатомитов, их качество в значительной степени связаны с условиями их образования. Залегают диатомиты в виде пластов мощностью до 80-100 м и крупных линз среди песчаных и песчано-опочных образований. Месторождения данного типа характеризуются крупными запасами и относительно высоким качеством.

Крупнейшие по запасам месторождения диатомитов выявлены среди морских отложений. Диатомиты морского происхождения, источником кремнезема которых являлись продукты выветривания окружающей суши, наиболее характерны для эпиконтинентальных бассейнов палеогена. Месторождения диатомитов морского происхождения, источником кремнезема которых являлись продукты вулканической деятельности, связаны с отложениями предгорных прогибов, геоклинальных зон. Характерными особенностями диатомитов этого типа являются обычно меньшие, чем у платформенных диатомитов, размеры продуктивных залежей, в ряде случаев загрязненность глинистым и пиропластическими материалами, наличие прослоев туфов, туффитов и т.д.

Диатомиты озерного происхождения, генетически связанные с продуктами химического выветривания пород окружающей суши, наиболее характерны для районов типичного ледникового ландшафта. Как правило, они

содержат глинозем.

Диатомовые илы в крупных озерах обычно заполняют неровности котловин, накапливаются в заливах. В мелких озерах они сплошным слоем покрывают дно, в прибрежных частях озер залежи диатомита нередко прослеживаются и под слоем торфа. Мощность пластов диатомита редко превышает 3-5 м, однако, качество их весьма высокое. Образование диатомовых илов связано с послеледниковым периодом, накопление их продолжается и в настоящее время.

Диатомиты озерного происхождения по запасам уступают месторождениям диатомита морского происхождения, однако, некоторые из них имеют весьма высокое качество и относятся к числу лучших [7, 20].

Качество диатомитов и их разновидностей, как известно, в основном определяется их структурными особенностями: формой и величиной панцирей, их сохранностью, величиной и распределением пор, количеством целых панцирей в 1 г осадка. Кроме того, впервые предложено учитывать также типы цементации панцирей.

Среди совокупности этих структурных элементов первоочередное значение имеет содержание аморфного кремнезема, являющегося основным компонентом диатомовых панцирей.

В диатомитах, кроме аморфного кремнезема, присутствует кремнезем в силикатной форме, а также кварц (от единичных зерен в собственно диатомитах до 30% в глинистых разновидностях). Содержание аморфного кремнезема колеблется в зависимости от типа пород, а также и от вида диатомовых. Известно, что в стенках панциря вида *Conscinodiscus* содержание SiO_2 находится в пределах от 40 до 60 %, иногда достигая 75 %.

Структура панцирей сложная, образуется порами и ареолами, пронизывающими стенку панциря.

Ареола бывают чаще круглыми, шестигранными, линейными, а поры – четырехугольными, округлыми, полигональными. Отмеченные элементы панциря придают породе пористую структуру, которая очень хорошо видна на

электронно-микроскопических снимках. От структуры панциря зависят не только химические и минералого-петрографические их характеристики, но и физические (пористость, объемный вес), а также другие свойства. Высокопористые диатомовые породы слабо набухают и, в отличие от глин, имеют более жесткую структуру.

При качественной характеристике диатомитов важное значение имеют количество целых панцирей и их сохранность, которые варьируют значительно. Соответственно, важным показателем качества является соотношение цельных панцирей и общего количества панцирей в диатомитах ($P_{ц}/P_{общ}$). С увеличением количества цельных панцирей в диатомитах объемный вес соответственно уменьшается. С объемным весом корректируются такие характеристики, как фильтрационные, тепло- и звукоизоляционные свойства, прочность и ряд других. Наименьшим объемным весом обычно обладают диатомиты, состоящие из цельных, неразрушенных панцирей без примеси глинистого вещества. От содержания панцирей зависит так же пористость. Высокая пористость – это важный качественный показатель пригодности данного сырья. Сырье с высокой пористостью имеет небольшой объемный вес и большую фильтрационную способность.

Ухудшающими качество сырья являются песчано-глинистая примесь, содержание оксида железа и органики. В кремнистых породах с малым количеством диатомовых панцирей или без них (опоки, трепела) объемный вес увеличивается до $1,8 \text{ г/см}^3$.

Увеличение глинистого компонента сопровождается увеличением объемного веса и уменьшением содержания кремнезема. Содержание оксидов, их вариации в диатомитах обнаруживают корреляцию (прямую или обратную) относительно содержания кремнезема.

Наконец, в характеристике качества диатомитов важное значение имеет тип цементации. Различают диатомиты с пленочно-контактным типом цементации глинистого, либо пеплового, пеплово-глинистого состава. Другой вид цементации – проникновение глинистого материала во внутрь пор

диатомовых панцирей. Глинистый материал представляет разными ассоциациями глинистых минералов, среди которых по преобладанию того или иного минерала выделяются монтмориллонит-гидрослюдастая, гидрослюда-монтмориллонит-каолининовая, гидрослюда-монтмориллонитовая и другие разновидности. Важно заметить, что от типа цементации зависят степень и сохранность цельных панцирей. Этот фактор является определяющим для установления пригодности диатомитов в некоторых областях промышленности [22].

Используют диатомит в естественном состоянии в виде различных обжиговых изделий. В молотом виде диатомит употребляется для засыпки перекрытий, сводов печей, изоляции труб, для утепления стен и т.д. Теплопроводность диатомита составляет 0,05-0,1 Вт/м·К, объемная масса у чистых диатомитов обычно равна 200-350 кг/м³, у загрязненных повышается до 600 кг/м³. Диатомовый порошок с добавлением асбеста от 15 до 30 % также применяется для изготовления теплоизоляционных мастик [7, 23]. Пористость достигает 92 %, содержание SiO₂ меньше, либо равно 88 %. Высокая пористость и большое содержание опалового кремнезема в диатомите обуславливают специфические свойства этого минерала и изделий из него. Они имеют низкую тепло- и звукопроводность [24].

Основные направления использования диатомита в мире – фильтровальные материалы и сорбенты. Доля России в мировой добыче диатомита составляет 4 %, из которых 96 % приходится на производство теплоизоляционных материалов [7, 23].

1.5 Технологические особенности получения гранулированного пеностекла

Сущность получения гранулированного пеностекла состоит в предварительной грануляции пенообразующей смеси и последующем вспенивании шариков в короткой вращающейся печи в присутствии порошкообразных материалов, препятствующих слипанию вспененных гранул

между собой. В связи с этим значительно снижаются требования к стеклу, являющемуся основным составляющим компонентом пенообразующей смеси. При сохранении требований по вязкости, однородности, химической устойчивости и кристаллизационной способности стекла на уровне, как и для блочного пеностекла, температура начала размягчения может не регламентироваться. Важно лишь, чтобы градиент изменения вязкости стекла в области температур структурообразования пеностекла был минимальным.

Поскольку вспенивание в данном случае происходит не в металлических формах, а в объеме вращающейся печи, футерованной огнеупором, то смешение температур вспенивания в сторону ее повышения в технологическом отношении имеет небольшое значение. Поэтому при выборе состава стекла следует больше обращать внимание на экономическую сторону вопроса, определяемую стоимостью исходного сырья и возможностью его получения и свойствами готовой продукции [42].

1.5.1 Традиционная технологическая схема получения гранулированного пеностекла традиционным способом

Технология производства (рисунок 1.2). Помол отвешенных компонентов пенообразующей смеси производится в шаровых мельницах непрерывного действия до удельной поверхности $4500-7000 \text{ см}^2/\text{г}$ мокрым или сухим способом. В зависимости от влажности пенообразующей смеси существует три способа получения вспененного гранулята, представленного на рисунке 1.2.

При сухом способе помола пенообразующая смесь подается на тарельчатый гранулятор, над вращающейся чашей которого разбрызгивается вода или жидкое связующее, улучшающее гранулообразование. Сформировавшиеся в чаше гранулы, переваливаясь через ее край, падают на вибросито, где производится отсев мелочи. Последняя подается обратно в чашу гранулятора. Отсортированные гранулы поступают в гранулятор-сушилку, где сначала покрываются эмульсией, содержащей тугоплавкие окислы, например,

коллоидный кремнезем. Положительные результаты дают так же эмульсии на водной основе, состоящие из смеси высокопластичных тугоплавких глин и графита в соотношении 2:1. Особенностью таких покрытий является то, что они не только предотвращают слипание гранул между собой в момент вспенивания, но и обеспечивают чистоту поверхности футеровки вращающейся печи.

По мере продвижения в барабане гранулы подсушиваются за счет омывания их дымовыми газами. Остаточная влажность гранул после сушки 0,5-1,0 %. При большей величине влажности гранулы разрушаются вследствие термического удара, который они воспринимают при загрузке в печь вспенивания.

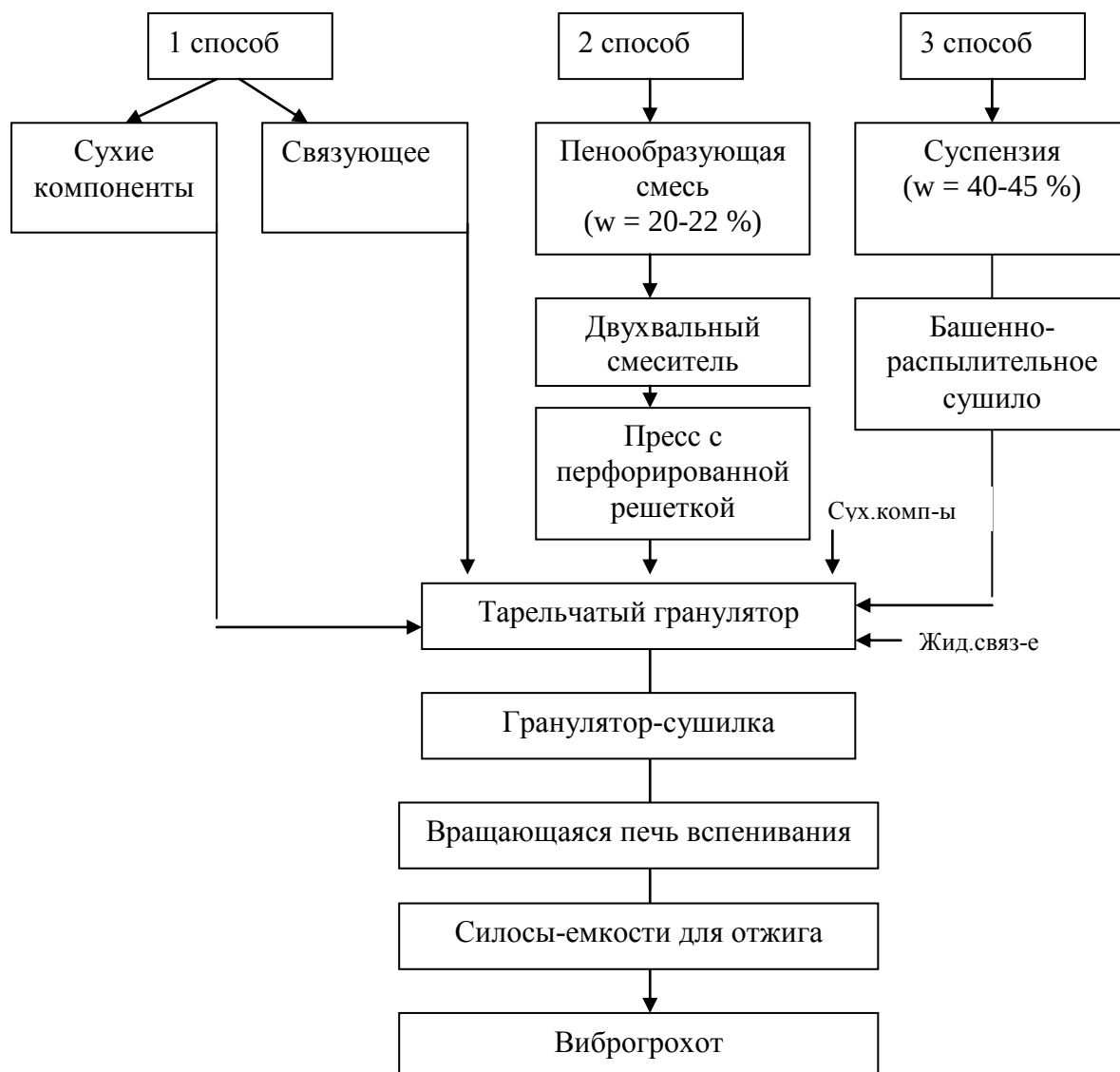


Рисунок 1.2 - Схема производства гранулированного пеностекла с различными вариантами пенообразующей смеси

Вспенивание производится в укороченной вращающейся печи, в которую одновременно с гранулами загружается мелкозернистый песок – технический глинозем, тальк, молотый кварц, либо их смеси. Вспенивание гранул в присутствии тугоплавких порошкообразных добавок предотвращает слипание их между собой.

Вспененные гранулы благодаря высокой изотермии в печи и постоянному перемешиванию не требуют создания специальных условий для стабилизации их структуры. Из печи они скатываются по наклонной плоскости на виброгрохот и ленточным транспортером попадают в вертикальные силосы – емкости для отжига, где медленно охлаждаются в течение 45-60 ч до температуры 50 °С. После гранулы поступают на наклонный грохот, после которого классифицируются по размерам, и каждая фракция направляется на склад готовой продукции.

По второму варианту грануляция пенообразующей смеси может осуществляться при влажности массы 20-22 %. В этом случае сухая пенообразующая смесь увлажняется до требуемой величины в двухвальном смесителе и передается в ленточный пресс, снабженный перфорированной решеткой и струнным резательным устройством. Полученные на прессе заготовки массы в виде цилиндриков неправильной формы поступают в тарельчатый гранулятор, в чашу которого одновременно подается сухая пенообразующая смесь. Количество ее регулируется с учетом получения неслипающихся гранул. Обработка наружной поверхности гранул защитным покрытием, как и в первом варианте, осуществляется в грануляторе-сушилке, где производится так же их подсушка.

По третьему варианту исходным сырьем для получения гранул является суспензия с влажностью 40-45 %, получаемая при совместном помоле исходного сырья с жидкими добавками в шаровой мельнице непрерывного действия. Готовая масса из мельницы поступает в накопительную емкость, откуда насосом подается на распыление в башенную сушилку, где производится подсушка образующихся при распылении мелких гранул до 14-

16 %. При такой влажности гранулы не слипаются между собой, масса обладает хорошей сыпучестью. Но в связи с тем, что в башенной сушилке можно получить только мелкие гранулы, преимущественно 0,2-0,6 мм, последние должны укрупняться в тарельчатом грануляторе. Поэтому подсушенная смесь в виде мелкого гранулированного порошка непосредственно из башенной сушилки поступает на чашу тарельчатого гранулятора, куда дополнительно подается требуемое количество жидкого связующего, обеспечивающего нормальную грануляцию смеси. Образовавшиеся крупные гранулы затем поступают в гранулятор-сушилку, где производится покрытие поверхности их тугоплавкими окислами и подсушка [42].

1.5.2 Инновационные способы получения пеностеклокристаллического материала на основе аморфных горных пород

Одним из первых, кто занимался получением пеностекла на основе аморфных горных пород, был Г. С. Мелконян. Он предложил гидротермальный способ получения пеностекла.

Сущность технологии. Состав шихты: кремнеземистая горная порода (перлит, диатомит или трепел – 73,0-90,0 мас. %), щелочь (4,0-16,2 мас. %) и порода с содержанием оксида щелочноземельного металла (доломит, известняк – 4,0-12,0 мас. %) ≥ 40 %. Некоторые композиции дополнительно содержали газообразователь — сажу - 0,1÷0,8 мас. %.

Исходные компоненты в необходимых соотношениях перемешивали с водой при соотношении Ж:Т=(2-4):1 и нагревали до температуры 80÷100 °С. Время обработки при данной температуре 15÷60 мин. Полученную пульпу сушили до остаточной влажности 10÷25 %. Высушенный порошок нагревали до температуры 700÷850 °С со скоростью нагрева 7÷100 °С/мин. Время выдержки при температуре вспенивания до 15 мин.

Пеностекло, полученное на основе перлита, подвергали отжигу по следующему режиму: быстрое охлаждение от температуры вспенивания до

550÷570 °С с выдержкой при этой температуре 30÷60 мин; затем медленно охлаждали до температуры окружающей среды.

При вспенивании предварительно гранулированной смеси, получали гранулы пеностекла.

Томский Политехнический университет активно занимается разработкой технологии получения пористых заполнителей на основе аморфных горных пород.

Известна технология получения заполнителей из цеолитсодержащего туфа. Пористый заполнитель изготавливают путем вспенивания при обжиге сырьевой смеси, включающей цеолитсодержащий туф, кальцинированную соду и углеродсодержащий газообразователь: антрацит или глицерин, при соотношении компонентов, мас. %: цеолитсодержащий туф 74,3-84,2, кальцинированная сода 14,8-24,7, газообразователь углеродсодержащий 0,8-1,5. Предварительно при температуре 700 °С готовят фритту из цеолитсодержащего туфа и кальцинированной соды, приготовленную фритту измельчают, добавляют указанный газообразователь. Из полученной смеси формируют гранулы, обжигают их при температуре 850 °С и отжигают. В результате получается пеностекло со следующими характеристиками: насыпная плотность – 370-580 кг/м³, прочность на сжатие в цилиндре – 3,2-6,4 МПа при температуре вспенивания 850 °С [111].

Так же известная технология по производству пеноцеолита. Шихта для получения пеноцеолита содержит цеолитсодержащий туф и щелочной компонент в виде раствора NaOH при следующем соотношении компонентов, мас. %: цеолитсодержащий туф - 86,2-87,2; щелочной компонент - 12,8-13,8. Техническим результатом изобретения является снижение температуры вспенивания при производстве пеноцеолита и получение материала с водопоглощением менее 10% по объему. Средняя плотность 650->950 кг/м³ [112].

Разработан способ получения гранулята для производства пеностеклокристаллических материалов без осуществления процесса варки

стекла. Шихта для изготовления стеклогранулята для пеностекла содержит кремнеземсодержащую породу, кальцинированную соду и доломит при следующем соотношении компонентов, мас. %: кремнеземсодержащая порода - 60-68; кальцинированная сода - 19-23; доломит - 13-16. В качестве кремнеземсодержащей породы используют кварцевый песок, маршаллит, диатомит, опоку с содержанием оксида кремния не менее 83 мас. % и размером фракции менее 0,1 мм. Характеристики получаемого материала: плотность 250-350 кг/м³, прочность 1,8-2,7 МПа [113].

Так же получением гранулированного теплоизоляционного материала на основе аморфных горных пород занимается проф. Кетов А.А. (Пермский государственный технический университет). Технология получения такого материала основана на щелочной обработке аморфной горной породы раствором гидроксида натрия. Объем пор, присутствующий в диатомите, трепеле, силикагеле оказывается достаточным для введения в систему количества Na⁺, достаточном для синтеза стекла, а высокоразвитая пористость этих материалов позволяет синтезировать гидратированные полисиликаты по всему объему материала [120].

1.5.3 Особенности применение гранулированного пеностекла

1. Производство специализированной продукции: наполнители несущих стен, фасадные профили и т.д.

2. Производство пластмасс. Благодаря некоторым свойствам гранулы могут использоваться совместно с органическими вяжущими веществами при производстве полиуретана, акрила, эпоксидных смол, полиэстера, фенолов и прочих композитных материалов. Некоторые преимущества термопластика, произведенного на основе гранулированного пеностекла: снижение веса и стоимости, тепло- и звукоизоляция, огнестойкость, уменьшение степени усадки, деформации и прочих влияний на поверхность.

3. Производство панелей. Идеальный легковесный наполнитель для

производства различных панелей из-за небольшого веса, крепости и легкости в переработке, устойчивости к жару и холоду.

4. Легковесные бетоны. Благодаря своим строительным и теплоизоляционным качествам гранулы используются при производстве бетонов, минеральных строительных материалов, отвечающим всем конструкционным, физическим и экологическим требованиям к экологически безопасным строительным материалам. Кроме того, Poraver® применяется при производстве специальных бетонов и при создании художественных и декоративных изделий.

5. Наполнители. Пеностекло в гранулах – экологически чистый строительный материал, используемый в качестве засыпной теплоизоляции там, где очень жесткие ограничения по давлению.

6. Сухие растворы и химические строительные материалы. Щелочестойкий материал, поэтому идеален при взаимодействии с известью, цементом и прочими вяжущими материалами. Точные размеры гранул и небольшой вес оптимизируют процесс разработки состава. Оптимальные размеры гранул: 0,04 – 0,125 мм, 0,1 – 0,3 мм, 0,25 – 0,5 мм и 0,5 – 1,0 мм.

1.6 Постановка задач исследования

Разработка составов и технологии пеностеклокристаллических материалов на основе композиций диатомита с гидроксидом натрия при температуре 800-850 °С.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- исследование химико-минералогического состава, структуры, физико-химических и технологических свойств используемого кремнеземистого сырья;
- экспериментальное установление факторов, обеспечивающих получение пеностеклокристаллического материала (ПСКМ) при температуре не более 850 °С;

- исследование особенностей процесса измельчения основного кремнеземсодержащего компонента и влияние тонины помола диатомита на процессы силикато- и стеклообразования в стекольных шихтах, а также на физико-механические характеристики вспененного стеклогранулята;
- исследование физико-химических процессов формирования структуры ПСКМ и влияния технологических факторов на процесс вспенивания гранулированного материала для получения мелкопористой однородной структуры готового продукта;
- разработка состава и технологии высокопористого гранулированного стеклокристаллического материала на основе диатомита.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ

Основным сырьем для пеностекла, получаемого по традиционной технологии, может служить как специально сваренное стекло, так и бой различных видов стекольной продукции. Однако такая технология связана с некоторыми трудностями, основными из которых являются недостаток качественного сырья вследствие не налаженного сбора стекольного боя в России и высокие температуры производства специального стекла для вспенивания.

Принципиальное отличие разрабатываемой технологии высокопористого стеклокристаллического материала заключается в том, что в качестве основного технологического сырья используется не дорогостоящий синтезированный силикатный компонент (стекло или его бой), а природное аморфное кремнеземистое сырье в виде диатомитовой породы.

2.1 Характеристика сырьевых материалов

Предлагаемая технология позволит ввести в хозяйственный оборот колоссальные российские запасы кремнеземистого сырья в форме диатомита.

2.1.1 Диатомитовые породы

Главным преимуществом опал-кристобалитового сырья является содержание большого количества аморфной фазы – аморфного SiO_2 (до 70%). Биогенная структура кремнезема опал-кристобалитовых пород обуславливает аномальные свойства, по сравнению с искусственно полученным аморфным диоксидом кремния и мелкокристаллическим кварцем. Поэтому, несмотря на высокое сродство кремния с кислородом, температура плавления кремнезема опал-кристобалитовых пород ниже (1500-1550 °C), чем температура плавления кварца (1713—1728 °C), что позволяет использовать данные породы в

производстве стеклоизделий и изделий на основе стекла.

Также немаловажным фактором является наличие других стеклообразующих и модифицирующих оксидов, что позволяет сократить использование дорогостоящих компонентов стекольной шихты, а, следовательно, снизить себестоимость готового изделия.

Существует несколько подходов к классификации кремнеземсодержащих горных пород. Р.Г. Мелконян выделяет горные породы вулканического, осадочного и вулкан-осадочного происхождения. К первой группе относятся обсидианы, перлиты, пехштейны; ко второй и третьей – преимущественно опаловые породы структурно представленные кремнеземистыми скелетами микроорганизмов – диатомеи, радиолярий, спикулами губок, а так же мелкокристаллическим кварцем, халцедоном [8]. М.С. Швецов выделяет три класса: органогенные (диатомит, спонголит, радиолярит), криптогенные (трепел, опока), химические (гели, золи кремниевых кислот, щелочные силикаты). Г.И. Бушинский предложил схему классификации, учитывающую источник SiO_2 , состав основного вещества, тип залегания, структурно-тектонический проем и происхождение.

Из всех представителей опал-кристобалитовой группы диатомиты являются наиболее перспективным сырьем для стекольной промышленности, поскольку имеют более стабильный химико-минералогический состав (таблица 2.1), что обусловлено спецификой условий их образования [87, 99].

Диатомиты наряду со спонголитами и радиорялитами относятся к породам, сложенных преимущественно кремнистыми скелетами микроорганизмов (более 50,0 %).

Таблица 2.1 - Границы варьирования химического состава природного аморфного кремнеземистого сырья

Сырье	Содержание оксидов, % масс.						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	$\Delta m_{\text{прк}}$
Опоки	52,10-91,40	2,5-15,4	1,0-5,0	0,43-17,1	0,08-2,48	0,6-4,0	1,5-16,8

Трепелы	35,30-86,70	2,5-11,6	0,3-3,4	0,4-31,2	0,2-1,6	0,85-2,1	4,5-11,6
Диатомиты	77,70-83,10	3,3-6,0	1,8-3,5	0,3-0,6	0,6-1,1	0,8-1,5	3,7-8,8

Диатомиты (горная мука) представляют собой рыхлые, тонкодисперсные легкоплавкие осадочные кремнеземистые породы, образованные из остатков микроскопических водорослей и скелетов радиолярий от белого до желтовато-серого цвета. Темные тона диатомитам придают органические соединения. Часто диатомиты перемешаны с глинами, карбонатными породами или песком [43]. Объемная масса их в куске обычно не превышает единицы, и составляет у лучших разностей 500-700 и даже 250 -300 кг/м³. Содержание цельных створок может служить одним из показателей качества диатомитов, однако эта закономерность может не выдерживаться, поскольку размер их изменяется в широких пределах — от 0,005 - 0,001 мм до 0,1 - 0,2 мм. Диатомиты озерного происхождения сложены в основной массе из цельных створок диатомовых водорослей, тогда как в породах морского происхождения преобладают разрушенные панцири [7].

Прочность диатомита невысокая и обычно зависит от возраста пород, степени метаморфизма и содержания глинистого материала. Наибольшей прочностью характеризуются диатомиты палеоцена (до 2,94-3,43 МПа) [7].

При оценке качества диатомитов и разработке технологии производства различных материалов из них помимо химико-минералогических определений необходимо учитывать физические свойства, такие как объемный вес, насыпная плотность, прочность, теплопроводность, угол естественного откоса, слеживаемость, комкуемость и влажность.

В литературе объемный вес выделяется в качестве одного из главных показателей при характеристике фильтрационных, тепло- и звукоизоляционных особенностей диатомитов. Объемный вес диатомитов колеблется в значительных пределах – от 0,21 до 1,0 г/см³ и более [2], в зависимости от месторождения. Причем наблюдается зависимость, чем выше содержание

цельных створок диатомей и их крупных обломков, тем ниже объемный вес. Легкость и рыхлость диатомитов также обусловлена значительным присутствием органики (обычно более 10%). Основным фактором, приводящим к увеличению объемного веса диатомитов, является присутствие обломочного и глинистого материала. Средний объемный вес кусковых диатомитов Инзенского месторождения составляет $0,68 \text{ г/см}^3$, диатомитов в виде порошка – $0,27 \text{ г/см}^3$ [7].

При оценке различных физических параметров диатомитов особую роль играет влажность, особенно если учитывать структуру диатомей, которая способствует попаданию в них воды и ее удержанию. Влажность определяет многие технологические параметры диатомитов, такие как насыпную плотность, сыпучесть, слеживаемость, пластичность и другие. Таким образом, значения многих физических свойств связано с влажностью диатомита. Природный диатомит из карьера Инзенского месторождения представляет собой крупнокусковой материал влажностью 47,0 – 52,0 %. После дробления он представляет собой темно-серую пластичную массу, влажность незначительно снижается за счет испарения воды с поверхности [93,110].

Для технологии одними из наиболее важных свойств являются насыпная плотность и угол естественного откоса материала. Насыпная плотность определяет объем занимаемый материалом в бункерах. Для диатомита Инзенского месторождения получена зависимость, которая показывает, что насыпная плотность сильно зависит от влажности диатомита, эта зависимость не линейна и меняется в пределах от $0,35$ до $0,59 \text{ г/см}^3$ при изменении влажности от 7,3 до 50,0 % соответственно. Можно отметить, что в широком диапазоне влажностей от 5,0 до 35,0 % диатомит имеет насыпную плотность около $0,35 \text{ г/см}^3$, с увеличением влажности насыпная плотность начинает расти, сначала линейно, затем более интенсивно [89, 93, 110].

Другой важной характеристикой для технологии является угол естественного откоса, образуемый свободно насыпаемым материалом. Он однозначно связан с таким свойством материала как сыпучесть, которое очень

важно для транспортировки, хранения, смешивания и других технологических операций. Угол естественного откоса также сильно зависит от влажности диатомита, чем выше влажность, тем больше угол естественного откоса, и соответственно, меньше сыпучесть диатомита.

При анализе диатомита Инзенского месторождения исследовался динамический угол естественного откоса по ГОСТу 27802-93 [119]. В зависимости от влажности динамический угол естественного откоса менялся от 30° до 44° . Можно выделить три характерных участка: от 5,0 до 20,0 % влажности угол естественного откоса резко возрастает с 30° до 40° , затем при влажностях от 20,0 до 40,0 % остается практически постоянным, при дальнейшем увеличении влажности угол плавно увеличивается [93, 110].

Свойство пластичности заключается в способности диатомита образовывать при затворении водой тесто, которое под воздействием внешних усилий может принимать любую форму без разрыва сплошности и сохранять эту форму после прекращения действия усилий. Пластичность диатомитов зависит от гранулометрического и минералогического составов диатомитов [90]. При увеличении дисперсности диатомита его пластичность возрастает. Для карьерного диатомита Инзенского месторождения характерна высокая пластичность [93, 110].

При оценке качества кремнистых пород в качестве наполнителей легких бетонов, гранулированных фильтровальных материалов, осушителей имеет механическая устойчивость к внешнему воздействию. Прочность на сжатие диатомитов относительно невысокая и изменяется в пределах $7\text{--}35 \text{ кг/см}^2$, в зависимости от месторождения. Для диатомитов Инзенского месторождения средняя прочность на сжатие составляет $34,06 \text{ кг/см}^2$ [7, 93, 110].

Важным свойством диатомитов является теплопроводность. Диатомиты характеризуются высокими теплоизоляционными свойствами, их теплопроводность колеблется от 0,04 до 0,106 Вт/м*К. Для диатомитов Инзенского месторождения значения теплопроводности составляют от 0,079 – 0,084 Вт/м*К [91-93, 99, 110].

2.1.2 Каустическая сода (едкий натр гранулированный)

Поскольку предлагаемая технология получения высокопористого стеклокристаллического материала базируется на одностадийной схеме получения теплоизоляционного продукта, для совмещения процессов силикато- и стеклообразования с процессом вспенивания материала в диатомитовую породу вводится легкоплавкий компонент в виде каустической соды NaOH.

Гидроксид натрия (лат. *Natrii hydroxidum*; другие названия — *каустическая сода, каустик, едкий натр, едкая щёлочь*) — самая распространённая щёлочь, химическая формула NaOH. В год в мире производится и потребляется более 57 миллионов тонн едкой щёлочи. Название «едкая щёлочь» обусловлено свойством разъедать кожу, бумагу, и другие органические вещества, вызывая сильные ожоги.

Каустик представляет собой гранулы белого цвета, сильно гигроскопичной, хорошо растворимой в воде и спирте. Независимо от способа производства всегда содержит примеси: углекислый натрий Na_2CO_3 , хлористый натрий NaCl, оксиды железа и алюминия Fe_2O_3 и Al_2O_3 , соединения кремния и т.п.

Молекулярная масса NaOH 40,00 г/моль. Теплота образования NaOH из элементов составляет 101960 кал/г·моль, или 2549 ккал/кг; при образовании NaOH из ионов в бесконечно разбавленном растворе выделяется 112139 кал/г·моль, или 2803,5 ккал/кг. Удельный вес твердого едкого натра при 20°С равен 2,13 г/см³. Чистый едкий натр плавится при 328 °С; примеси понижают температуру плавления.

На воздухе едкий натр быстро поглощает влагу и расплывается, но образующаяся при этом под действием CO₂ воздуха корка углекислого натрия предохраняет куски едкого натра от дальнейшего расплывания.

Растворение NaOH в воде сопровождается выделением тепла. С повышением содержания NaOH в водных растворах температура кипения и удельный вес их возрастают.

Применяется сода каустическая в различных отраслях промышленности: химической, медицинской, целлюлозно-бумажной, пищевой, нефтехимической, цветной металлургии, текстильной промышленности, в производстве вискозного шелка и отбеливании тканей, в мыловарении, в производстве алюминия и металлического натрия, растворимого стекла, щелочных аккумуляторов, в процессах водоподготовки и других областях народного хозяйства. В химической промышленности сода каустическая используется для производства синтетического фенола, различных химикатов и полупродуктов, органических красителей, глицерина, инсектицидов, лекарственных средств, пластмасс и др., для очистки нефти, нефтепродуктов и минеральных масел. В черной металлургии применяется для удаления серы из стали, в целлюлозно-бумажной промышленности – для обработки целлюлозы, бумажной массы [45].

В данной работе использовался натрий едкий (натрия гидроксид) технический гранулированный СТО 00203275-206-2007 производства ОАО «Каустик», г. Волгоград.

По физико-химическим показателям едкий натр соответствует требованиям, указанным в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Физико-химические показатели едкого натра гранулированного

Наименование показателя	Норма
внешний вид	гранулы сферической или полусферической формы белого цвета, допускается окраска
массовая доля едкого натра, %, не менее	98,5
массовая доля углекислого натрия (Na_2CO_3), %, не более	1,0
массовая доля хлористого натрия (NaCl), %, не более	0,01
массовая доля сульфата натрия (Na_2SO_4), %, не более	0,005
массовая доля железа в пересчете на Fe_2O_3 , %, не более	0,004

массовая доля ртути (Hg), %, не более	0,0001
---------------------------------------	--------

Натр едкий технический гранулированный получают по технологии швейцарской фирмы "Бертрамс". По степени воздействия на организм относится к веществам 2-го класса опасности, по классу взрыво- и пожаробезопасности относится к пожаро- и взрывобезопасным материалам.

2.1.3 Характеристика порообразующих добавок для получения высокопористого стеклокристаллического материала

В настоящее время для обеспечения процесса порообразования в производстве теплоизоляционных материалов используются различные способы создания пористой структуры и различные виды технологических добавок, обеспечивающих формирование пористой структуры:

1. Формирование пористой структуры по методу *выгорающих добавок* (древесные опилки, измельченный бурый уголь, отходы углеобогажительных фабрик и т.п.).

2. Формирование пористой структуры за счет *взаимного переплетения тонких волокон*.

3. Формирование пористой структуры за счет *вспучивания* в ходе термической обработки шихты. Метод основан на способности некоторых горных пород и отдельных минералов к увеличению объема при быстром их нагревании.

4. Формирование пористой структуры *пенометодом*. Сущность пенометода заключается в смешивании суспензии керамического материала с пенообразующими добавками или с отдельно приготовленной пеной.

5. Формирование пористой структуры путем *химического газообразования*. Метод основан на вспучивании массы газом, выделяющимся при химических реакциях взаимодействия или разложения присутствующих или специально вводимых добавок.

6. Формирование пористой структуры путем использования *полимерного ячеистого носителя*. Газообразование можно осуществить при использовании органических соединений, достоинством которых является отверждение и упрочнение вспученной ячеистой массы [46].

В данном случае для формирования пористой структуры используется *метод химического газообразования*. В качестве порообразователей используются известные добавки, такие как технический углерод, алюминиевая пудра, жидкое стекло и глицерин.

А) Технический углерод (ГОСТ 7885-86, марка П245)

Технический углерод — высокодисперсный углеродистый материал, образующийся при неполном сгорании или термическом разложении углеводородов (природных или промышленных газов, жидких продуктов нефтяного или каменноугольного происхождения). По способу получения газовый технический углерод делится на 3 вида:

- 1) канальный (диффузионный);
- 2) печной масляный (марки ПМ и ПГМ);
- 3) термический (марка ТГ-10).

Состоит из сферических частиц (размер 10-350 нм), образованных слоями углеродных атомов, подобных слоям в графите, но не плоских, а изогнутых [105]. Является наиболее известной вспенивающей добавкой при получении пеностекла и представлен различными видами веществ, такими как сажа, кокс, антрацит и т.п. и подробно описанный Китайгородским И.И. [86]. Однако, поскольку добавки отличаются различной активностью, в работе использовался технический углерод печной высокоактивный, получаемый при термоокислительном разложении жидкого углеводородного сырья с высокими показателями дисперсности и структурности. По физико-химическим показателям углерод должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Физико-механические показатели технического углерода марки П245

Наименование показателя	Норма
Удельная внешняя поверхность, м ² /г	109±4
Йодное число, г/кг	121±6
Удельная адсорбционная поверхность, м ² /г	119±5
рН водной суспензии	6-8 (6,5-8,5)
Массовая доля потерь при 105 °С, %, не более	0,9
Зольность, %, не более	0,45
Массовая доля остатка, %, не более, после просева через сито с сеткой 0045 05 014	0,08 0,001 0,02
Массовая доля общей серы, %, не более	1,1
Сопротивление гранул истиранию, %	87-95
Массовая доля пыли в гранулированном углероде, %, не более	6
Насыпная плотность гранулированного углерода, кг/м ³ , в пределах не менее	330 (310)
Светопропускание толуольного экстракта, %, не менее	90
Массовая прочность гранул технического углерода, кг	5-25 (3-6)
Массовая доля пыли в гранулированном углероде на аппарате ГИТ-1, %, не более	6

Б) Алюминиевая пудра (ГОСТ 5494-95, марка ПАП-1)

Алюминиевая пудра – это мелкоизмельченный порошок алюминия серебристо-серого цвета, который отличается пластичностью и однородностью. В алюминиевой пудре, как правило, частицы разделены и покрыты оксидной пленкой. Производится пудра алюминиевая двух марок в соответствии с действующим стандартом: ПАП-1 и ПАП-2.

Алюминиевую пудру широко используют в качестве вспенивающей добавки для получения газобетона, однако, в данной работе эта добавка исследовалась как газообразователь для производства пеностеклокристаллического материала.

Пудра представляет собой тонкоизмельченные частицы алюминия серебристо-серого цвета, не содержит видимых невооруженным взглядом инородных примесей. По физико-химическим показателям алюминиевая пудра должна соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Физико-механические показатели алюминиевой пудры марки ПАП-1

Наименование показателя	Норма
Кроющая способность на воде, см ² /г, не менее	7000
Гранулометрический состав (остаток на ситах, % не более)	
+008	1,0
+0056	-
+0045	-
Химический состав, %	
Активный алюминий, не менее	-
Примеси, не более	
железа	0,5
кремния	0,4
меди	0,05
марганца	0,01
влаги	0,2
жировых добавок	3,8
Всплываемость, %, не менее	80

В) Жидкое стекло (ГОСТ 13078-81, марка Б)

Под «жидким стеклом» понимается смесь воды с растворами силиката. Существует два способа получения этого продукта - растворение кремнийсодержащих составов в щелочном растворе и сплавление песка (обычно кварцевого) с содой.

В промышленности по ГОСТ выпускаются следующие виды жидкого

стекла: стекло натриевое; стекло калиевое; смешанные калиево-натриевые и натриево-калиевые стекла. Другие виды жидких стекол выпускаются по временным техническим условиям и стандартам предприятий.

Натриевые жидкие стекла имеют силикатный модуль от 2,0 до 3,5 при плотности растворов от 1,3 до 1,6 г/см³. Калиевые жидкие стекла характеризуются значениями силикатного модуля 2,8-4,0 при плотности 1,25-1,40 г/см³.

Жидкое стекло характеризуется:

- по виду щелочного катиона (натриевые, калиевые, литиевые, четвертичного аммония);
 - по массовому или мольному соотношению в стекле SiO_2 и M_2O (где М- это К, Na, Li или четвертичный аммоний), причем мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ называется силикатным модулем жидкого стекла n ;
 - по абсолютному содержанию в жидком стекле SiO_2 и M_2O в мас.%;
 - по содержанию примесных оксидов Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 и др.;
- по плотности растворов жидкого стекла (г/см³) [104].

Химический состав жидких стекол характеризуют по содержанию кремнезема и других оксидов, независимо от конкретной формы их существования в растворе.

В пеностекле жидкое стекло используется в качестве клейкой субстанции при формовании гранул. В данной работе этот компонент вводился в качестве вспенивающей добавки, поскольку известно много способов получения пеностекла на основе жидкого стекла, а также в качестве дополнительного легкоплавкого компонента.

Это густая жидкость желтого или серого цвета без механических примесей и включений, видимых невооруженным взглядом. По физико-химическим показателям жидкое стекло должно соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Физико-механические показатели жидкого стекла марки В

Наименование показателя	Норма
Массовая доля диоксида кремния, %	24,3-31,9
Массовая доля оксида железа и оксида алюминия, %, не более в том числе оксида железа	0,25 не регламентируется
Массовая доля оксида кальция, %, не более	0,20
Массовая доля серного ангидрида, %, не более	0,15
Массовая доля оксида натрия, %	8,7-12,2
Силикатный модуль	2,6-3,0
Плотность, кг/м ³	1,36-1,45

Г) Глицерин (ГОСТ 6259-75, марка ЧДА)

Глицерин — густая бесцветная, вязкая, прозрачная гигроскопичная жидкость, неограниченно растворимая в воде. Сладкий на вкус отчего и получил своё название (*гликос* — сладкий). Хорошо растворяет многие вещества. Простейший представитель трёхатомных спиртов.

Температура плавления глицерина - 17,9 °С, температура кипения – 290 °С. Температура самовоспламенения 362 °С. Показатель преломления при 25 °С : 1,47352. Глицерин термически неустойчив, при длительном нагреве (даже до 90-130 °С) разлагается с образованием акролеина и ацетона, понижающих температуру вспышки до 112 °С.

Глицерин является известным газообразователем, применялся на заводах по получению пеностекла Pittsburg Corning. Использование его в качестве газообразователя позволит обеспечить более глубокое смешивание добавки с диатомитом и каустической содой.

Формула эмпирическая $C_3H_8O_3$, структурная $CH_2OH-CHON-CH_2OH$. Молекулярная масса 91,2 г/моль. По физико-химическим показателям глицерин должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Физико-механические показатели глицерина квалификации ЧДА

Наименование показателя	Норма
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость
плотность г/см ³	1,258-1,261
массовая доля глицерина (C ₃ H ₈ O ₃), %, не менее	99,3
показатель преломления	1,4728-1,4744
массовая доля остатка после прокаливании в виде сульфатов, %, не более	0,001
массовая доля сульфатов (SO ₄), %, не более	0,0005
массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,0001
массовая доля аммонийных солей (NH ₄), %, не более	0,0005
массовая доля железа (Fe), %, не более	0,00005
Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,00004
Массовая доля тяжелых металлов (Pb), %, не более	0,0005
массовая доля эфиров жирных кислот и жирных кислот в пересчете на масляную кислоту, %, не более	0,025
вещества, темнеющие под действием серной кислоты	выдерживает пробу с серной кислотой
вещества, восстанавливающие серебро из аммиачного раствора	выдерживает пробу с раствором AgNO ₃
сахароза и глюкоза	выдерживает пробу с реактивом Фелинга

При взаимодействии с натрием образует глицерат натрия:



Таким образом, в данной работе использовались наиболее широко распространенные вспенивающие добавки.

2.2. Методы исследования основных характеристик сырьевых материалов и готового продукта

Для достижения поставленной цели применялись современные методы исследования, которые использовались комплексно для получения объективных результатов анализа с малой погрешностью.

При изучении физико-химических особенностей и технологических свойств основного сырьевого компонента (диатомитовой породы) готового продукта (пеностеклокристаллического материала), а также процессов вспенивания исследуемых объектов использовались химический анализ, рентгеновский метод, дифференциально-термический анализ, оптическая и растровая электронная микроскопия, ИК–спектроскопия и др.

2.2.1 Рентгенофазовый анализ

Существуют качественные и количественные методы рентгенофазового анализа. Качественный анализ определяет природу кристаллических фаз, содержащихся в материале, а количественный соответственно – их количество.

Анализ основан на том, что каждое индивидуальное кристаллическое соединение дает специфическую рентгенограмму с определенным набором линий (дифракционных максимумов) и их интенсивность.

Рентгенограмма представляет собой графическую зависимость распределения интенсивности отраженных от образца рентгеновских лучей при изменении угла отражения. Если вещество кристаллическое, то на рентгенограмме наблюдается ряд четких максимумов, а если вещество аморфное, то пики размытые.

Сущность рентгенофазового анализа сводится к сопоставлению экспериментально определенных значений межплоскостных расстояний (d) и относительных интенсивностей (I) рефлексов с эталонными рентгенограммами. Если на полученной при исследовании образца рентгенограмме присутствуют дифракционные максимумы со значениями d и I , характерными для определенного соединения, то это значит, что оно присутствует в исследуемом материале. Математическая связь выражается формулой Вульфа - Бреггов:

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2.1)$$

где d — межплоскостное расстояние, нм;

θ - угол падения рентгеновского луча, град;

$n = 1, 2, 3$ (целое число длин волн);

λ - длина волны рентгеновского луча, нм.

Анализ исходных веществ и продуктов взаимодействия проводился на дифрактометре ДРОН-3М с рентгеновскими трубками БСВ-24 с CuK_α -излучением ($\lambda = 0,154056$ нм). Основные параметры съемки: скорость 2 - 4 град/мин, напряжение анод-катод 30 - 40 кВ, анодный ток 15-25 мА. Так же анализ проводился на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA с помощью программы Crystallographic.

Расшифровка дифрактограмм производится путем определения значений межплоскостных расстояний (d_a/n) и относительных интенсивностей рефлексов ($I_{\text{отн}}$). Сравнением табличных рентгеновских характеристик чистых кристаллических фаз с полученным набором основных рефлексов исследуемого образца диагностируется вещественный состав сырьевых материалов или фазовый состав готовых керамических изделий.

О количественном фазовом составе исследуемого образца судят по соотношению интенсивности выбранного аналитического рефлекса (свободного от наложения других линий остальных фаз) на дифрактограммах с максимальной интенсивностью этой же линии на дифрактограмме минерала-эталоны, снятой при тех же условиях.

2.2.2 Дифференциальный термический анализ

Термический анализ основан на изучении тепловых эффектов, происходящих в результате физико-химических превращений веществ при изменении их температуры и сопровождающихся выделением или поглощением тепла.

С помощью дифференциального термического анализа (ДТА) исследуются фазовые превращения, наличие химических реакций, протекающих в веществе при нагревании и охлаждении. Метод основан на сравнении термических свойств образца исследуемого вещества и инертного

эталона. Регистрируемым параметром является разность температур вещества и температур вещества и эталона при нагревании и охлаждении с постоянной скоростью.

Наряду с дифференциально-термическим анализом в работе использовался метод с регистрацией массы нагреваемого вещества – термогравиметрический анализ (ТГА).

Метод кривых нагревания заключается в непрерывном, равномерном нагревании исследуемого вещества в интервале температур от комнатной до 1000-1200 °С и иногда выше. Ход изменения температуры нагревания образца, измеряемой термопарой, регистрируется на фотобумаге с помощью зеркального гальванометра и самописца.

Дифференциальная кривая получается с помощью дифференциальной термопары, которая состоит из двух термопар, включенных навстречу друг другу через зеркальный гальванометр. Горячий спай одной термопары помещается в исследуемое вещество, а другой горячий спай – в эталон. При отсутствии различий в температурах образца и эталона тока в цепи термопар не будет, т.к. оба спая нагреты одинаково и возникающие термотоки гасят друг друга, самописец зарегистрирует прямую, практически параллельную оси абсцисс. При наличии в испытуемом веществе тепловой реакции возникает разность температур между образцом и эталоном. В цепи термопар возникает ток, и самописец регистрирует дифференциальную кривую. Обычно при записи кривых нагревания концы термопары присоединяются к гальванометру так, чтобы экзотермические процессы давали изгибы (пики), направленные вверх от нулевой линии, а эндотермические процессы – изгибы или впадин, направленные вниз от нулевой линии.

Началом любой реакции считается начало отклонения кривой от прямолинейного направления. Если процесс идет быстро, то максимальные точки отклонения кривых (остановки) отвечают конечным температурам соответствующих реакций. При медленном течении процесса изгибы кривых имеют пологий характер, процесс не заканчивается при максимальном

отклонении кривой и идет дальше. Острые пики соответствуют быстрому течению процессов, пологие изгибы соответствуют постепенным медленным процессам [47].

2.2.3 Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

Этот метод основан на зондировании поверхности изучаемого образца электронным зондом.

Сущность метода состоит в том, что поверхность испытуемого образца облучается тонко сфокусированным ($\varnothing$ до 5-10 нм) пучком электронов (электронный зонд). Пучок электронов совершает возвратно-поступательное движение по линии или разворачивается в растр - совокупность близко расположенных параллельных линий, вдоль которых пучок электронов обегает выбранный для исследования участок поверхности.

Основная область применения РЭМа - анализ рельефа поверхности, в особенности изломов (фрактография). Преимущества РЭМ по сравнению с другими микроскопами здесь наиболее заметны. В связи с тем, что изображение обычно формируется с помощью вторичных электронов, зона выхода которых ограничена малой областью вокруг места падения зонда, достигается высокая разрешающая способность. Это позволяет исследовать мельчайшие детали рельефа поверхности. РЭМ обеспечивает также большую резкость в сочетании с наглядностью изображения. Это дает возможность исследовать объекты с сильно развитой поверхностью.

РЭМ можно использовать для исследования структуры сплавов, характера распределения частиц по форме и размерам. В этом случае образцы для исследования готовят так же, как для наблюдения с помощью светового металлографического микроскопа [48].

2.2.4 ИК-спектроскопия

ИК-спектроскопия включает получение и исследование спектров

поглощения, пропускания и отражения молекул в инфракрасной области спектра ($4000 - 400 \text{ см}^{-1}$). ИК-спектры снимались с помощью спектрофотометра Specord M80 прессованием с таблеткой KBr. Содержание образца в таблетке KBr - 1% от массы. В качестве образца сравнения использовалась таблетка KBr. Точность измерения частоты пиков – 1 см^{-1} .

Проходя через вещество, инфракрасные лучи вызывают возбуждение колебательных уровней молекул. Если частота инфракрасного излучения совпадает с частотой колебания молекулы, то происходит резонансное поглощение энергии с образованием полосы поглощения. Она характеризуется частотой колебания или длиной волны, формой и интенсивностью. Идентификация веществ по ИК-спектрам осуществляется сравнением полного ИК-спектра анализируемого вещества со спектрами, имеющимися в электронной библиотеке, а также со спектрами эталонов [49-54].

2.2.5 Дифференциально-сканирующая колориметрия

Комплексный термический анализ, включающий дифференциально-термический, термогравиметрический, дифференциально–сканирующую колориметрию, проводили с помощью прибора STA 449 F3 *Jupiter* в интервале температур от 40 до $1500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, со скоростью нагрева 10 град/мин , в атмосфере инертного газа – аргон.

Термогравиметрия – метод термического анализа, при котором регистрируются изменение массы образца в зависимости от температуры или времени при нагревании в заданной среде с регулируемой скоростью. Термический анализ проводился в интервале температур $0 - 1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью нагрева $10 \text{ градусов в минуту}$. С помощью термогравиметрического анализа исследовались потери массы вещества за счет удаления содержащейся влаги.

Дифференциальная кривая получается с помощью дифференциальной термопары, которая состоит из двух термопар, включенных навстречу друг

другу через зеркальный гальванометр. Горячий спай одной термопары помещается в исследуемое вещество, а другой горячий спай – в эталон. При отсутствии различий в температурах образца и эталона тока в цепи термопар не будет, т.к. оба спая нагреты одинаково и возникающие термотоки гасят друг друга, самописец регистрирует прямую, практически параллельную оси абсцисс. При наличии в испытуемом веществе тепловой реакции возникает разность температур между образцом и эталоном. В цепи термопар возникает ток, и самописец регистрирует дифференциальную кривую.

Дифференциально-сканирующая колориметрия основана на изучении тепловых эффектов, происходящих в результате физико-химических превращений веществ при изменении их температуры и сопровождающихся выделением или поглощением тепла (изменение энтальпии). Метод позволяет регистрировать разность температур исследуемого вещества и эталона в зависимости от температуры и времени.

2.2.6 Рентгенофлуоресцентный метод анализа

Содержание основных и примесных элементов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре ARL Optim'X с помощью программ OXAS и UniQuant.

Метод основан на сборе и последующем анализе спектра, полученного путём воздействия на исследуемый материал рентгеновским излучением. При облучении атом переходит в возбуждённое состояние, сопровождающееся переходом электронов на более высокие квантовые уровни. В возбуждённом состоянии атом пребывает крайне малое время, порядка одной микросекунды, после чего возвращается в спокойное положение (основное состояние). При этом электроны с внешних оболочек либо заполняют образовавшиеся вакантные места, а излишек энергии испускается в виде фотона, либо энергия передается другому электрону из внешних оболочек (оже-электрон). При этом каждый атом испускает фотоэлектрон с энергией строго определённого

значения. Далее соответственно по энергии и количеству квантов судят о строении вещества [55-60].

2.2.7 Метод лазерной дифракции

Для определения гранулометрического состава существуют различные методы, такие, как ситовой, седиментационный, метод микроскопии и др. В настоящее время лазерная дифракция или более точно Low Angle Laser Light Scattering (LALLS) становится приоритетным стандартным методом определения дисперсности частиц во многих отраслях промышленности. Большинство лазерных дифракционных анализаторов позволяют определять дисперсность частиц в диапазоне от 0,01 до 2000 мкм. Суть метода лазерной дифракции основывается на том, что регистрируются не сами частицы, а рассеянный свет от этих частиц (или дифракционная картинка), и угол рассеяния света универсально пропорционален размеру частиц. Рассеянное частицами излучение регистрируется под разными углами с помощью высокочувствительного многоэлементного фотодетектора. Излучение полупроводниковых лазеров с помощью линзы фокусируются в плоскость детектора, проходя при этом через измерительную кювету, в которой осуществляется проток анализируемой суспензии, эмульсии или сухого порошкообразного материала. При наличии в кювете частиц наблюдается рассеяние света (дифракция). Индикатрисса рассеяния (угловая зависимость интенсивности рассеянного излучения) определяется размером частиц и длиной волны лазера (последняя постоянна). Измерение индикатриссы и последующая программная обработка результатов позволяет за считанные минуты определить характер распределения частиц по размерам (дисперсионный состав) данной системы.

Метод лазерной дифракции реализован в анализаторе размера частиц Mastersizer S Ver. 2.18. Проба засыпается в виде порошка и начинает циркулировать в системе, проходя через специальную кювету аналитического

блока. Аналитический блок содержит комплекс оптики, который состоит из различных линз, светоизлучающих диодов, лазеров, и фотодетекторных блоков. Свет лазеров просвечивает кювету и рассеивается на частицах образца. Экспериментальные значения индикатриссы рассеяния получаются в результате усреднения данных о светорассеянии, регистрируемых через каждые 2 мс. При исследовании все частицы успевают пройти через измерительную кювету несколько раз, что обеспечивает получение устойчивых и в высокой степени воспроизводимых результатов.

2.2.8 Метод БЭТ

Для анализа удельной поверхности нанопористых материалов (размеры пор от 0,4 до 500 нм) обычно используются сорбционные волнометрические анализаторы. Суть метода состоит в анализе сорбции газа твердым телом при постоянной криогенной температуре и постепенном повышении давления. Образец исследуемого вещества предварительно очищается путем нагрева в условиях вакуума либо путем продувки в динамической газовой атмосфере. После очистки в ячейку с образцом подается небольшое количество газа-адсорбата, молекулы которого конденсируются на поверхности образца, постепенно образуя монослой. По количеству газа, ушедшего на образование монослоя, зная поперечное сечение его молекул и массу образца, можно судить о величине удельной поверхности этого материала, для этого используется теория БЭТ (Brunauer, Emmet, Teller). При дальнейшем постепенном увеличении давления газа поверхность продолжает покрываться молекулами адсорбата; происходит постепенное заполнение пор сконденсированным газом. При низких давлениях заполняются самые мельчайшие поры, при повышении давления могут заполняться все более крупные поры. При давлении, равном давлению насыщения этого газа, происходит полное заполнение всех пор материала. Таким образом, зная зависимость объема сорбированного газа от давления, можно судить о распределении пор по размерам в исследуемом

материале. Согласно стандарту ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии), поры диаметром меньше 0,4 нм называют субмикropopами, поры размером от 0,4 до 2,0 нм микropopами, поры размером от 2 до 50 нм мезопopами и поры диаметром более 50 нм – макropopами.

В качестве сорбционного волюметрического анализатора используется анализатор сорбции газов NOVA 1000e. Анализатор NOVA автоматически отслеживает все необходимые параметры измерения и передает результаты на персональный компьютер для обработки и хранения со специальным программным обеспечением. Анализатор позволяет подключать к нему специальные ячейки из термостойкого стекла, в которые помещена навеска сыпучего образца. В качестве адсорбата используется газообразный азот повышенной чистоты, соответствующий ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73); изотермичность достигается помещением ячейки с образцом в термостат с жидким азотом. Встроенная индикация позволяет контролировать процесс измерения и давление в коллекторе прибора.

Методика проведения эксперимента определяется рекомендациями производителя прибора.

Эксперимент для каждого образца проводится в два этапа:

1. Дегазация образца.
2. Снятие изотерм.

Дегазация представляет собой процесс удаления с поверхности образца мешающих загрязнений, которые могут существенно исказить измеряемые величины удельной поверхности и пористости. К таким загрязнениям можно отнести несвязанную воду а) непосредственно на поверхности, б) в порах и микротрещинах, в) диффузионную. При этом дегазация должна сохранять химически связанную воду: а) входящую в состав кристаллогидратов, б) существующую в немоллекулярной форме в виде ОН-групп, в) "связанную" координационно-ненасыщенными атомами и ионами кристаллической решетки.

Для определения удельной поверхности используется многоточечный

метод БЭТ. В настоящее время он является стандартом для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов.

Для анализа пористости используется модель DFT. Эта модель может характеризовать адсорбенты, имеющие поры с размерами 0,7-40 нм. Использование метода расчета размеров пор, основанного на DFT, всегда связано с некоторой неопределенностью в выборе конфигурации пор (щелевидные, цилиндрические, конические), которая лучше описывает структуру адсорбента. Эта задача решается путем сравнения экспериментальных и расчетных кривых.

2.2.9 Исследование свойств получаемого пеностеклокристаллического гранулированного продукта

Исследование основных характеристик материала проводили в соответствии с методиками ГОСТ и представлено в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Методы определения основных свойств пеностеклокристаллического материала

№ п/п	Определяемая характеристика	Наименование ГОСТ
1	насыпная плотность	ГОСТ 9758-86 Заполнители пористые неорганические для строительных работ [61]
2	прочность при сжатии	ГОСТ 9758-86 Заполнители пористые неорганические для строительных работ [61]
3	теплопроводность	ГОСТ 7076-99 Материалы и изделия строительные [62]
4	морозостойкость	ГОСТ 9758-86 Заполнители пористые неорганические для строительных работ [61]
5	потеря массы при кипячении	ГОСТ 9758-86 Заполнители пористые неорганические для строительных работ [61]
6	потеря массы при прокаливании	ГОСТ 9758-86 Заполнители пористые неорганические для строительных работ [61]

7	определение водостойкости	Изменение pH в течение времени
---	---------------------------	--------------------------------

2.2.9.1 Определение водопоглощения гранулированного пеностеклокристаллического материала

Для определения водопоглощения гранулированного пеностеклокристаллического материала проба материала в количестве 0,5 литра взвешивают с точностью до 0,1 г и высыпают в стеклянный цилиндр номинальным объемом 1 литр. Затем в этот цилиндр доливают воду точно до метки 1 л [100].

Пузырьки воздуха, которые могут образоваться при этом, удаляют, постукивая по цилиндру. Всплыванию гранулята препятствует пуансон, погружаемый в воду.

Погрешность измерения, обусловленная испарением воды, предупреждается благодаря установке уплотнения на верхнем краю мерного цилиндра. Через установленные интервалы времени (1 сутки) считывают уровень воды, и по этим значениям рассчитывают влагоемкость, используя приведенные формулы:

$$W_M (\text{мас.}\%) = \Delta V / M \cdot 100; \quad (2.2)$$

$$W_V (\text{об.}\%) = \frac{\Delta V}{500 \cdot \gamma / \rho} \cdot 100, \quad (2.3)$$

где ΔV – изменение объема воды (начальный объем (1000 см³) минус объем воды, значение которого считывается по истечении определенного времени). Численное значение в граммах или кубических сантиметрах при условной плотности воды 1 г/см³;

M – масса сухой пробы, г;

γ – насыпная плотность, кг/м³;

ρ – объемная (кажущаяся) плотность, кг/м³.

Предлагаемая методика отличается от методики ГОСТ 9758-86. В

соответствии с DIN V 18004 определяется водопоглощение отдельных гранул. В случае ГОСТ 9758-86 измеряется водопоглощение слоя гранул, в котором вода удерживается не только внутри гранулы, но и в пространстве между ними, причем тем больше, чем мельче гранулы [100].

2.3 Методология работы

Проведенный аналитический обзор и анализ химико-минералогического состава и поведения при нагревании природного высококремнеземистого сырья (диатомитовой породы Инзенского месторождения) позволил обосновать возможность разработки технологии получения гранулированного пеностеклокристаллического материала термохимическим способом в одну стадию.

Исходя из технологических свойств и особенностей диатомитового сырья, прогнозируется возможность получения гранулированного пеностеклокристаллического материала с заданными характеристиками в результате разработки композиций с различными видами газообразователей.

Путем введения в составы шихт порообразующих добавок вспенивающего действия планируется получение легких прочных теплоизоляционных пеностеклокристаллических гранул для строительной отрасли.

Принятая в работе структурно-методологическая схема исследований приведена на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Структурно-методологическая схема исследований

3. ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОДГОТОВКИ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВСПЕНЕННОГО СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Имеющийся на настоящее время практический опыт использования аморфно-кремнеземистого сырья в стекольной промышленности взамен традиционного кварцевого песка свидетельствует о перспективности опробования диатомита для получения высокопористого стеклокристаллического материала способом термохимического вспенивания.

Это обусловлено следующими особенностями минералогического и зернового составов диатомитсодержащего сырья:

- доминированием в диатомитовой породе аморфной составляющей над кристаллической фазой;
- высокой дисперсностью диатомита;
- наличием собственного внутреннего газообразователя (воды, органических примесей).

3.1 Комплексное исследование физико-химических и технологических свойств диатомитовой породы Инзенского месторождения

В работе в качестве основного сырьевого материала для получения вспененного стеклокристаллического материала используется аморфная кремнеземистая горная порода – диатомит Инзенского месторождения.

В качестве щелочного компонента – в твердом виде едкий натр гранулированный.

В качестве газообразователей используются технический углерод (сажа), алюминиевая пудра, жидкое стекло и глицерин.

3.1.1 Исследование особенностей структуры и свойств диатомита Инзенского месторождения

Исследование необходимости и особенностей предварительной подготовки сырьевых материалов в первую очередь свелось к комплексному исследованию физико-химических и технологических свойств используемой диатомитовой породы.

Химический состав диатомитовой породы был проанализирован с помощью спектроскопического метода и рентгенофлуоресцентного анализа (XRF, в соответствие со стандартом DIN 51001) и представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Химический состав средней пробы используемого диатомита Инзенского месторождения

Порода	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	m _{прк}
диатомитовая порода	83,00	5,62	2,59	0,34	0,36	0,68	0,93	0,07	6,27

Таким образом, используемая диатомитовая порода отличается значительной загрязненностью состава, снижающей содержание диоксида кремния до 83,0 %. Среди примесных оксидов превалирует оксид алюминия,

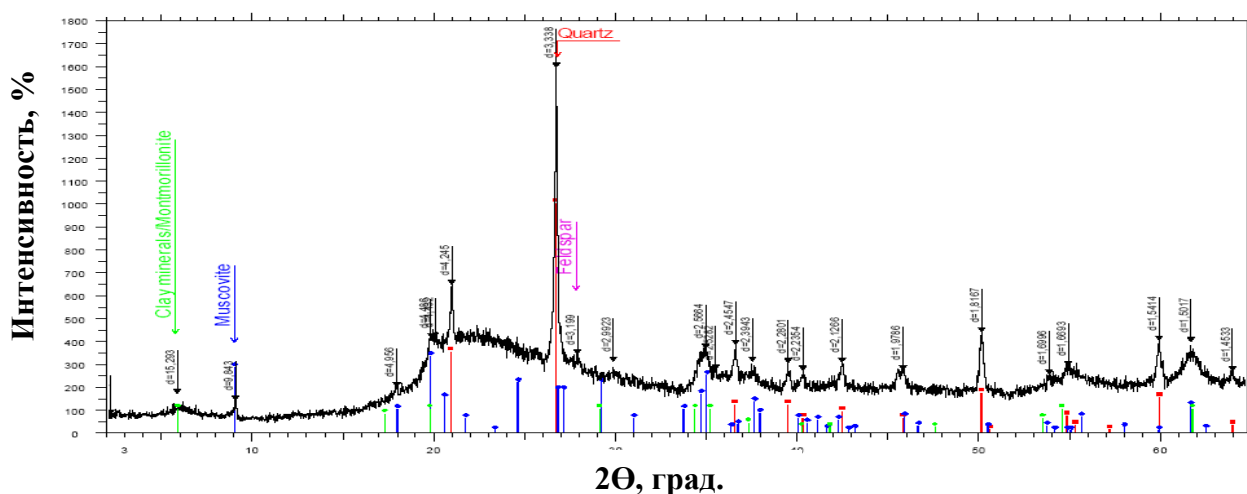


Рисунок 3.1 – Рентгеновская дифрактограмма исследуемого образца диатомитовой породы Инзенского месторождения

который, вносится с глинистой составляющей.

Минералогический состав диатомита был исследован посредством рентгеновской дифракции (XRD, в соответствии со стандартом DIN 13925) (рисунок 3.1).

Интерпретация полученных данных осуществлялась с помощью базы данных JCPDS (Международный центр по анализу дифракционных данных).

Применение рентгенофлуоресцентного анализа и рентгеновской дифракции позволило установить минералогический состав образца используемого диатомита. Результаты представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Минералогический состав исследуемого образца диатомита Инзенского месторождения

Объект	Наименование минералов	Формула	Содержание, мас. %
диатомитовая порода	аморфная фаза	SiO_2	73
	кварц	SiO_2	6
	слюда	$\text{KMgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	7
	монтмориллонит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	10
	полевошпат	KAlSi_3O_8	1
	другие минералы		3

В технологиях диатомитсодержащих силикатных материалов любого типа и любой природы принято считать, что основные физико-химические и технологические свойства диатомита высокого качества определяются, в первую очередь, чистотой его химического состава, а именно высоким суммарным содержанием SiO_2 (более 88%) и низким содержанием Al_2O_3 (менее 4,0 %) и Fe_2O_3 (менее 1,5 %). Причем, содержание кристаллического кремнезема в форме кварца после отделения песчаной фракции не должно превышать 2 %, что соответственно подразумевает высокое содержание в диатомитовой породе аморфного кремнезема - не менее 85,0 %.

Кристаллическая фаза в инзенском диатомите в количестве 25- 27 мас.% представлена кварцем (6,0 мас.%), глинистыми минералами в форме

гидрослюды (7,0 мас. %) и монтмориллонита (10,0 мас. %), полевым шпатом и другими минералами (4,0 мас. %).

Исследование особенностей структуры диатомита с помощью ИК-спектроскопии. показало, что ИК-спектры инзенского диатомита соответствуют спектрам скрытокристаллических и аморфизированных форм кремнезема, поскольку они в отличие от спектров кристаллических форм кремнезема более «бедны», полосы поглощения по сравнению с соответствующими полосами кристаллических форм SiO_2 диффузны и менее интенсивны, но положение их в спектре точно совпадает с положением аналогичных полос β -кварца. В частности, в области $1200 - 4000 \text{ см}^{-1}$ обнаруживаются интенсивная полоса при $1200\text{-}1000 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к валентным и деформационным $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ и $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ колебаниям тетраэдров кремнекислородного каркаса; менее интенсивная полоса-дублет в области $830 - 750 \text{ см}^{-1}$, обусловленная $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ колебаниями колец из SiO_4 -тетраэдров; и сильные полосы поглощения около 530 и 460 см^{-1} , отнесенные к деформационным колебаниям SiO_4 -тетраэдров (рисунок 3.2).

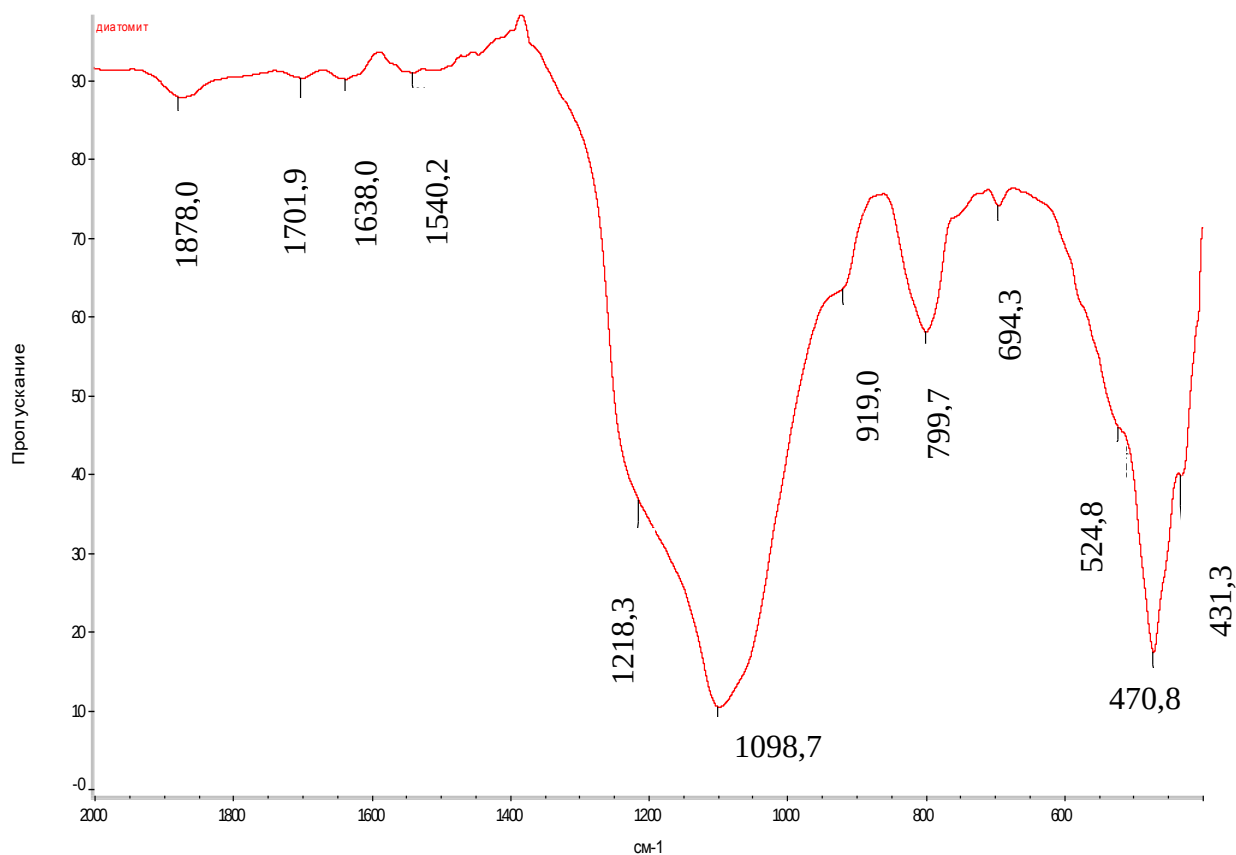


Рисунок 3.2 – ИК-спектры поглощения исследуемой диатомитовой породы

Присутствие в инзенском диатомите в некотором количестве кристаллического β -кварца обнаруживается по специфическим полосам при 1167, 784, 695 и 526 см^{-1} (в особенности по двум последним).

Кроме того, особенностью ИК-спектров анализируемого кремнеземистого сырья - диатомитовой породы - явилось проявление молекулярной воды (в виде полос поглощения в области 3750 - 3500 и 1580 - 1600 см^{-1}), наличие которой в аморфных и скрытокристаллических формах кремнезема (в данном случае в составе диатомита) согласуется с большой рыхлостью их структуры с довольно большими пустотами, достаточными для размещения в них молекул воды.

Поскольку в работе в качестве основного сырья используется кремнеземсодержащая порода с природной высокой пористостью (диатомит), необходимо провести определение площади поверхности данного материала, его пористости, распределение пор в объеме.

Самое широкое распространение для измерения площади поверхности твердых материалов получил метод Брюнера-Эммета-Теллера (Brunauer-Emmett-Teller) или БЭТ (BET).

Для определения пористости диатомита производилось моделирование и расчет по методу DFT (Density Functional Theory, теория функционала плотности).

Установлено, что гистограмма распределения объема пор (рисунок 3.3, 3.4) для исследуемого образца диатомита имеет ярко выраженные максимумы в районах 7- 8 Å (0,7 - 0,8 нм), что по классификации ИЮПАК соответствует микропорам. Макропоры (радиус свыше 250 Å или более 25 нм) в инзенском диатомите тоже присутствуют, но в существенно меньшем количестве (рисунок 3.5).

Гистограмма распределения площади пор (рисунок 3.5) по их полуширине также характеризуется ярко выраженными максимумами в области 7-8 Å (рисунок 3.6).

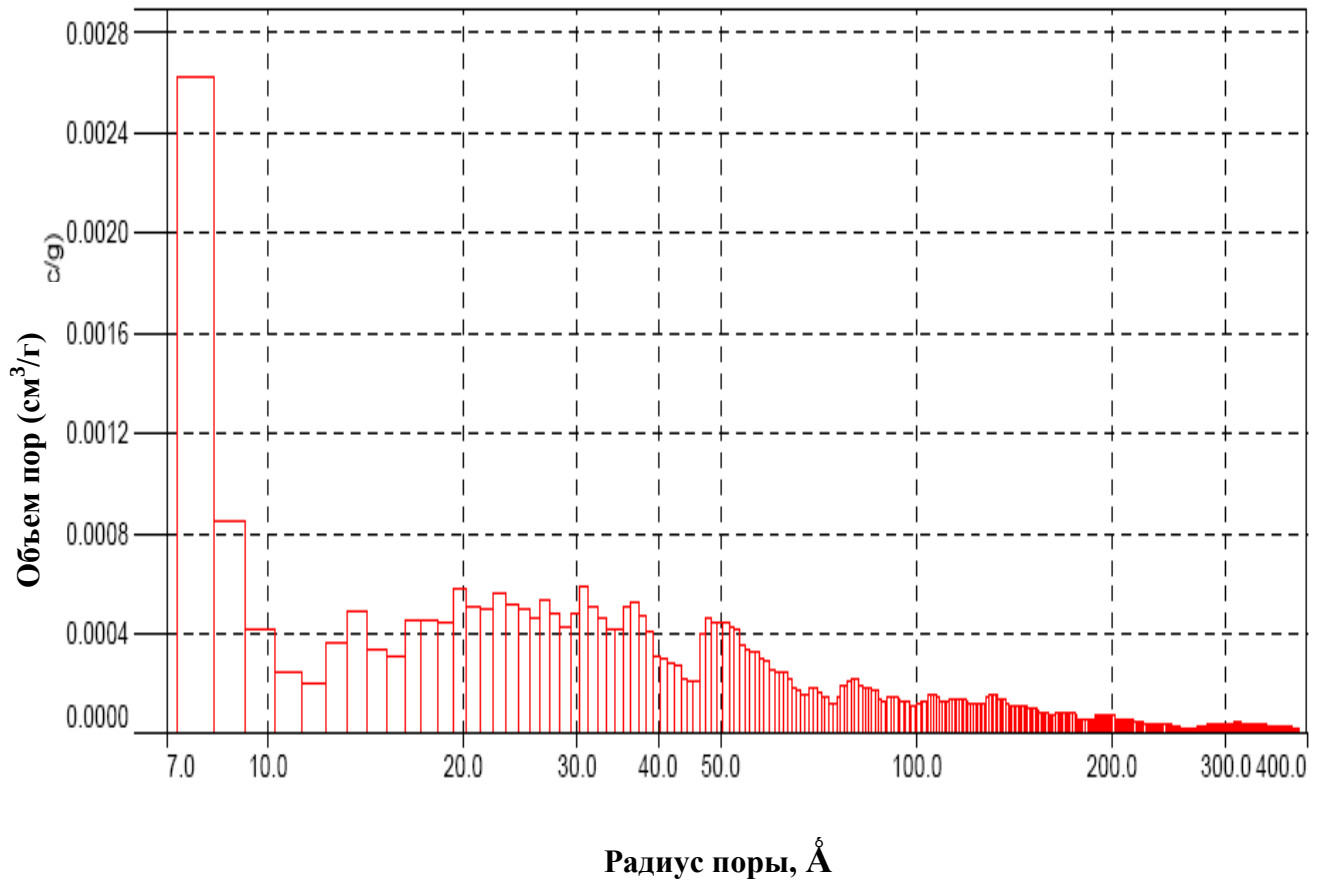


Рисунок 3.3 – Гистограмма распределения объема пор (см³/г) по их радиусу (Å) в инзенском диатомите

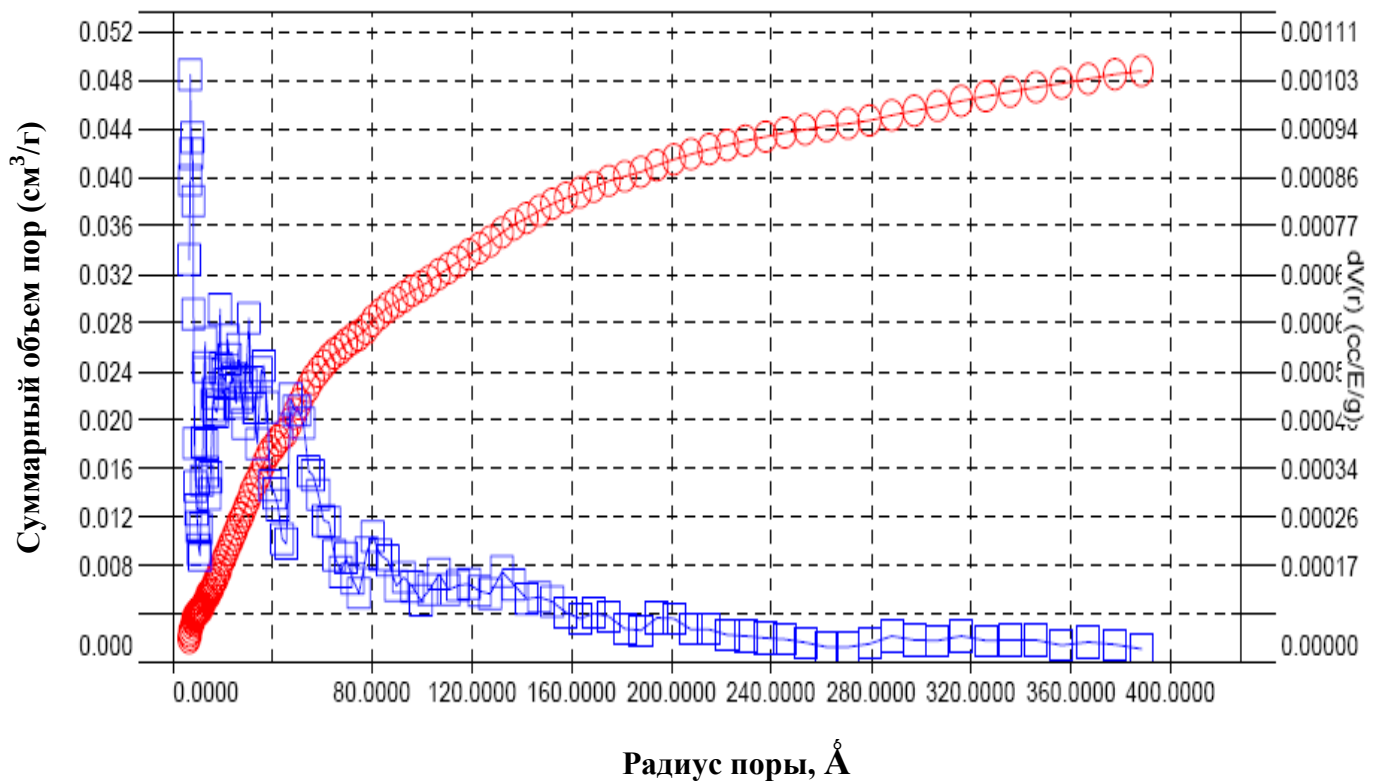


Рисунок 3.4 – Зависимость накопленного объема пор (см³/г) от их радиуса

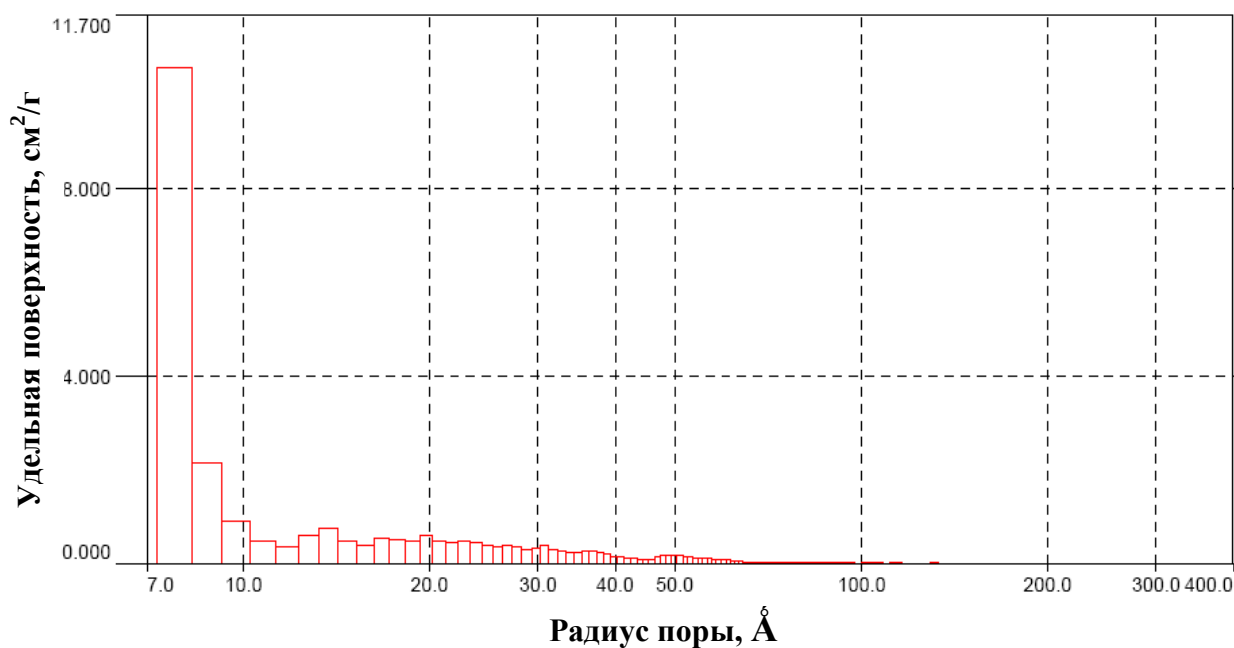


Рисунок 3.5 – Гистограмма распределения удельной поверхности ($\text{см}^2/\text{г}$) по их радиусу (Å) в инзенском диатомите

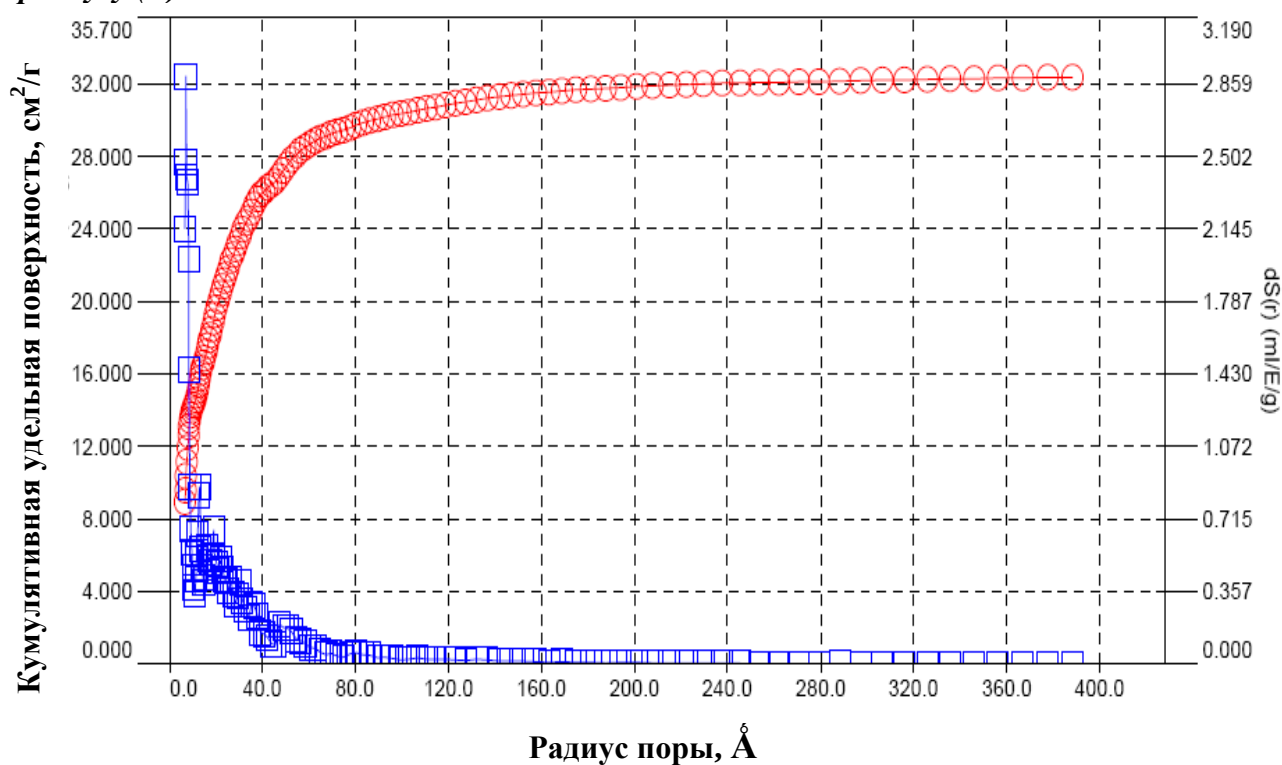
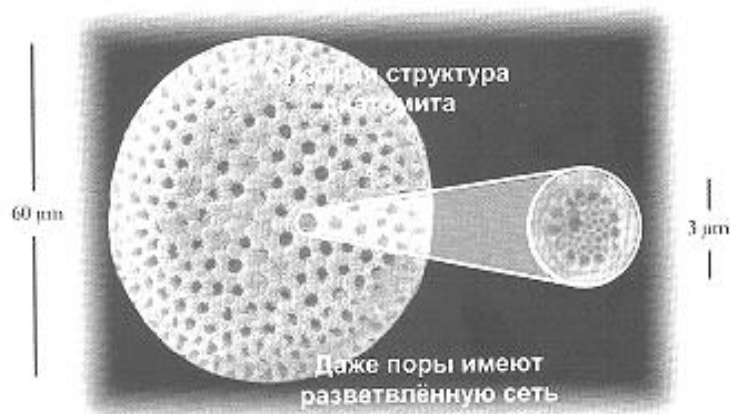
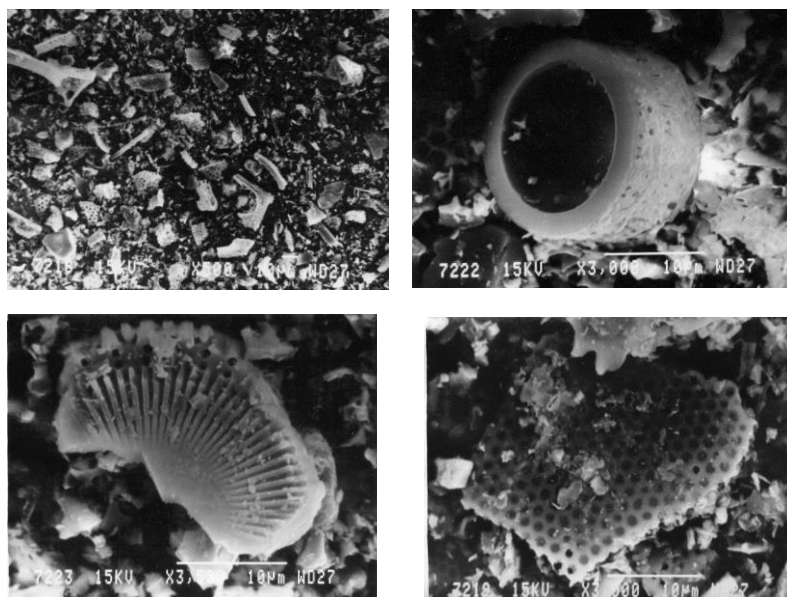


Рисунок 3.6 – Зависимость накопленной площади пор от их полуширины/радиуса

Полученные данные позволили расчетным способом определить истинную плотность диатомита, его удельную поверхность, а также характер распределения пор по размерам (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Характеристика диатомита по истинной плотности и пористости

Наименование	Истинная плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Площадь пор, м ² /г
диатомит инзенский	2,26	30,04	0,049	32,4

**Рисунок 3.7** – Электронный микроснимок частички диатомеи, поры имеют свои микропоры**Рисунок 3.8** – Электронные микроснимки диатомита Инзенского месторождения

Близость значений удельной поверхности (30,04 м²/г) и площади пор (32,4 м²/г), полученных при оценке пористой структуры диатомита методом БЭТ, указывает на его высокоразвитую пористую структуру, представленную преимущественно микропорами размером 0,7 - 0,8 нм, что подтверждается электронной микроскопией (рисунок 3.7), свидетельствующей о том, что пористость в диатомите сложная, разветвленная [44].

Привлечение электронной микроскопии показало, что в случае диатомита на

макроуровне прослеживается наличие, в основном, неразрушенных панцирей и створок диатомитовых водорослей, а также радиолярий и спикул губок размером от 10 до 30 мкм (рисунок 3.8) [115-118].

3.1.2 Исследование структурно-фазовых изменений инзенского диатомита при нагревании

Поскольку в исходном состоянии диатомит обладает влажностью 48,0-52,0 %, а технология его подготовки для получения вспененного стеклокристаллического материала предусматривает сушку до необходимой влажности, представляется целесообразным рассмотреть поведение данной породы при нагревании.

Первоначально физико-химические процессы, протекающие при термическом разложении диатомита до 1200 °С, оценивались дериватографическим методом (рисунок 3.9).

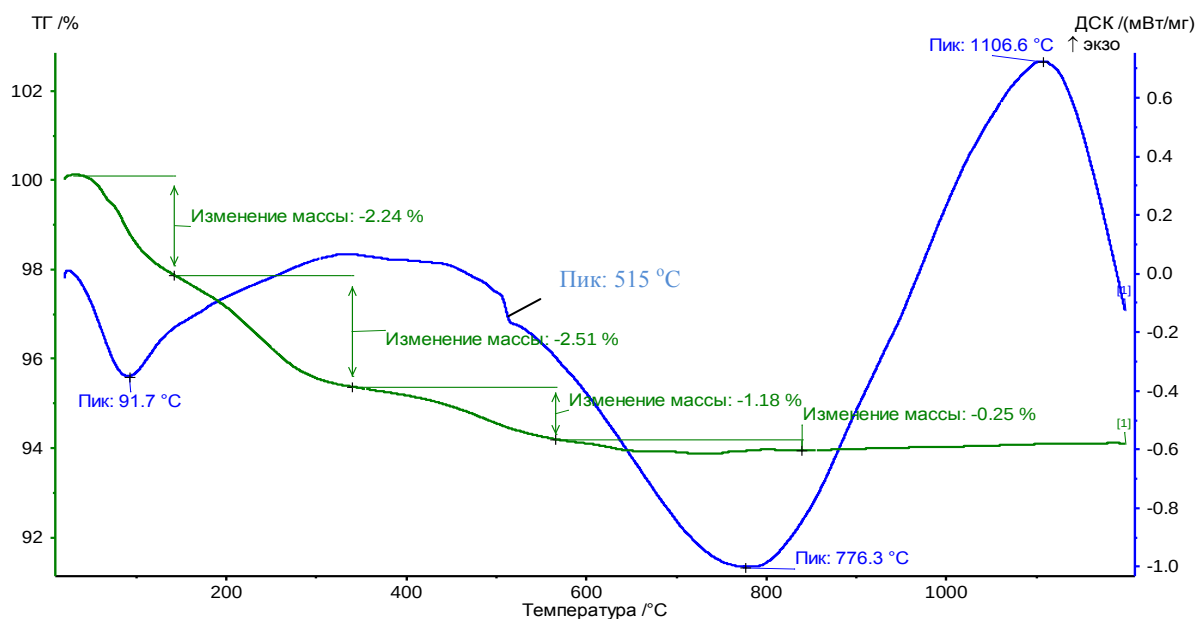


Рисунок 3.9 – ДСК-кривая диатомита Инзенского месторождения

Наличие на кривых ДТА аморфно-кристаллического диатомита эндотермического эффекта в интервале температур до 200 °С свидетельствует об удалении адсорбционной воды, что подтверждается термогравиметрическим анализом, указывающим на его плавную непрерывную дегидратацию при нагревании до температуры 1200 °С, причем основная вода (порядка 80 % от общей потери массы) удаляется уже к температуре 400 °С (рисунок 3.10).

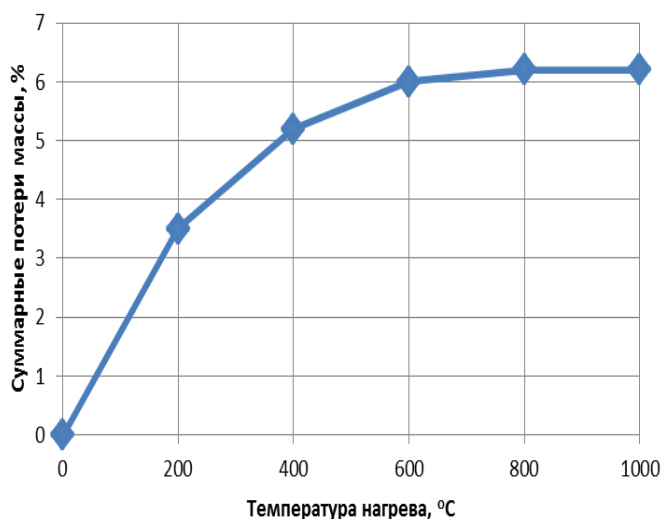


Рисунок 3.10 – ТГ-кривая инзенской диатомитовой породы

Появление на кривой ДТА эндотермического эффекта с минимумом при 515 °С может быть связано с полиморфным превращением присутствующего в диатомите кристаллического кварца [115-118].

Несмотря на определенную информативность, полученные данные термического анализа не позволяют с достаточной долей вероятности диагностировать

природу протекающих процессов, вызывающих появление того или иного термического эффекта на кривых ДТА исследуемого кремнеземистого сырья. Поэтому для выяснения характера структурно-фазовых изменений при нагревании кремнеземистого сырья формировались образцы в виде таблеток диаметром 30 мм полусухим прессованием под давлением 20 МПа с использованием в качестве связующего 1,5 % раствор метилцеллюлозы, после чего обжигались при температурах 1000, 1100 и 1200 °С с выдержкой в течение 1 часа.

Фазовый состав продуктов термообработки исследуемого сырья оценивался рентгеновским методом на дифрактометре ДРОН-3М. Полученные рентгеновские дифрактограммы (рисунок 3.11) и результаты их обработки (рисунок 3.12) позволяют определиться с сущностью процессов фазовых изменений при нагреве диатомитовой породы.

В целом установлено, что дифракционная картина продуктов термообработки до 1000 °С аморфно-кристаллического сырья в виде диатомовой породы свидетельствует практически об отсутствии каких-либо структурно-фазовых превращений с сохранением всех рентгеновских рефлексов кварца (рисунок 3.12, кривая 1). Однако повышение температуры от

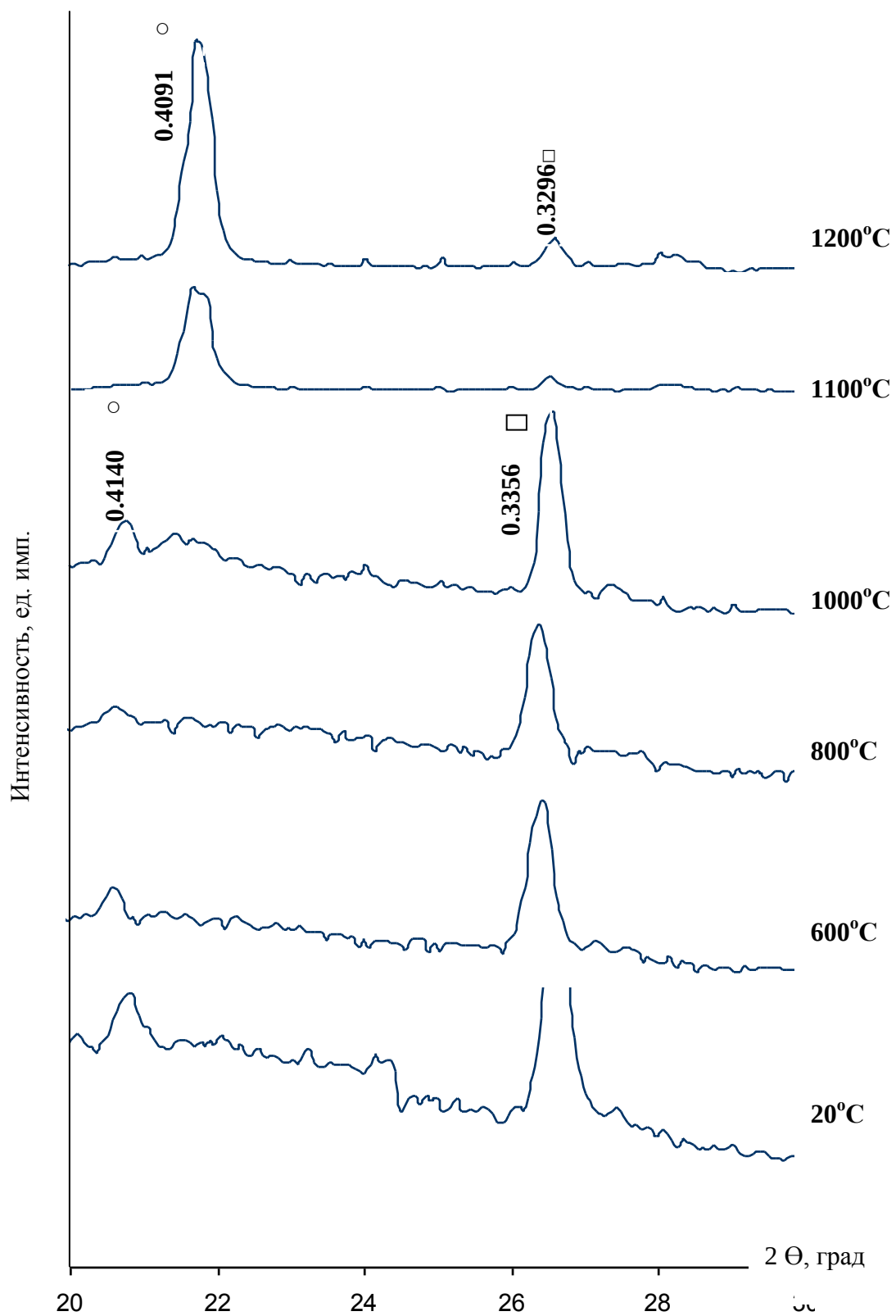


Рисунок 3.11 - Рентгеновские дифрактограммы диатомита Инзенского месторождения и продуктов его термообработки: □ – кварц; ○ – кристобалит

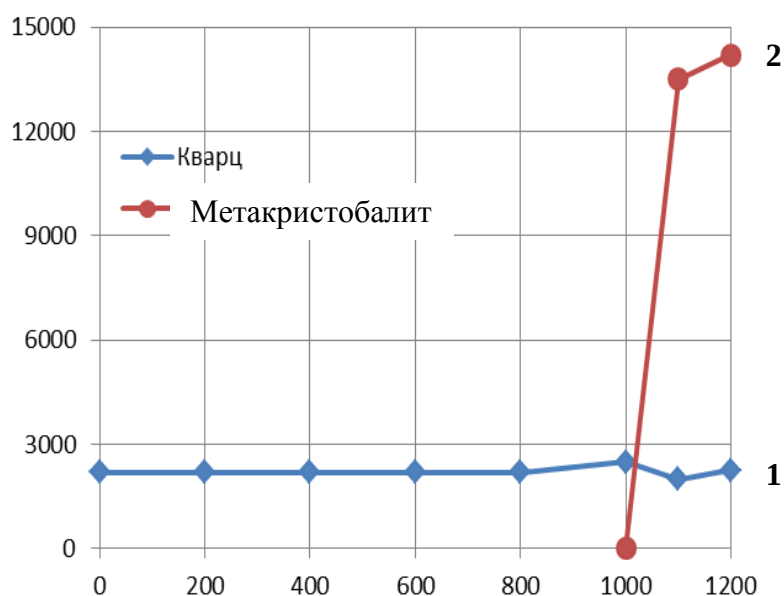


Рисунок 3.12 – Изменение интенсивности рентгеновских рефлексов кварца (1) и кристаллита (2) в продуктах нагрева диатомитовой породы

1000 до 1200 °C вызывает появление на соответствующих рентгеновских дифрактограммах рефлексов, присущих метакристаллиту (рисунок 3.12, кривая 2).

Причем образование метакристаллита может быть обусловлено двумя причинами: как трансформацией кварца, о чем свидетельствует некоторое уменьшение интенсивности рефлексов кварца в указанном температурном интервале, так

и, главным образом, кристаллизацией аморфизированной кремнеземистой составляющей [115-118, 123].

3.1.3 Оценка пригодности диатомита для получения теплоизоляционного материала по низкотемпературной технологии

Проведенные экспериментальные и теоретические исследования, в частности, установленные химический, минералогический, гранулометрические составы сырья (диатомита) позволяют дать оценку возможности его использования для получения гранулированного пеностекла.

Как уже отмечалось, химический состав диатомитовой породы представлен основными стеклообразующими оксидами – оксидами кремнезема и алюминия. Предполагается, что содержание аморфной фазы (более 75,0-80,0 %) в диатомите позволяет снизить температуру образования расплава, получаемого на основе диатомита и щелочного компонента, по сравнению с использованием кристаллического кремнеземистого материала (кварцевого

песка). Сопоставление свойств диатомитовой породы с требованиями ГОСТ 22551-77, предъявляемыми к кремнеземистому сырью (песку кварцевому, молотому песчанику, кварциту и жильному кварцу) для стекольной промышленности [73] свидетельствует о том, что исследуемый диатомит не соответствует требуемым параметрам, т.е. в этом отношении относится к низкосортному сырью.

Поскольку диатомит по фазовому составу сложен аморфной и кристаллической составляющими, поведение его при термообработке определяется соотношением данных фаз, а также количеством внутреннего газообразователя (воды, органики).

В случае совпадения пиропластического состояния материала с интенсивным газовыделением возможно получение материала по одностадийной технологии. Для интенсификации процессов газовыделения возможно дополнительное введение газообразователя в шихту. При невозможности совмещения этих процессов необходим синтез промежуточного продукта, определяющего в необходимых температурных пределах пиропластическое состояние и вязкость массы.

Диатомит относится к тонкодисперсным материалам, при этом для получения стеклокристаллического материала по одностадийной технологии при температурах менее 850 °С, размер фракции кремнеземистого материала, должен быть менее 80 мкм.

Таким образом, оценка пригодности материала является предварительной, окончательный вывод можно будет сделать после проведения лабораторных и технологических испытаний.

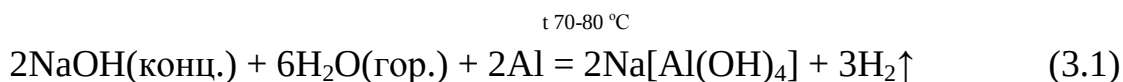
3.2 Исследование поведения при нагревании используемых газообразующих добавок

Использование газообразователя позволит интенсифицировать процесс термохимического вспенивания для получения теплоизоляционного материала

с минимальной плотностью и повышенной прочностью.

В качестве газообразователя в работе были опробованы добавки алюминиевой пудры, жидкого стекла, технического углерода (сажи) и глицерина, подробная характеристика которых представлена в главе 2.

Известно, что *металлический алюминий* (алюминиевая пудра) является известным эффективным газообразователем. В данном случае предполагается, что дополнительно поризация смеси диатомита с едким натром в присутствии алюминиевой пудры будет происходить за счет выделяющейся воды из структуры гидроалюмината натрия, образовавшегося в результате взаимодействия алюминиевой пудры со щелочным компонентом и водой по реакции:



Использование *жидкого стекла* в качестве газообразователя обусловлено его высокой гидратационной способностью (способностью связывать воду в виде адсорбированной и кристаллизационной воды, находящейся во внешней и внутренней координационных сферах силиката натрия), выделение которой при термическом разложении жидкого стекла обеспечит интенсивное вспенивание массы.

Вспенивание щелочедиатомитовых композиций с использованием углеводородного вспенивателя в виде *глицерина* обусловлено процессами взаимодействия его с едким натром по реакции [101]:

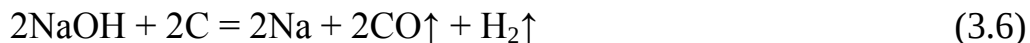


Целесообразность применения технического углерода (т.н. сажи) обусловлена, главным образом, процессами его горения (окисления) с выделением в качестве продукта газообразного компонента [97]:





Кроме того, углерод (сажа) в данном случае будет действовать как восстановитель и возможно его взаимодействие с едким натром и выделением газообразных продуктов по реакции [102]:



Выбор оптимального состава шихты и наименее энергоемкого режима ее термообработки для получения готового продукта обуславливает необходимость комплексного исследования процессов силикато- и стеклообразования, протекающих в исследуемых композициях «диатомит – едкий натр- газообразователь».

Поведение при нагревании используемых газообразователей и оценка активности протекающих процессов при их разложении анализировалось при помощи дифференциально-термического анализа с использованием совмещенного ТГА/ДСК/ДТА термоанализатора STA 449 F3 Jupiter (рисунок 3.13 -3.16).

Наличие на кривой ДТА алюминиевой пудры (рисунок 3.13) малоинтенсивного экзотермического эффекта при 145,7 °С связано, вероятно, с разрушением тонкой и прочной оксидной пленки на поверхности частицы алюминия, которое невозможно при нормальных условиях, благодаря которой он не подвержен коррозии и не реагирует с классическими окислителями: с H₂O (при нагревании); O₂, HNO₃ (без нагревания).

Интенсивный эндотермический эффект с минимумом при 660°С обусловлен процессом плавления алюминия, что сопровождается увеличением массы алюминиевого порошка за счет окисления расплавленного алюминия. Общий прирост массы исследуемого алюминиевого порошка при нагреве до 1000 °С составляет 7,51 %. Причем, прирост массы в 1,8% для исследуемого алюминия при температуре ниже температуры его плавления (от 500 до 600°С) свидетельствует об окислении около 27 % массы алюминия. Остаток соответствует непрореагировавшему алюминию, который вступает в реакцию

дальнейшего окисления в расплавленном состоянии.

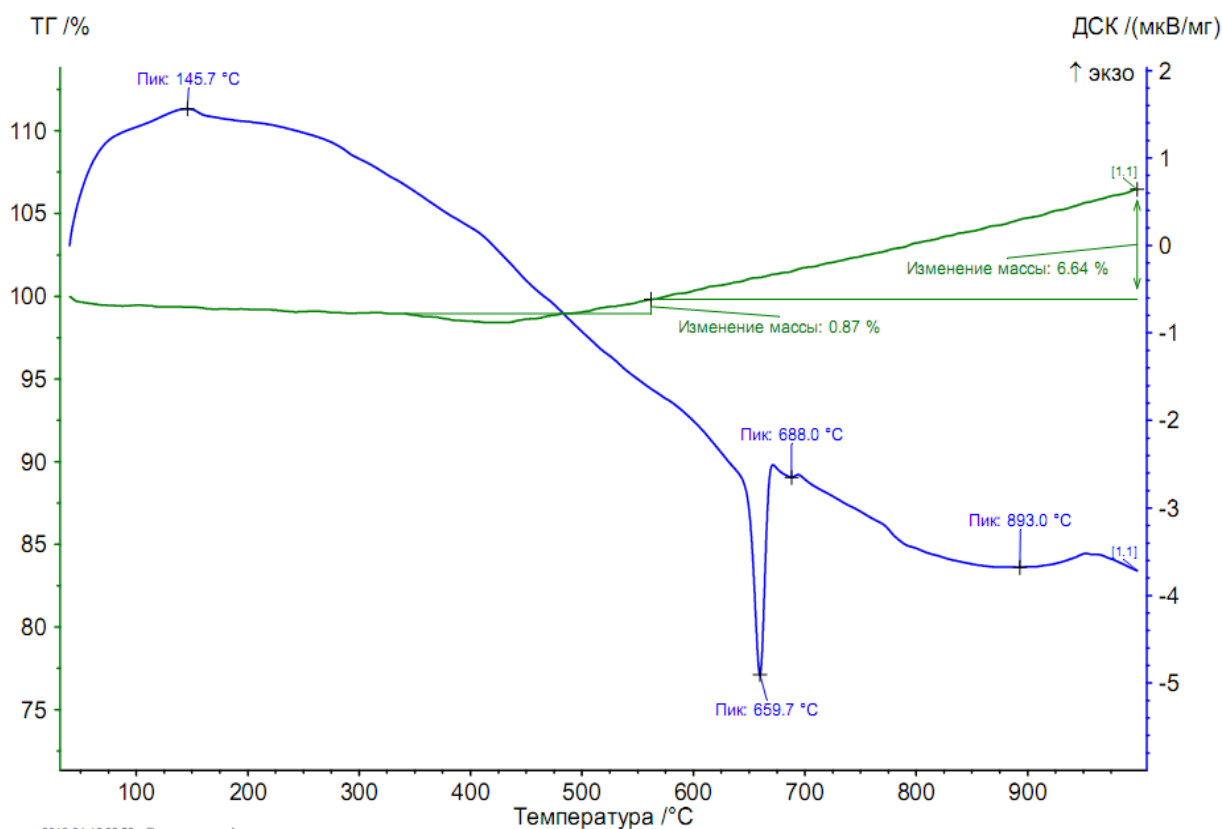


Рисунок 3.13 – ДСК-анализ алюминиевой пудры

Кривая ДТА жидкого стекла характеризуется наличием трех эндотермических эффектов в температурном интервале 20 – 300 °C (рисунок 3.14).

Эндотермический эффект с минимум при 116,8°C соответствует удалению свободной и адсорбированной влаги из структуры гидродисиликата натрия, входящей в его внешнюю координационную сферу ($\{[Na_2Si_5O_{12}(OH_2)_x] \cdot yH_2O\} \cdot zH_2O$). Эндотермический эффект при 164°C обусловлен процессом интенсивного удаления кристаллизационной воды из внутренней кристаллизационной сферы, третий эндотермический эффект при 243°C вызван удалением гидратной воды, приводя к полному обезвоживанию силиката натрия, что сопровождается суммарными потерями массы в данном температурном интервале до 52 мас. %. Экзотермические эффекты при 640 и 797°C обусловлены протеканием процессов образования аморфного кремнезема

при разложении силиката натрия и кристаллизацией аморфного кремнезема.

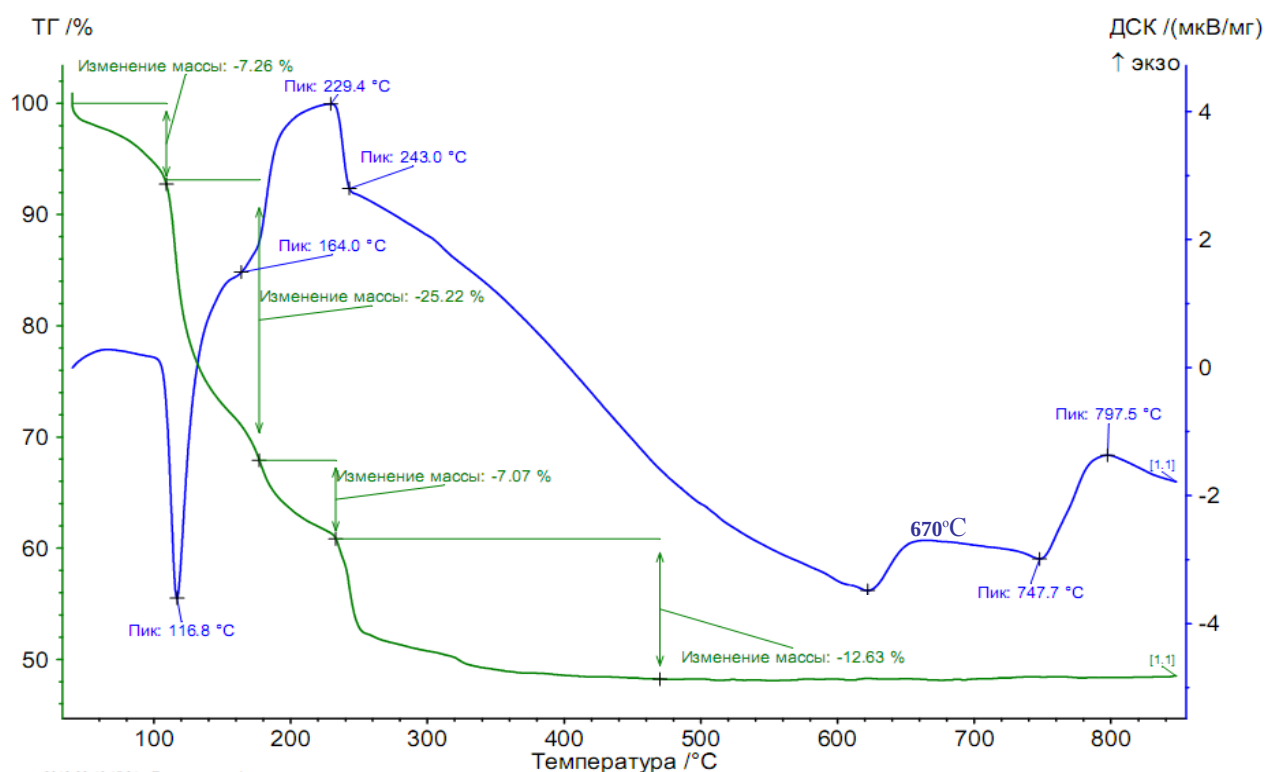


Рисунок 3.14 – ДСК-анализ жидкого стекла

В случае использования в качестве газообразователя технического углерода необходимо отметить, что часто для наименования технического углерода применяют термин «сажа», что является неточным, поскольку он (в отличие от термина «технический углерод») описывает углеродные продукты, полученные в неконтролируемых условиях, для которых не характерен фиксированный набор свойств.

Проведенный термический анализ используемого технического углерода свидетельствует о его сравнительно высокой термостабильности, поскольку потери массы за счет окисления углерода при нагреве в интервале 300 - 800°C составляют всего 1,6 %, что может быть объяснено его глобулярным строением, состоящим из деградированных графитовых структур (рисунок 3.15). При 146,0 °C очевидно происходит удаление небольшого количества воды, адсорбированной на поверхности углерода.

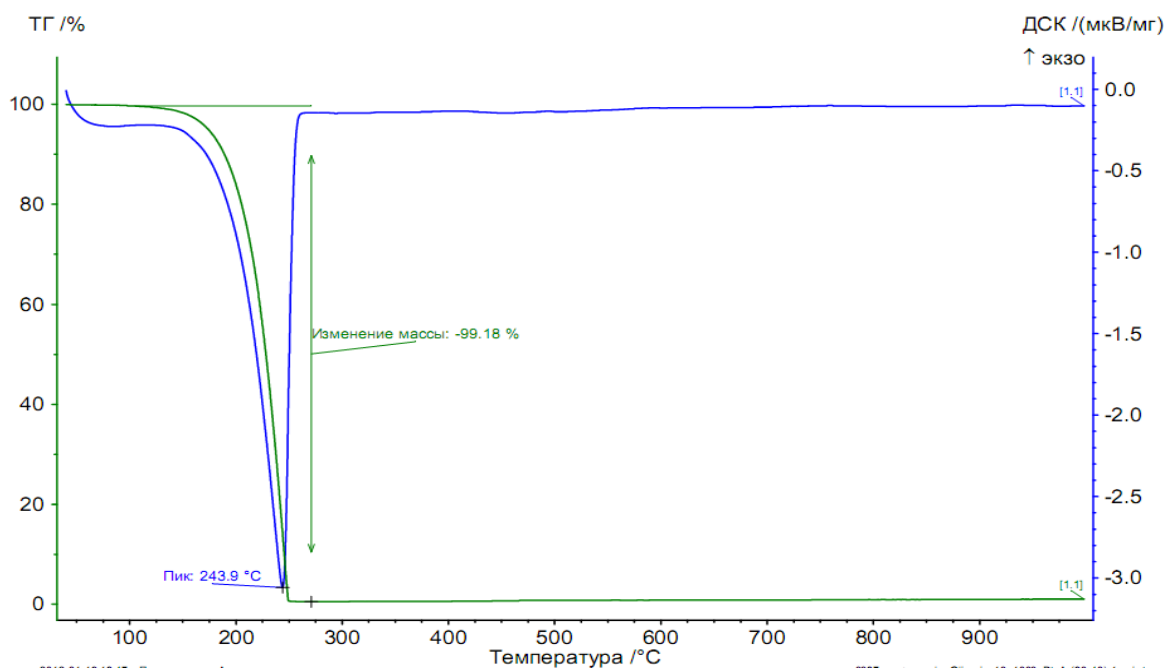
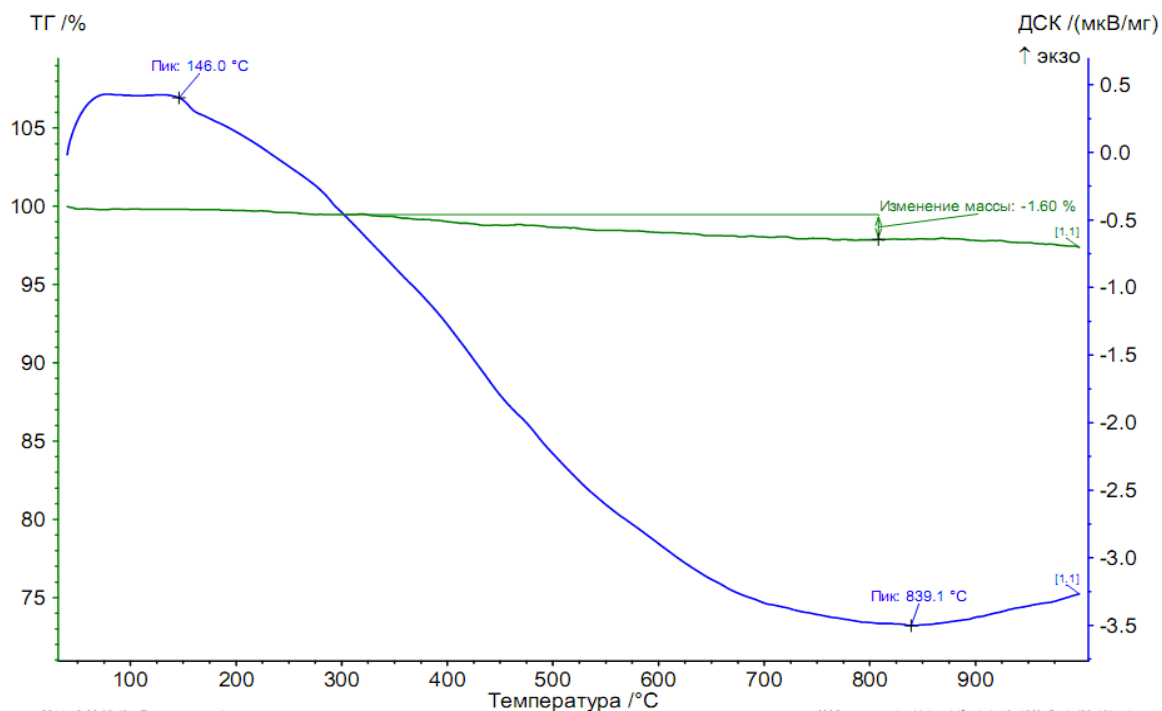


Рисунок 3.16 - ДСК-анализ глицерина

Рисунок 3.15 – ДСК-кривая технического углерода (сажа)

Кривая ДТА глицерина (рисунок 3.16) характеризуется наличием эндотермического эффекта при 244 °C, обусловленного практически полным разложением глицерина, о чем свидетельствует изменение его массы при нагреве до 300°C равное 99,18 %.

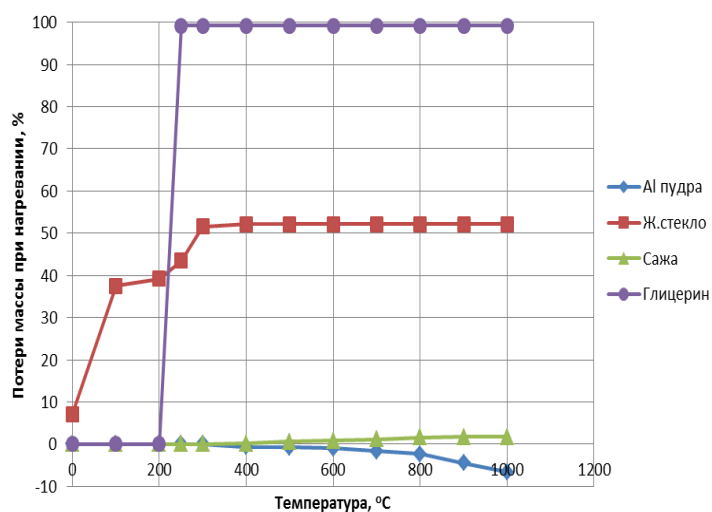


Рисунок 3.17 – ТГ-кривые используемых газообразователей

Термический анализ (рисунок 3.17) используемых в работе газообразователей (алюминиевая пудра, технический углерод, глицерин, жидкое стекло) свидетельствует в пользу глицерина как наиболее эффективном порообразующем компоненте из рассматриваемых добавок, поскольку он полностью разлагается без остатка уже при 200-250°C.

3.3 Теоретическое обоснование выбора компонентного состава шихты для получения пеностеклокристаллического материала

Научными *предпосылками* получения пеностеклокристаллического материала на основе высококремнеземистого природного сырья являются следующие условия устойчивого стеклообразования:

- содержание SiO_2 в шихте должно находиться в пределах 60-75 %, а оксидов щелочных металлов - 13-22 % [64];
- количество расплава, образующегося при термической обработке шихты, необходимого для обеспечения пиропластического состояния массы на стадии вспенивания, должно быть не менее 70 % [65];
- оптимальная вязкость расплава в интервале вспенивания должна составлять $10^3 - 10^6$ Па·с [66, 67].

В данном случае, поскольку, было решено, количественно упростить компонентный состав шихты за счет уже содержащейся в диатомите глинистой составляющей, формула стекла будет определяться главным образом

соотношением компонентов Na_2O к SiO_2 .

При выборе компонентного состава стекольной шихты ориентировались на известные сведения о том, что для устойчивого стеклообразования количество щелочных металлов в составе шихты должно быть не менее 13 – 22 мас. %. В работе было решено ограничиться содержанием Na_2O от 13 до 18 %, дальнейшее увеличение содержания Na_2O приведет к необоснованному перерасходу щелочесодержащего компонента и, как следствие, к удорожанию готового продукта (таблица 3.4).

Поскольку основными компонентами для получения пеностеклокристаллического материала являются диатомит и едкий натр, с целью выбора базового состава шихты был проведен анализ трехкомпонентной диаграммы состояния $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, которая наиболее близка по прогнозируемому химическому составу стекольной шихты. На диаграмме определялись величины температур плавления смесей и количество присутствующей при данной температуре твердой фазы. Была нанесена соответствующая область исследуемых композиций (рисунок 3.18) и построены кривые плавкости исследуемых составов (рисунок 3.19).

Таблица 3.4 – Химический состав и формула стекла

Номер состава	Шифр стекла	Содержание оксидов, мол. %			Формула стекла
		SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	
1	ДЩ1	75	7	18	$(93-x) \text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ ($x=75-80$)
2	ДЩ2	76	7	17	
3	ДЩ3	77	7	16	
4	ДЩ4	78	7	15	
5	ДЩ5	79	7	14	
6	ДЩ6	80	7	13	

*Д – диатомит, Щ – едкий натр (щелочь).



Рисунок 3.18 – Расположение исследуемых составов стекла в диаграмме состояния $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Изображающие точки исследуемых составов попадают в элементарный треугольник, образованный изображающими точками кремнезема, альбита и дисиликата натрия с температурой эвтектики 740 °С.

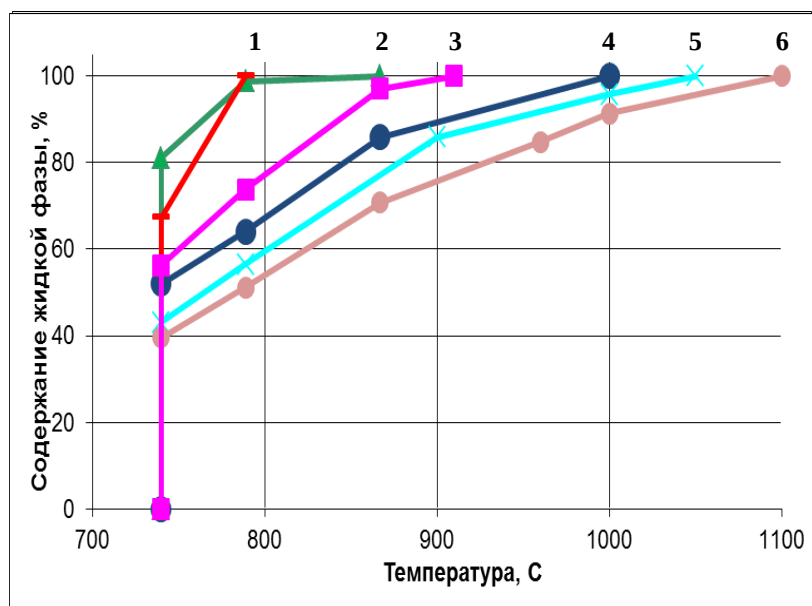


Рисунок 3.19 – Кривые плавкости анализируемых составов:

- 1) $\text{Na}_2\text{O} - 18, \text{Al}_2\text{O}_3 - 7, \text{SiO}_2 - 75$, 2) $\text{Na}_2\text{O} - 17, \text{Al}_2\text{O}_3 - 7, \text{SiO}_2 - 76$,
- 3) $\text{Na}_2\text{O} - 16, \text{Al}_2\text{O}_3 - 7, \text{SiO}_2 - 77$, 4) $\text{Na}_2\text{O} - 15, \text{Al}_2\text{O}_3 - 7, \text{SiO}_2 - 78$,
- 5) $\text{Na}_2\text{O} - 14, \text{Al}_2\text{O}_3 - 7, \text{SiO}_2 - 79$, 6) $\text{Na}_2\text{O} - 13, \text{Al}_2\text{O}_3 - 7, \text{SiO}_2 - 80$

Приведение областей варьирования химических составов анализируемых стекол к системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и оценка их плавкости показали, что для получения пеностеклокристаллического материала по

технологии

низкотемпературного вспенивания при температуре не более

850 °С область выбранных составов сужается до состава ДЦЗ, так как

необходимое количество расплава (70 % и более) достигается уже при температуре 760°C.

3.4 Исследование физико-химических процессов взаимодействия компонентов исследуемых шихт при нагревании

Традиционная стекольная шихта, представляющая собой увлажненную смесь сыпучих компонентов, независимо от вида получаемого стекла и стеклоизделий, обладает способностью расслаиваться, образовывать комки и пыль в процессе ее транспортировки и хранения, при вибрации, вертикальном перемещении, изменении температуры хранения, загрузки в стекловаренную печь и под воздействием факела и избыточного давления в печи.

Расслоение, комкование и пыление шихты приводит к ухудшению условий варки стекла, выбросам пыли в окружающую среду, зашлаковыванию регенераторов, усилению коррозии подвесных стен и свода ванной стекловаренной печи.

На протяжении многих лет в стекольных технологиях проводятся исследования по уплотнению шихты как чисто механической агломерацией, так и в сочетании с химической активацией, частичной или полной заменой кристаллического кремнезема на аморфный, твердой кальцинированной соды на жидкий едкий натр [74-78].

Традиционно процесс гранулирования стекольной шихты состоит в подаче шихты в гранулятор тарельчатого, барабанного или шнекового типа и последующим орошении шихты водой, что сопровождается образованием гранул и их уплотнением. Для придания гранулам необходимой прочности их подвергают операции сушки [78].

Как уже отмечалось выше, гранулированное пеностекло – продукт вспенивания гранул исходной шихты. Основными сырьевыми материалами для производства пеностекла служат порошок стекла и газообразователь (вспениватель) – кокс, уголь, графит, карбонаты и т.д. Иногда в зависимости от

состава стекла добавляют модификаторы, при этом соотношение «стекло-вспениватель» варьирует в пределах 97-99,5/3-0,5 % соответственно.

Помимо твердых вспенивателей для получения пеностекла используются также жидкие и смешанные вспениватели. Например, смесь глицерина с жидким стеклом и водой. Состав смеси в этом случае составляет 93,5/6,5 соответственно [78].

При производстве гранулированного пеностекла крупность частиц компонентов шихты менее 40 мкм составляет 50,0 %, а состав вспенивателя составляет 85,0 % жидкого стекла (силикат натрия), 12,0 % воды и 3,0 % глицерина. Вспениватель вводится в количестве 7,0 % (сверх 100 %) [78].

В данной работе в состав разрабатываемых шихт входит стеклообразующий кремнеземсодержащий компонент (диатомит) и щелочной компонент в твердом виде (едкий натр гранулированный). Третий дополнительный компонент (газообразователь) вводится с целью увеличения пористости и уменьшения насыпного веса готового продукта с сохранением его механической прочности. Компонентный состав шихт для получения гранулята приведен в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Компонентный состав исследуемых композиций диатомитовой породы и твердого едкого натра с добавками газообразователей

Шифр шихт	Состав шихт, мас. %					
	Основные компоненты		Добавка (газообразователь), сверх 100 %			
	Диатомит	Едкий натр гранулированный	Сажа	Алюминиевая пудра	Жидкое стекло	Глицерин
<i>Шихта «диатомит-едкий натр» без газообразователей</i>						
ДЩ	83	17				
<i>Шихта «диатомит-едкий натр» с газообразователями</i>						
ДЩС	83	17	0,35			
ДЩА _{1,0}	83	17		1,0		
ДЩА _{0,7}	83	17		0,7		
ДЩА _{0,5}	83	17		0,5		
ДЩЖ	83	17			1,0	

ДЩГ _{2,2}	83	17				2,2
<i>Шихта «диатомит-едкий натр» с добавкой комплексного газообразователя</i>						
ДЩГ _{5,0Ж_{0,3}}	83	17			0,3	5,0
ДЩГ _{4,4Ж_{0,3}}	83	17			0,3	4,4
ДЩГ _{3,9Ж_{0,3}}	83	17			0,3	3,9
ДЩГ _{3,3Ж_{0,3}}	83	17			0,3	3,3
ДЩГ _{2,8Ж_{0,3}}	83	17			0,3	2,8
ДЩГ _{2,2Ж_{0,3}}	83	17			0,3	2,2
ДЩГ _{1,7Ж_{0,3}}	83	17			0,3	1,7
ДЩГ _{1,1Ж_{0,3}}	83	17			0,3	1,1
ДЩГ _{0,6Ж_{0,3}}	83	17			0,3	0,6
ДЩГ _{2,2Ж_{0,8}}	83	17			0,8	2,2

Для интерпретации процессов, протекающих при нагреве исследуемых композиций, выполнялся термический анализ (в режиме непрерывного нагрева). Полученные ДСК-кривые приведены на рисунке 3.19 – 3.23, а результаты их обработки – на рисунке 3.24-3.25 и в таблице 3.6.

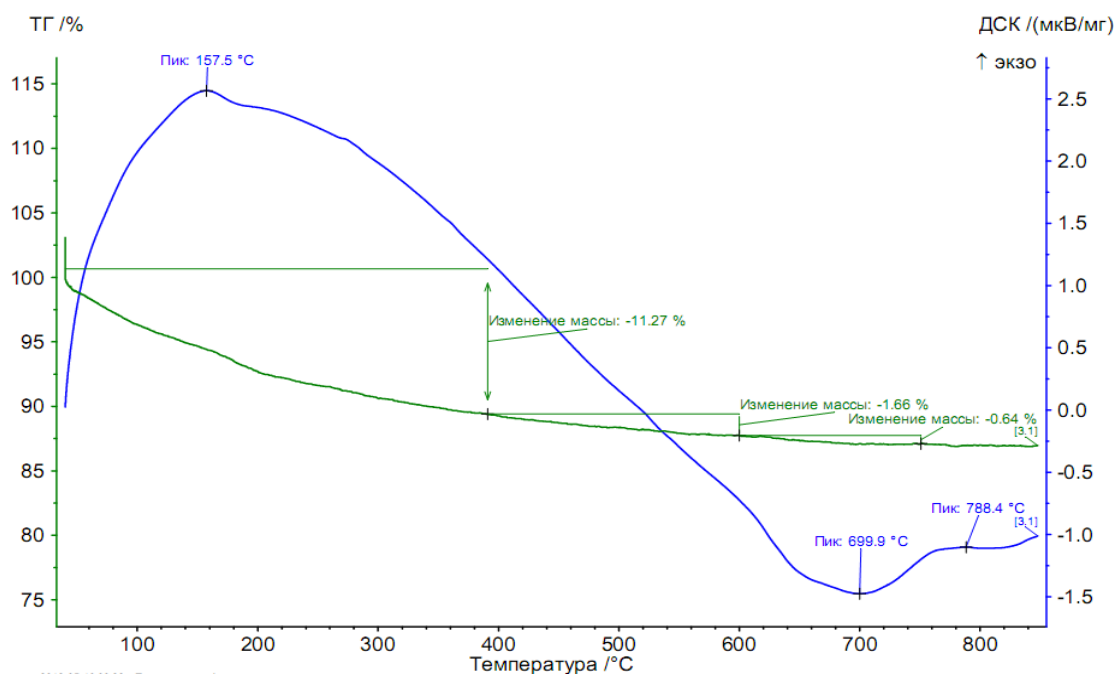


Рисунок 3.19 – ДСК-анализ шихты без использования газообразователя (ДЩ)

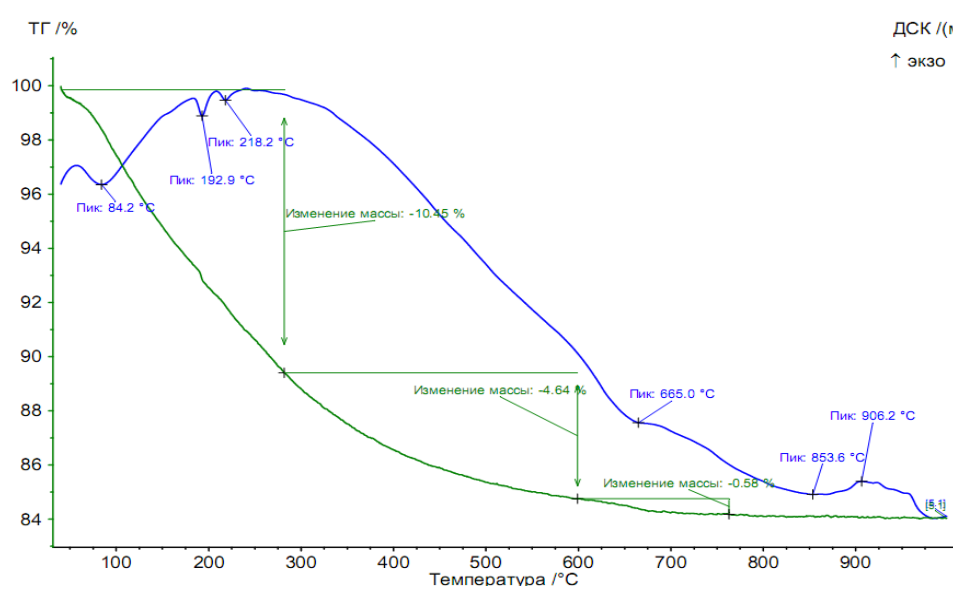


Рисунок 3.20 – ДСК-анализ шихты с алюминиевой пудрой (ДЩА_{1,0})

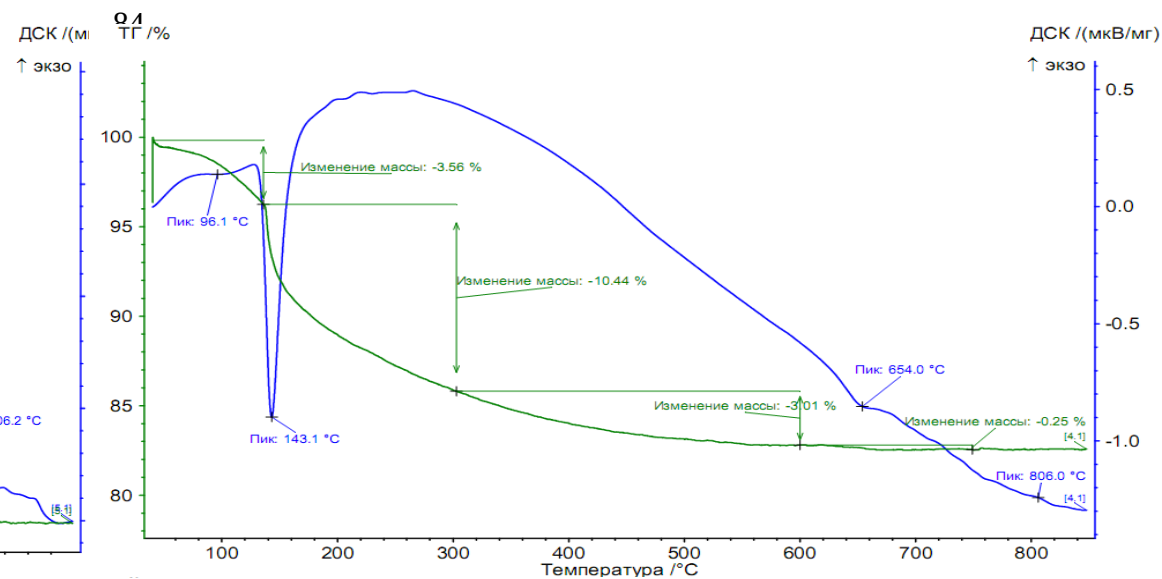


Рисунок 3.21 – ДСК-анализ шихты с жидким стеклом (ДЩЖ)

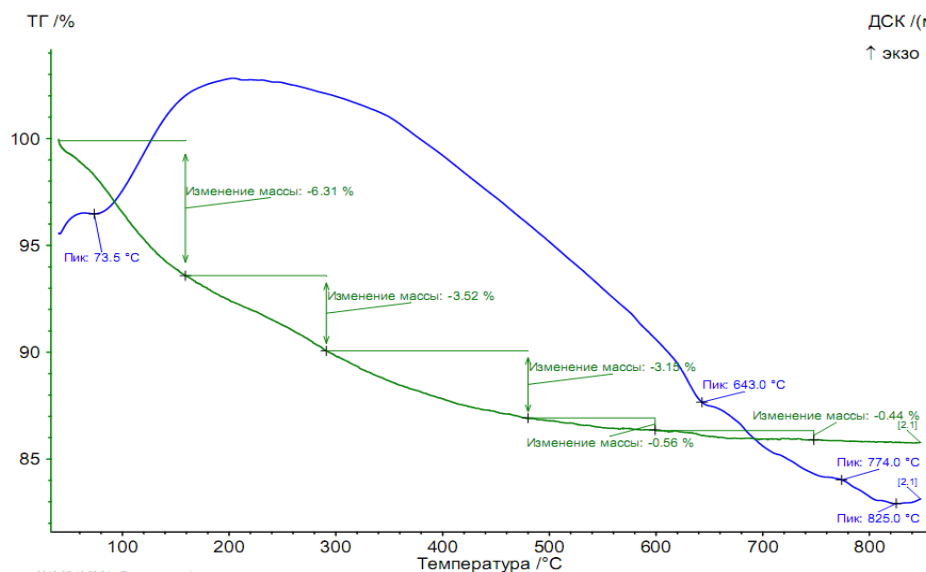


Рисунок 3.22 – ДСК-анализ шихты с сажей (ДЩС)

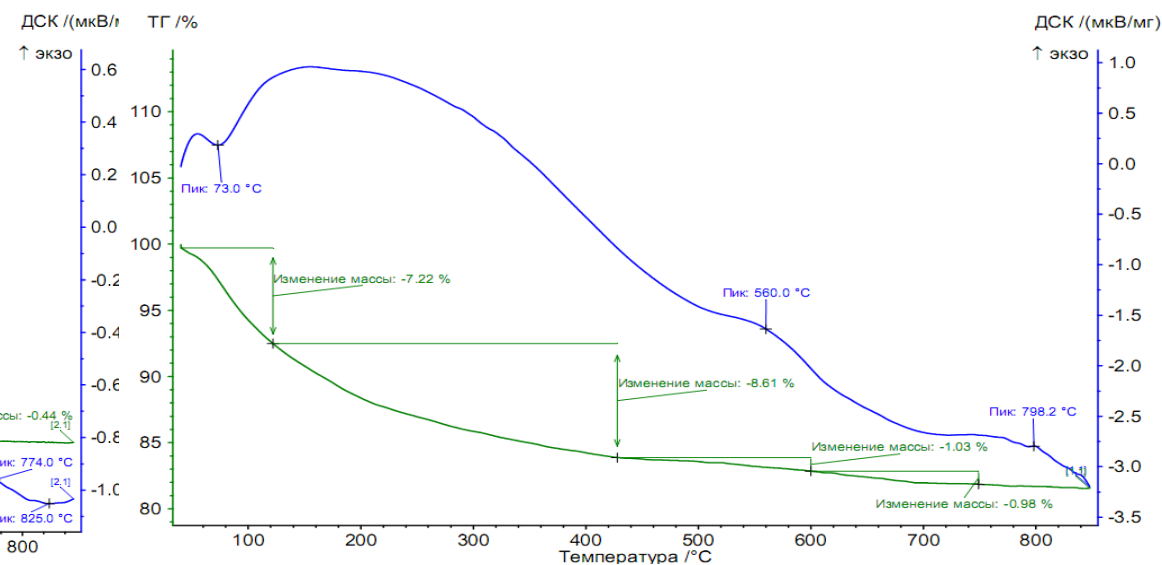


Рисунок 3.23 – ДСК-анализ шихты с глицерином (ДЩГ_{2,2})

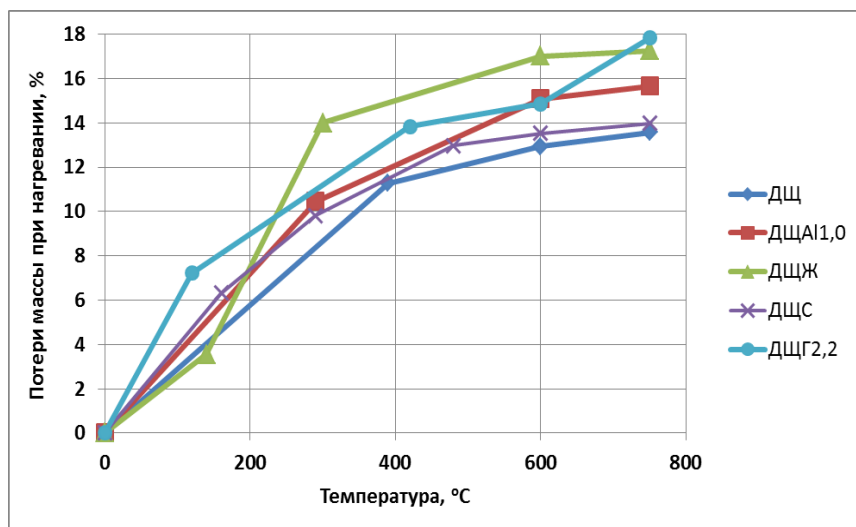


Рисунок 3.24 - Потери массы при нагревании исследуемых щелочидиатомитовых композиций

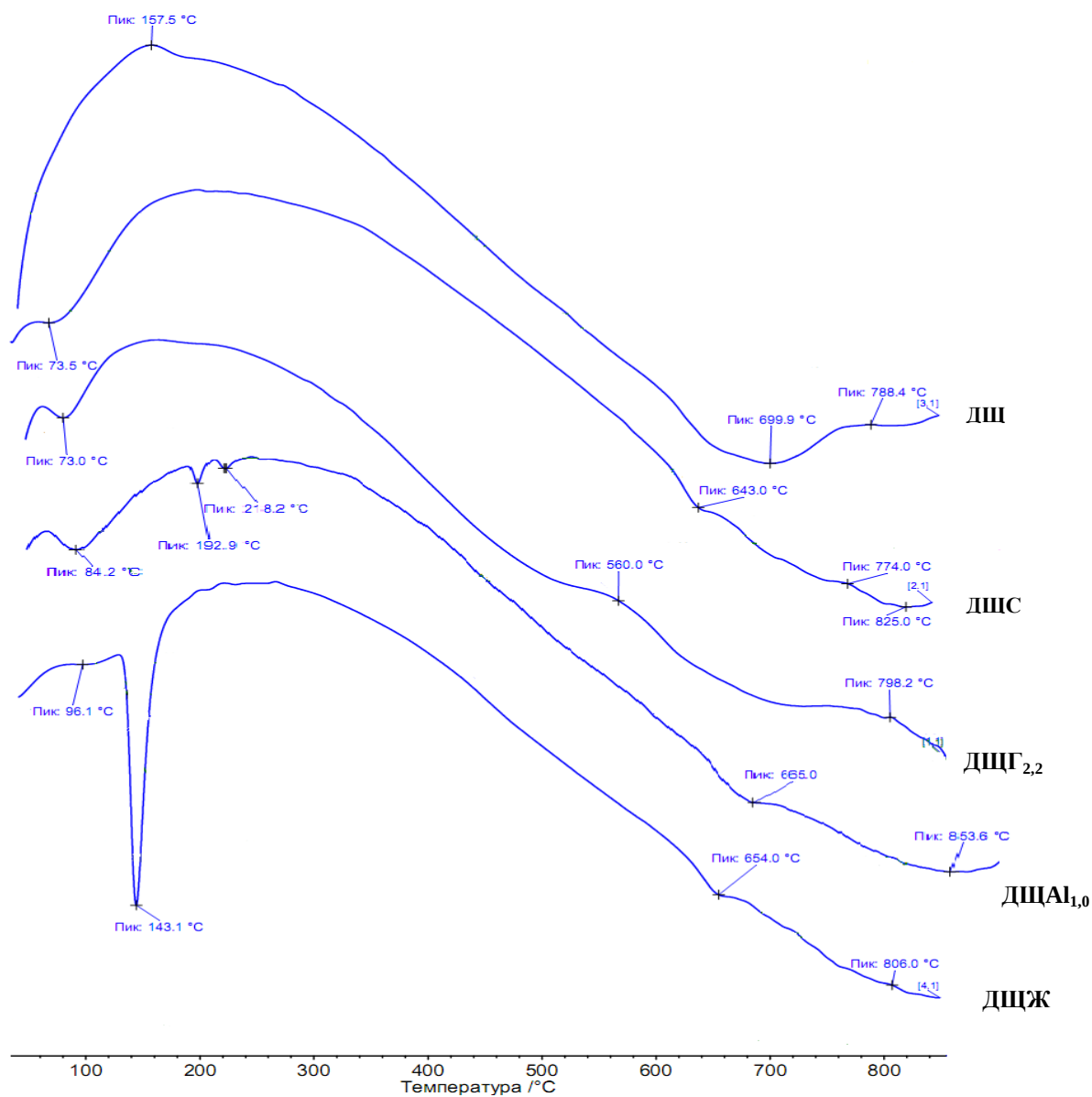


Рисунок 3.25 – Кривые ДТА исследуемых шихт

Сравнение суммарных потерь массы при нагревании до 850°C (рисунок 3.24), показывает, что максимальные потери массы имеют шихты с использованием в качестве газообразователей жидкое стекло и смеси жидкого стекла и глицерина.

Эндоэффекты, наблюдаемые на термограммах исследуемых шихт на основе кремнеземистого сырья (рисунок 3.25), относятся к процессам удаления воды (адсорбционной, кристаллизационной и т.п.), образованию различных эвтектик и силикатного расплава (таблица 3.6). На термограммах отсутствуют тепловые эффекты, обусловленные полиморфными превращениями кварца, что связано с аморфностью диатомита.

Таблица 3.6 – Результаты обработки данных термического анализа исследуемых композиций диатомита с едким натром и газообразующими добавками

Процессы, протекающие в шихтах при нагреве	Температура тепловых эффектов, °C				
	ДЩ (без добавки)	ДЩAl _{1,0} (с алюминиевой пудрой)	ДЩЖ (с жидким стеклом)	ДЩС (с сажей)	ДЩГ _{2,2} (с глицерином)
Удаление адсорбционной воды	-	80,8	96,1	73,5	73,0
Разложение и удаление кристаллизационной воды	157,5	192,9 218,2	143,1	-	-
Образование дисиликата натрия	700	665	654	643	560
Плавление дисиликатов	788	854	806	774	798
Общие потери массы, %	13,57	15,67	17,26	13,98	17,84
Степень завер-шенности сили-катообразования при 600 °C, %	95,28	96,30	98,55	96,85	94,51

Термические исследования протекающих процессов в исследуемых композициях в режиме непрерывного разогрева (таблица 3.6) позволили определиться с показателями реакционной способности исследуемых шихт на

основе композиций диатомитовой породы с едким натром и газообразующими добавками на стадии силикатообразования. К ним относятся

а) использование диатомита, имеющего в своем составе не менее 70 мас.% аморфной фазы, обеспечивающей образование дисиликатов натрия при температуре $620 \pm 20^\circ\text{C}$, и появление расплавов при температуре около 800°C ;

б) степень завершенности твердофазовых реакций $[(\Delta m_{0-600^\circ\text{C}} / \Delta m_{\text{общ}}) \cdot 100 \ %]$, которая при температуре 600°C составляет более 94,0 % (за счет реакции взаимодействия аморфной составляющей диатомитовой породы с едким натром).

При этом природа газообразователя практически не сказывается на интенсивности протекания и завершенности процессов силикатообразования, главным фактором при этом является использование каустической соды, которая в режиме непрерывного нагрева смещает температуры процессов образования силикатов до 600°C .

3.5 Технологические особенности получения и характеристика вспененного гранулята по одностадийной технологии

Отработка температурно-временных условий осуществления процесса низкотемпературного термохимического вспенивания в одну стадию при температуре $800 - 850^\circ\text{C}$ гранулированного материала из исследуемых шихт свидетельствует о том, что интенсивность процесса вспенивания в значительной степени зависит от последовательности введения компонентов шихты и ее гомогенности. Поэтому для обеспечения максимально возможного вспенивания (средний коэффициент вспенивания 3,5-4) предлагается поэтапное приготовление шихты: на первом этапе подготовленный (высушенный и измельченный) диатомит увлажняется жидкой порообразующей смесью (суспензией газообразователя с водой) до влажности $30 \pm 2,0$ мас. %, на втором этапе в увлажненную диатомитовую композицию вводится гидроксид натрия в

виде твердого сухого гранулята. Такая последовательность загрузки позволяет, во-первых, равномерно распределить газообразователь в количествах 0,35 – 5 мас.% в объеме высокопористого тонкодисперсного диатомита, во-вторых, аккумулировать тепло, выделяемое при протекании процесса растворения едкого натра, в шихте и в сформованной грануле, приводящего к их нагреву до 72-74°C и более.

Полученный гранулированный материал отличается химическим составом, количеством, размером и морфологией остаточных кристаллических фаз, что обусловило необходимость исследования влияния различных факторов на фазовый состав и свойства готового гранулята.

Химический состав шихты для получения вспененного гранулята приведен в таблице 3.7.

Таблица 3.7 –Химический состав шихт для получения вспененного гранулированного пеностеклокристаллического материала на основе диатомита

№п/п	Шифр шихты	Содержание оксидов, мас. %							
		SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂
1	ДЩ	77,30	12,70	5,72	1,97	1,18	0,54	0,36	0,23
2	ДЩЖ	77,86	13,11	4,04	2,17	1,23	0,54	0,34	0,22
3	ДЩАІ	77,90	11,93	5,68	2,14	1,20	0,55	0,37	0,23
4	ДЩС	76,56	12,74	6,19	2,13	1,18	0,56	0,39	0,24
5	ДЩГ	77,05	12,75	5,69	2,12	1,20	0,60	0,38	0,23

Рентгеноспектральный анализ показал высокое содержание кремнезема в готовом продукте на основе всех исследуемых композиций, что согласуется с расчетным составом проектируемого стекла.

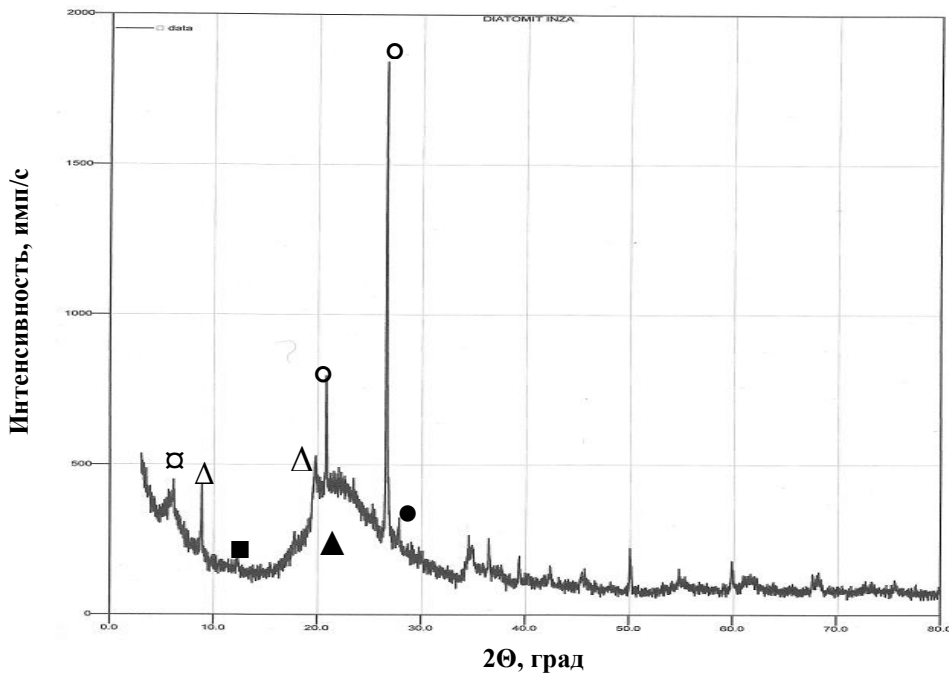
Фазовый состав полученного гранулята оценивался рентгеновским методом на дифрактометре ДРОН-3М.

Трансформация различных полиморфных форм кремнеземистой составляющих и степень развития процессов стеклообразования оценивались по изменению интенсивности характеристического рентгеновского рефлекса кристобалита (0,404 нм) и остаточного кварца (0,334 нм).

В качестве эталона кварца были выбраны высокочистый жильный кварц

Чупинского месторождения, в качестве эталона кристобалита – этот же жильный кварц после прокаливания при 1600°C.

На рисунках 3.26 - 3.32 представлены дифрактограммы исходного



диатомита и пеностеклокристаллических материалов, полученных на его основе с добавкой едкого натра и газообразователей [96, 98].

Рисунок 3.26 – Рентгеновская дифрактограмма диатомита Инзенского месторождения: □ – монтмориллонит; Δ – слюда; ■ – каолинит; ○ – кварц; ▲ – аморфное гало; ● – полевые шпаты

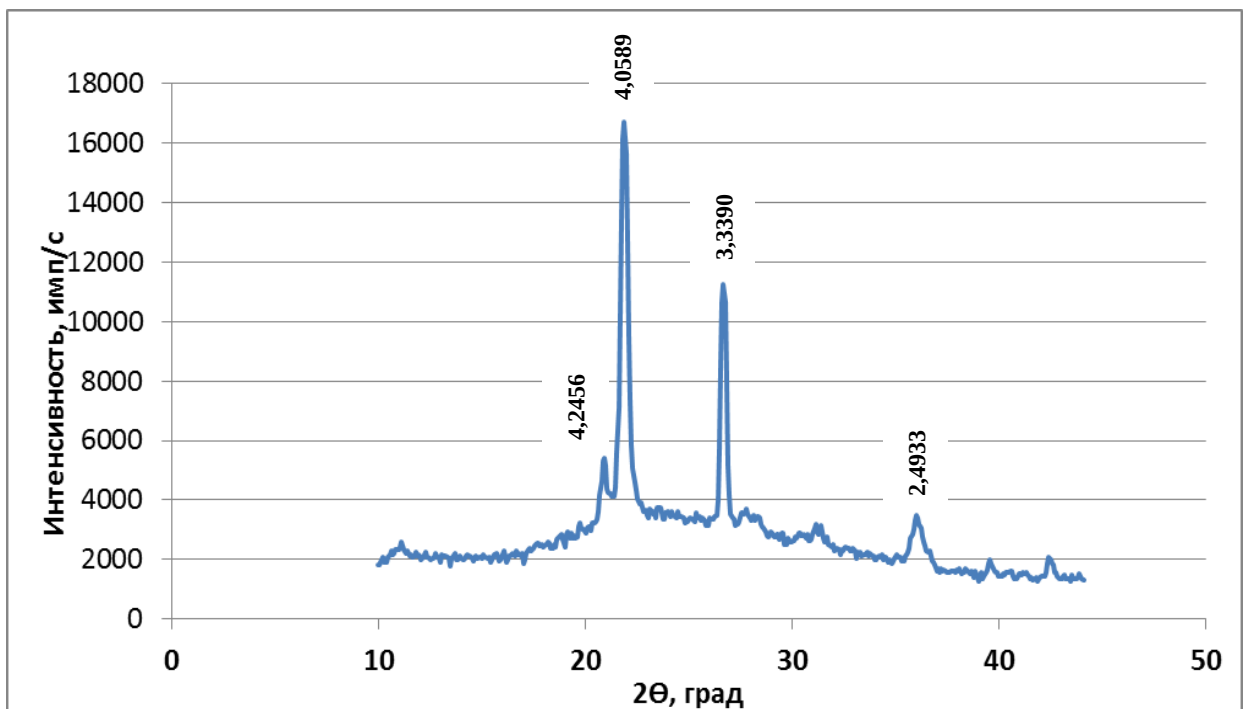


Рисунок 3.27 – Рентгеновская дифрактограмма гранулированного пеностеклокристаллического материала состава ДШ (без газообразователя)

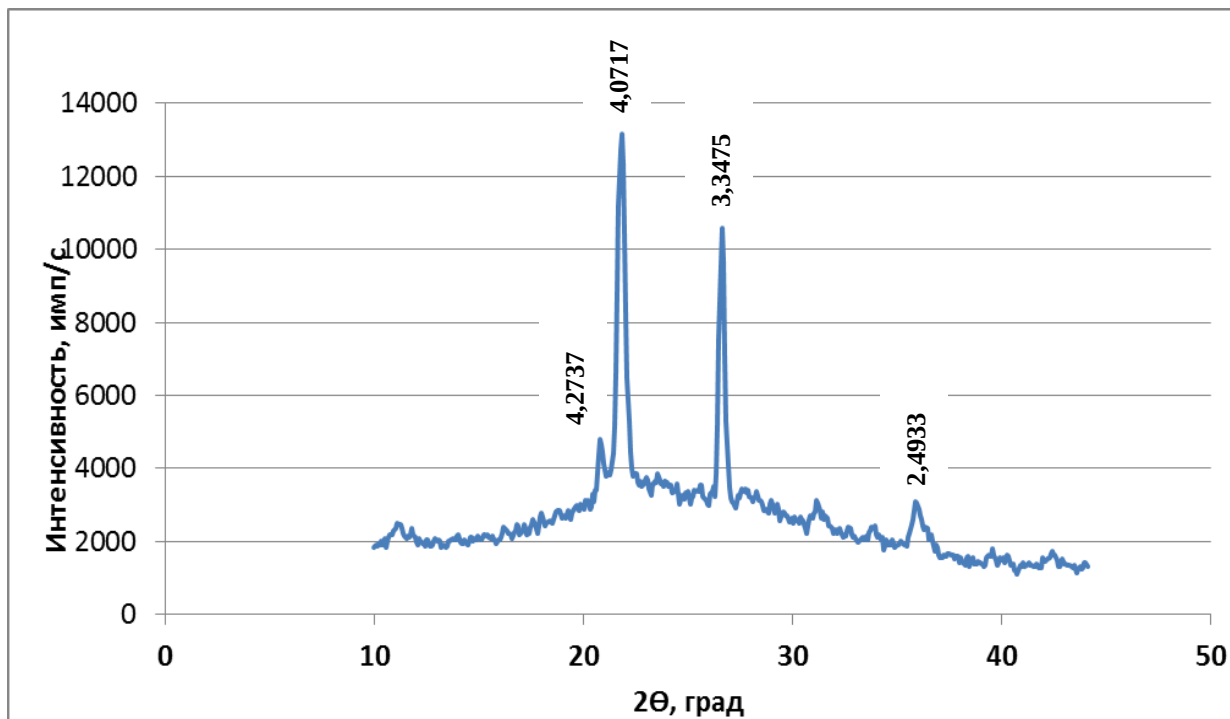


Рисунок 3.28 – Рентгеновская дифрактограмма гранулированного пеностеклокристаллического материала состава ДЦЖ (с добавкой жидкого стекла)

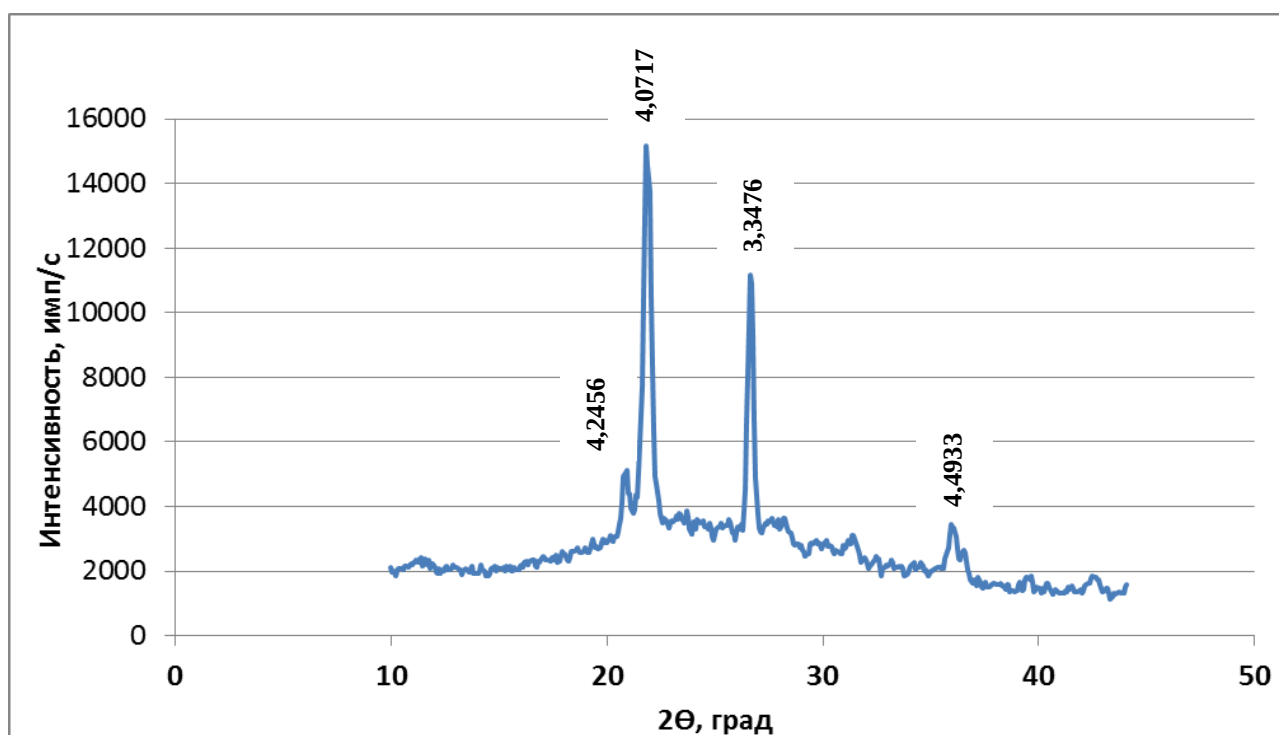


Рисунок 3.29 – Рентгеновская дифрактограмма гранулированного пеностеклокристаллического материала состава ДЦС (с добавкой сажу)

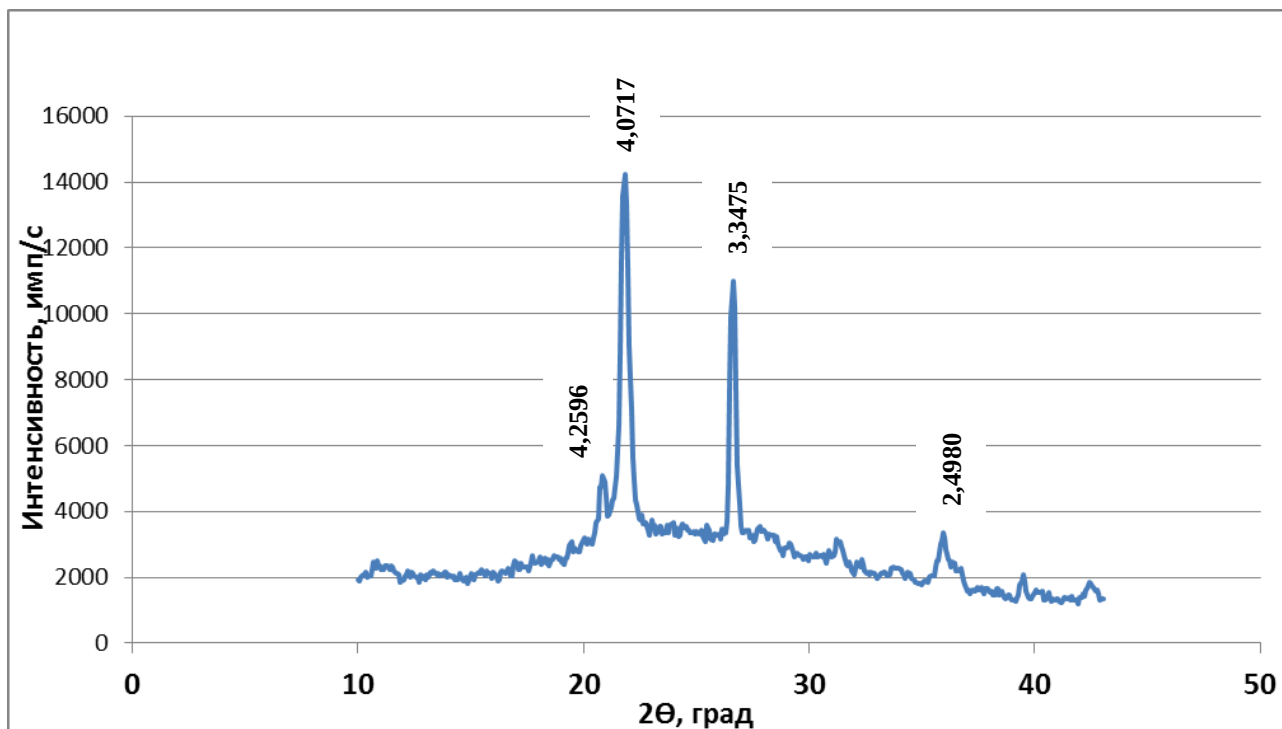


Рисунок 3.30 – Рентгеновская дифрактограмма гранулированного пеностеклокристаллического материала состава ДЩА_{1,0} (с добавкой алюминиевой пудры)

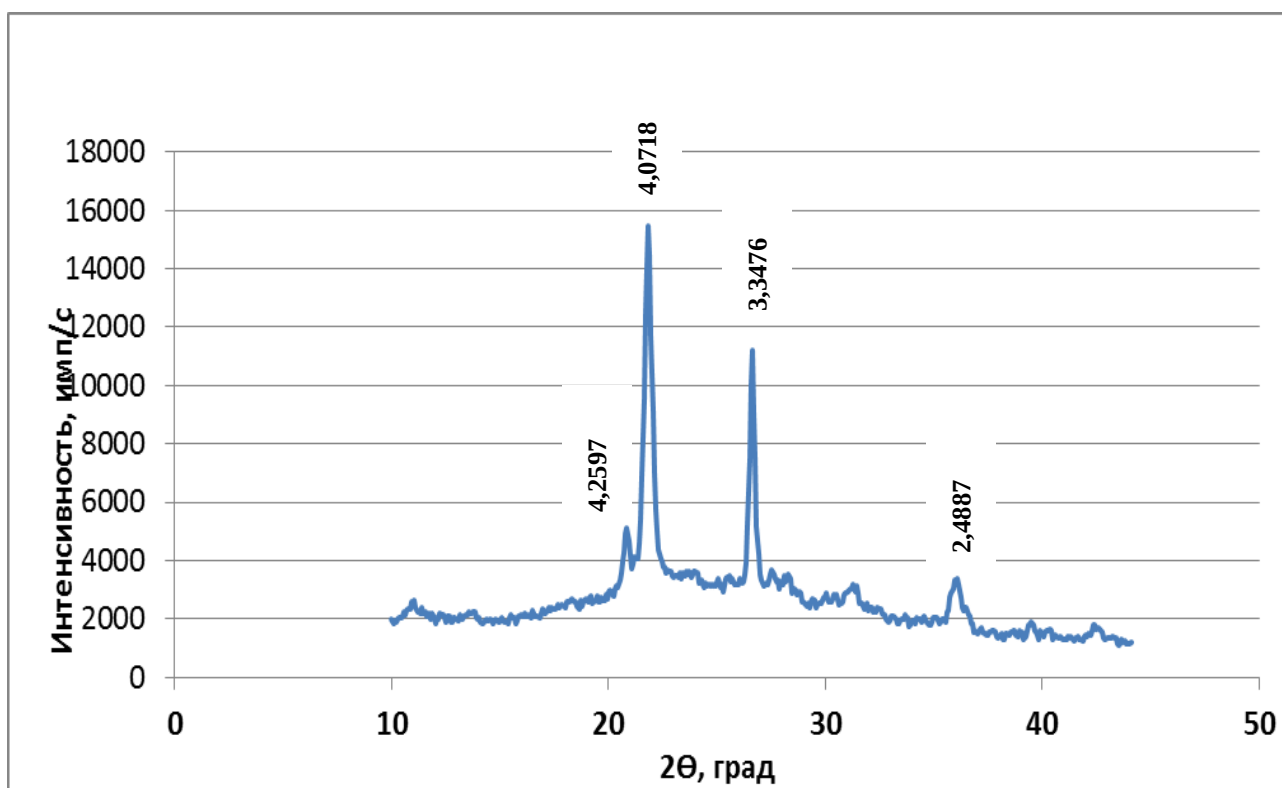


Рисунок 3.31 – Рентгеновская дифрактограмма гранулированного пеностеклокристаллического материала состава ДЩГ_{2,2} (с добавкой глицерина)

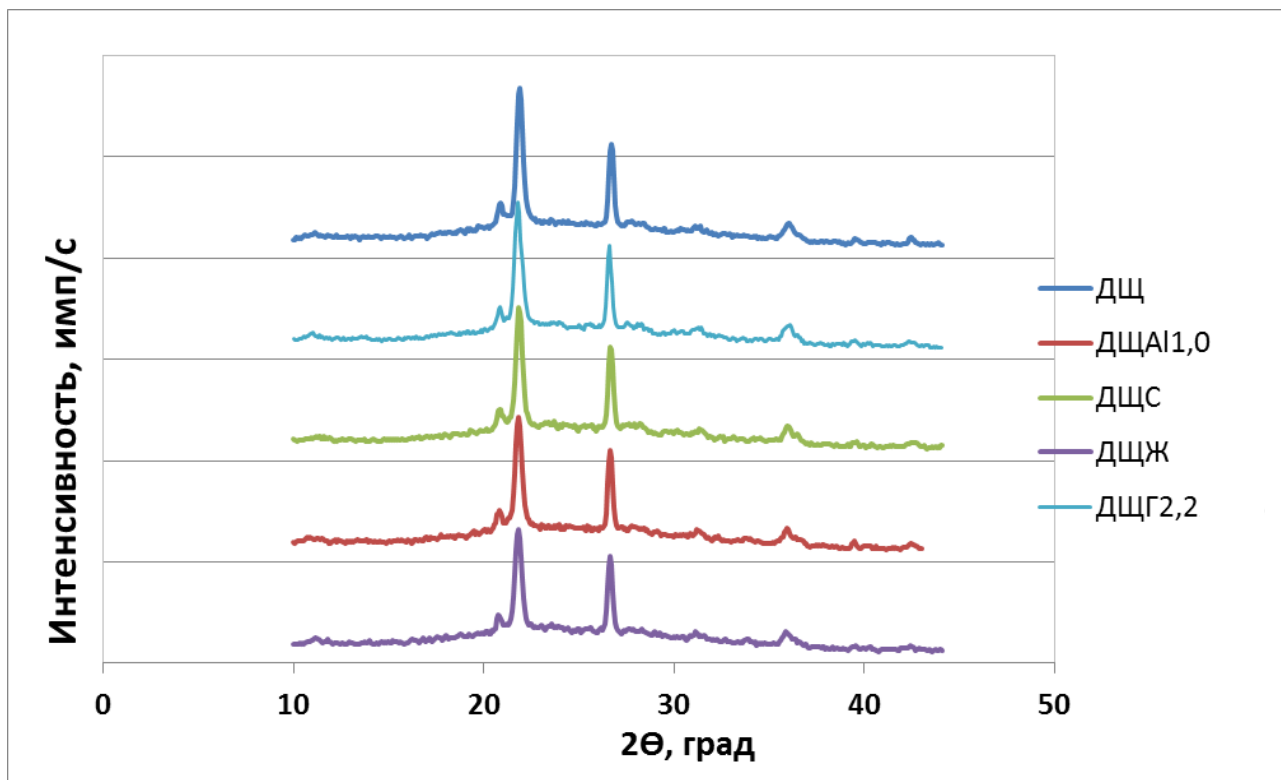


Рисунок 3.32 - Сопоставительный анализ рентгеновских дифрактограмм исследуемых композиций диатомита с едким натром и газообразующими добавками

Сопоставительный анализ полученных дифрактограмм свидетельствует о об их однотипности, для всех дифрактограмм кристаллическая составляющая представлена кварцем, о чем свидетельствуют рефлексy с межплоскостным расстоянием ($d_{\alpha/n}$), равным 0,426; 0,335, 0,249 нм и кристобалитом (0,405-0,407 нм). Аморфная составляющая диагностируется в виде «галo» в области 0,30-0,50 нм.

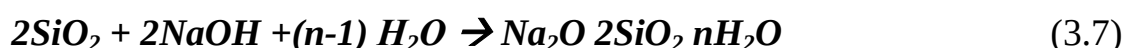
Таблица 3.8 – Характеристика получаемого гранулята стеклокристаллического материала

№ п/п	Шифр шихты	Температурный режим, $T_{max}, ^\circ C$	Содержание фаз, мас.%			
			кристаллическая фаза			стеклофаза
			кварц	кристобалит	суммарное	
1	ДЩ	800	3,5	11,0	14,5	85,5
2	ДЩЖ	800	3,5	10,0	13,5	86,5
3	ДЩAl _{1,0}	850	5,0	10,5	15,5	84,5
4	ДЩС	800	2,5	10,0	12,5	87,5
5	ДЩГ _{2,2}	800	4,5	10,0	14,5	85,5

Таким образом, полученный пористый гранулят по фазовому составу (таблица 3.8) представляет собой разновидность пеностеклокристаллического материала, в котором содержание стеклофазы варьирует от 84,5 до 87,5 %, с присутствующей кристаллической фазой, содержание которой изменяется от 12,5 % до 15,5 % (в зависимости от состава шихты).

3.6 Физико-химические процессы, протекающие в композициях «диатомит - гидроксид натрия» при вспенивании гранулированного материала

Проведенные исследования по получению вспененного гранулированного материала из композиций «диатомит-гидроксид натрия» свидетельствуют о том, что саморазогрев до 72 - 74 °С шихты на основе композиций «диатомит – твердый гидроксид натрия» обеспечивает протекание физико-химических процессов уже на стадии приготовления шихты и ее гранулирования за счет взаимодействия щелочного компонента с аморфизированной кремнеземистой составляющей диатомитовой породы с образованием гелеобразных гидросиликатов натрия по реакции:



В случае шихты оптимального состава (83 мас.% диатомита и 17 мас.% твердого гидроксида натрия) в реакцию образования гидросиликатов натрия вступает 24±1 мас.% аморфного кремнезема (из 63 мас. %, вносимого с диатомитом), что приводит к образованию гидродисиликата натрия в количестве 42 ±2 мас.%. При этом содержание остаточного реакционноактивного аморфного кремнезема в приготовленной шихте, по сути, представляющей собой непрореагировавший диатомит, пропитанный коллоидным гидродисиликатом натрия, составляет 35±1%.

Повышение температуры нагрева гранулированного материала из

исследуемых композиций до $620\pm 20^{\circ}\text{C}$ обуславливает протекание процессов *силикатообразования*, представляющих собой процессы образования дисиликата натрия (30 ± 1 мас.%) за счет дегидратации кристаллогидратов дисиликата натрия, образующихся из коллоидных гидросиликатов натрия на стадии сушки (до 200°C) сформованных гранул.

Стадия *стеклообразования* при вспенивании гранулированного материала протекает постадийно: на первом этапе при температуре 740°C за счет плавления эвтектики происходит образование первичного расплава в количестве 55-58 мас. %. На втором этапе при температуре вспенивания $800 - 850^{\circ}\text{C}$ растворение в первичном расплаве остаточного аморфного SiO_2 и примесей из диатомита обуславливает образование натрийсиликатного расплава в количестве 85-88 мас.%, который при охлаждении гранулы затвердевает в виде стеклофазы.

Помимо аморфной стеклофазы в фазовом составе вспененного гранулированного материала рентгенографически диагностируется присутствие кристаллической фазы в виде остаточного кварца –3 - 5% (из диатомита) и продуктов кристаллизации аморфного кремнезема (из диатомита) в форме кристобалита (10 – 11 мас.%).

Таким образом, полученный вспененный материал на основе композиций «диатомит-гидроксид натрия» по фазовому составу представляет собой разновидность пеностеклокристаллического материала с содержанием стеклофазы в количестве 85 - 88 мас.% и с суммарным содержанием кристаллической фазы 13 – 16 мас.% (рисунок 3.33).

Необходимо отметить, что образовавшиеся гидратированные растворимые гидросиликаты натрия на стадии приготовления шихты и ее гранулирования могут содержать довольно значительное количество воды. Твердость этих силикатов приблизительно такая же, как и негидратированных, но в отличие от последних они обладают некоторой эластичностью.

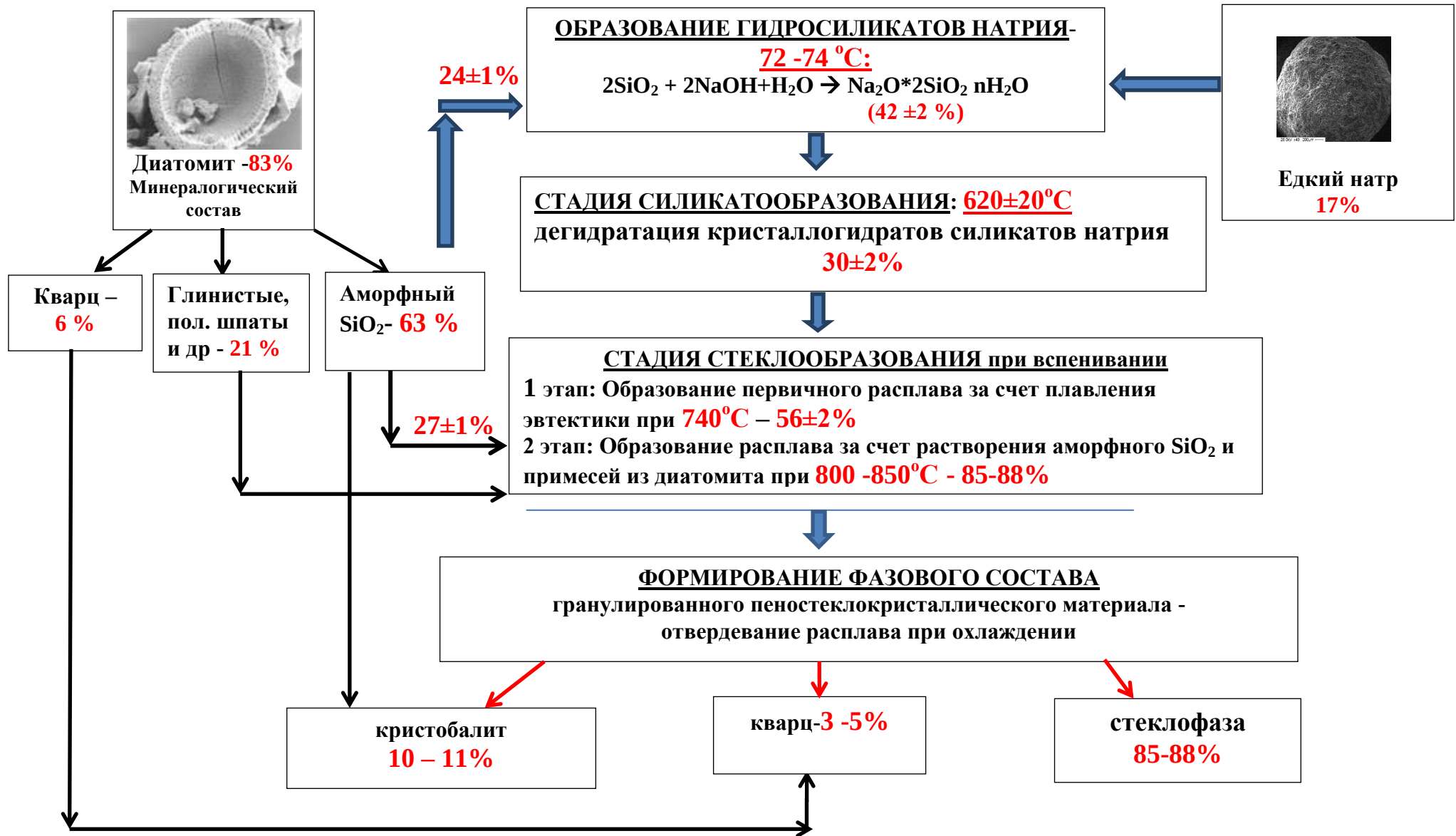


Рисунок 3.33 – Схема физико-химических процессов, происходящих при нагревании исследуемых композиций

При содержании в силикате 20,0 % гидратной воды щелочной силикат плавится при 100 °С. При быстром нагревании он разжижается, и гидратная вода быстро превращается в пар. Вследствие присутствия высоковязкого расплавленного силиката водяные пары не могут свободно выделяться и задерживаются в густой массе, образуя пузыри с тонкими стенками.

При содержании 15,0 % воды гидратированные щелочные силикаты натрия настолько тверды, что совершенно не режутся ножом и с трудом царапаются острым предметом [115]. С постепенным увеличением гидратной воды твердость становится меньше, стекло становится эластичным; при дальнейшем гидратировании оно переходит в очень густую вязкую массу. Количество влаги, поглощаемой при гидратации растворимым силикатом, зависит от его физического состояния, от температуры влажности, при которых вода вводится в состав силиката.

В данном случае в процессе вспенивания гранул на основе щелочедиатомитовых композиций, помимо специального введения газообразующих добавок, процесс вспенивания осуществляется также за счет присутствия внутреннего газообразователя смеси – органических примесей и адсорбированной влаги, содержащихся в диатомите, при этом природная вода диатомита при сушке сырцовых гранул переходит в парообразное состояние, но, оставаясь защемленной в закрытых порах диатомита, при температуре вспенивания прорывает стенку поры, оставляя на своем месте пористую ячейку.

Выводы по главе 3

1. Химический и минералогический анализ исследуемого диатомита свидетельствует о том, что в образце содержится достаточно высокое содержание минеральных примесей (до 27 %) в форме кварца (6 %), слюды (7 %), монтмориллонита (10 %), полевого кварца (1 %) и других минералов (3 %).

2. Близкие величины удельной поверхности и удельной пористости природного диатомита свидетельствуют о его полностью пористой структуре. Гистограммами распределения пор по полуширине (радиусу) и электронной микроскопией подтверждают, что даже поры в диатомите в свою очередь имеют сеть каналов и микропор.

3. Диатомитовая порода при нагревании до 1000 °С сохраняет все рентгеновские рефлексы кварца, отсутствуют какие-либо структурно-фазовые превращения. Повышение температуры от 1000 до 1200 °С вызывает появление на рентгеновских дифрактограммах рефлексов, присущих метакристобалиту.

4. Обогащение диатомита посредством отделения грубой (более 63 мкм) и тонкой фракции (менее 63 мкм) для понижения содержания инородных минералов показало незначительные различия в его вещественном составе до и после фракцинации. Грубая фракция в сухом состоянии составила не более 1 %, а глинистые минералы очень мелкие по размеру и не могут быть удалены посредством гидроциклона за счет прочного адгезионного сцепления с поверхностью более крупных диатомитовых частиц.

5. На дисперсность и удельную поверхность диатомита влияет непосредственно вид измельчения. При одинаковом размере частиц удельная поверхность может отличаться в два раза. При возможности сохранения пористой структуры измельчаемого кремнеземсодержащего сырья удастся получить достаточную дисперсность при небольшом значении удельной поверхности, при этом форма получаемых частиц осколочная.

6. Наличие внутреннего газообразователя (вода, органика) является важным фактором для процессов поризации, а введение дополнительной порообразующей добавки может интенсифицировать процесс получения высокопористого продукта на основе диатомита.

7. Сопоставление кривых термогравиметрического анализа используемых газообразующих добавок свидетельствует о том, что, судя по величине потерь масс при нагревании, теоретически наилучшими

газообразователями из рассматриваемых должны быть глицерин и жидкое стекло.

8. Полученный пористый гранулят по фазовому составу представляет собой преимущественно аморфный продукт, в котором содержание стеклофазы варьирует от 84,5 до 87,5 %, с присутствующей кристаллической фазой, содержание которой изменяется от 12,5 % до 15,5 % (в зависимости от состава шихты).

9. Необходимыми условиями получения гранулированного теплоизоляционного продукта являются:

- высокая дисперсность исходного материала - менее 80 мкм, что позволяет проводить синтез стекла при более низких температурах;

- наличие аморфной фазы (более 70 %) увеличивает реакционную способность кремнеземсодержащего материала, позволяет снизить температуру образования расплава;

- подбор оптимального состава шихты и режима ее термообработки, при условии, что химический состав диатомита позволяет вносить меньшее количество сырьевых материалов за счет высокого содержания глинистой фазы.

4. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ШИХТ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПОРИСТОГО СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Поскольку диатомит – биологическое отложение высококремнеземистого типа, главным химическим элементом которого является аморфный оксид SiO_2 , содержание которого варьируется от 60 до 90 %, представляется необходимым проведение теоретического обоснования возможности получения гранулированного вспененного стеклокристаллического материала на основе диатомитовой породы термохимическим способом по одностадийной технологии.

В основе предлагаемой технологии получения высокопористого гранулированного стеклокристаллического материала на основе композиций диатомитовой породы с добавками щелочного компонента и газообразователей методом низкотемпературного термохимического вспенивания лежат две основных стадии:

1) получение гранулята на основе композиций диатомитовой породы с добавками щелочного компонента и газообразователей,

2) вспенивание гранулированного материала в процессе его термохимической обработки.

Как уже отмечалось, в данной работе основными компонентами шихты являются диатомит Инзенского месторождения, едкий натр твердый гранулированный СТО 00203275-206-2007 производства ОАО «Каустик», г. Волгоград и газообразователь.

Выбор диатомитовой породы в качестве стеклообразующего компонента обусловлен аморфным состоянием его кремнеземистой составляющей.

Целесообразность использования гидроксида натрия обусловлена необходимостью снижения температуры термохимического вспенивания материалов на основе диатомита до 800°C - 850°C , что позволит исключить энергозатратную стадию специальной варки стекла, сокращая процесс

получения высокопористого стеклокристаллического материала до стадий гранулирования шихты, сушки гранул и их вспенивания.

4.1 Исследование процесса обогащения кремнеземистого компонента - диатомитовой породы

Высокое содержание примесей в инзенском диатомите (25,0 – 27,0 мас.%) обусловило необходимость его исследования возможности его обогащения с целью получения более чистого высококремнеземистого материала.

Обогащение диатомита проводилось в лабораторных условиях мокрым ситовым способом и с использованием гидроциклона для отделения грубой (более 63 мкм) и тонкой (менее 63 мкм) фракций. Размер ячейки сита для отделяемой фракции был выбран исходя из размера диатомитовых частиц менее 63 мкм.

Схема проведения процесса обогащения диатомитовой породы в лабораторных условиях представлена на рисунке 4.1.

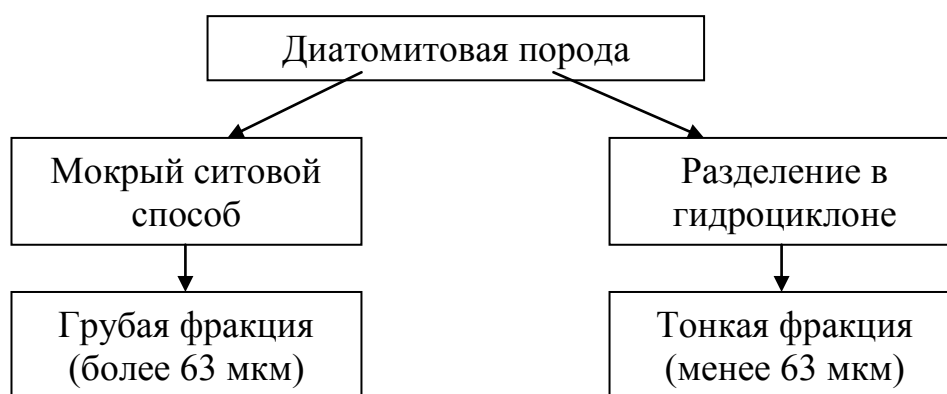


Рисунок 4.1 – Схема обогащения диатомита

Технологические особенности проведения процесса лабораторного обогащения диатомита:

1. *Отделение грубой фракции.* Диатомит распускается в воде и тщательно гомогенизируется при медленном перемешивании. Массовая содержание его в воде составляет 46 %. Затем грубая фракция вместе с агломератами, которые появляются после распределения порошка в воде, отделяются посредством

мокрой сортировки через сито 63 мкм. Содержание высушенной выделенной фракции составило около 1% в сухом состоянии. Таким образом, минеральные примеси крупнее 63 мкм, могут быть легко удалены без больших потерь диатомита.

Это незначительное количество грубой фракции было исследовано с помощью микроскопа. Были обнаружены органическое вещество, частицы слюды, неразбитые диатомеи и прозрачные иголки. Некоторые из частиц размером более 63 мкм – агломераты коричневатого цвета, похожие на гематит, сросшийся с разбитыми частицами диатомита. В следах обнаружено несколько частиц кристаллического кварца.

2. *Отделение тонкой фракции.* Чтобы понизить содержание монтмориллонита в диатомите, фракция менее 63 мкм извлекалась из воды в твердом виде (22,6 г/л). Отделение тонкой фракции происходило с использованием 10 мм гидроциклона при давлении 4 бар. Около 20 % тонкой фракции было удалено из общего потока в гидроциклоне. Оставшаяся средняя фракция была исследована с помощью рентгеновской дифракции и рентгенофлуоресцентного анализа (XRD и XRF).

Сравнительный анализ химического состава естественного диатомита и обогащенной средней фракции диатомита, полученный путем совмещения методов рентгенофлуоресцентного анализа и традиционным химическим анализом, показал незначительные различия в химическом составе диатомитовой породы до и после фракцинации (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Химический анализ естественного диатомита и средней фракции диатомита после гидроциклонного отделения

Оксиды	Содержание оксидов, мас.%		
	диатомит в исходном составе	обогащенная фракция	средняя фракция
SiO ₂	83,0	84,0	
Al ₂ O ₃	5,62	5,41	
Fe ₂ O ₃	2,59	2,16	
TiO ₂	0,34	0,34	
K ₂ O	0,93	1,16	
Na ₂ O	0,07	0,06	

CaO	0,36	0,31
MgO	0,68	0,72
m _{прк}	6,27	5,75

Известно, что в составе диатомитовых пород преимущественно глинистые минералы содержат большое количество Al_2O_3 . Установлено, что добиться значительного снижения содержания Al_2O_3 в обогащенном диатомите путем удаления тонкой фракции (менее 63 мкм) с помощью гидроциклона невозможно по двум причинам: 1) вследствие тонкодисперсности глинистой фракции (менее 5 мкм) и 2) адгезионным сцеплением глинистых частиц с более крупными диатомитовыми частицами.

Обогащенный инзенский диатомит был исследован с помощью рентгеновской дифракции (рисунок 4.2).

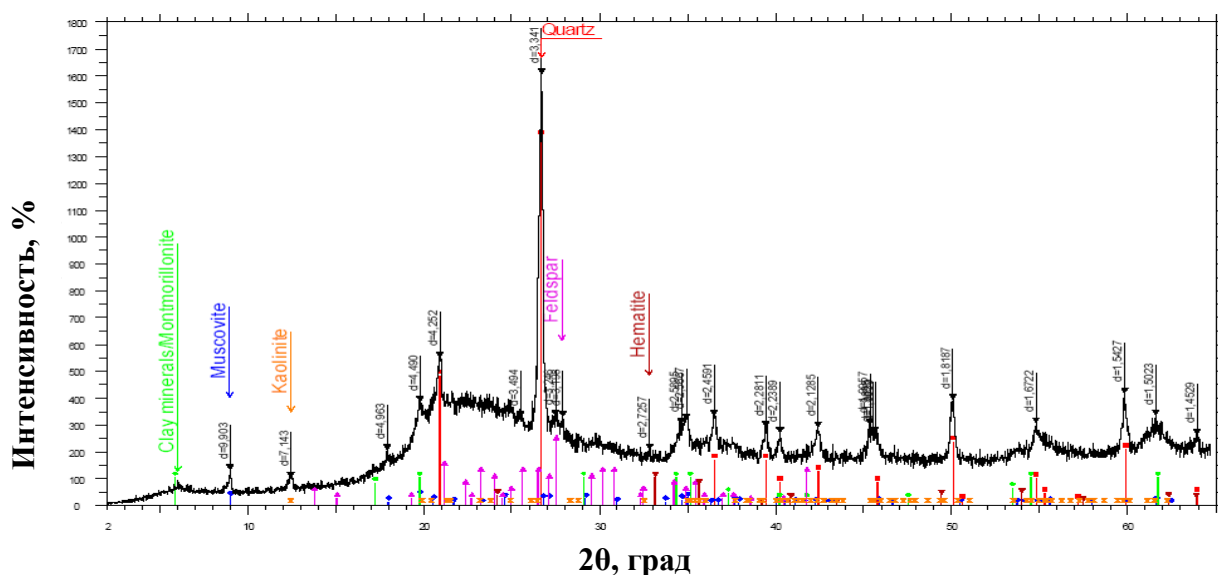


Рисунок 4.2 – Минералогический анализ средней фракции диатомита после отделения с помощью циклона

Минералы каолинит и гематит были обнаружены в продукте обогащения диатомита в незначительных количествах, что подтверждает результаты микроскопического исследования.

Сравнение минерального состава средней фракции диатомита и первичного диатомита (таблица 4.2) показало ту же тенденцию, как и при сравнении химического состава. Были отмечены только незначительные различия.

Таблица 4.2 – Минералогический состав средней фракции диатомита после ее отделения с помощью циклона

Объект	Наименование фаз	Формула	Содержание фаз естественного диатомита, мас. %	Содержание фаз в обогащенной фракции диатомита, мас. %
Диатомитовая порода	Аморфная фаза	SiO_2	73	72
	Кварц	SiO_2	6	7
	Слюда	$\text{KMgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	7	8
	Монтмориллонит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	10	9
	Полевой шпат	KAlSi_3O_8	1	1
	Другие минералы		3	3

Для представления о морфологии диатомита была проведена электронная микроскопия с использованием сканирующего электронного микроскопа.

На рисунках 4.3 – 4.6 можно отчетливо увидеть типичные скелеты диатомей и разбитые частицы диатомей. Некоторые частицы на фотографии выглядят иначе (они отмечены стрелками) и, вероятно, являются инородными минералами.

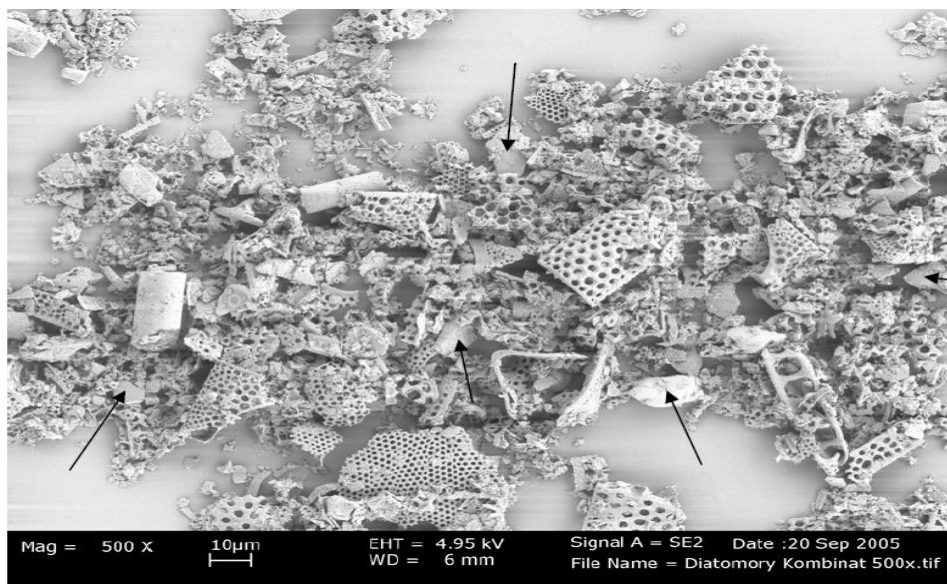


Рисунок 4.3 – Снимок средней фракции диатомита при помощи сканирующего микроскопа (увеличение $\times 500$)

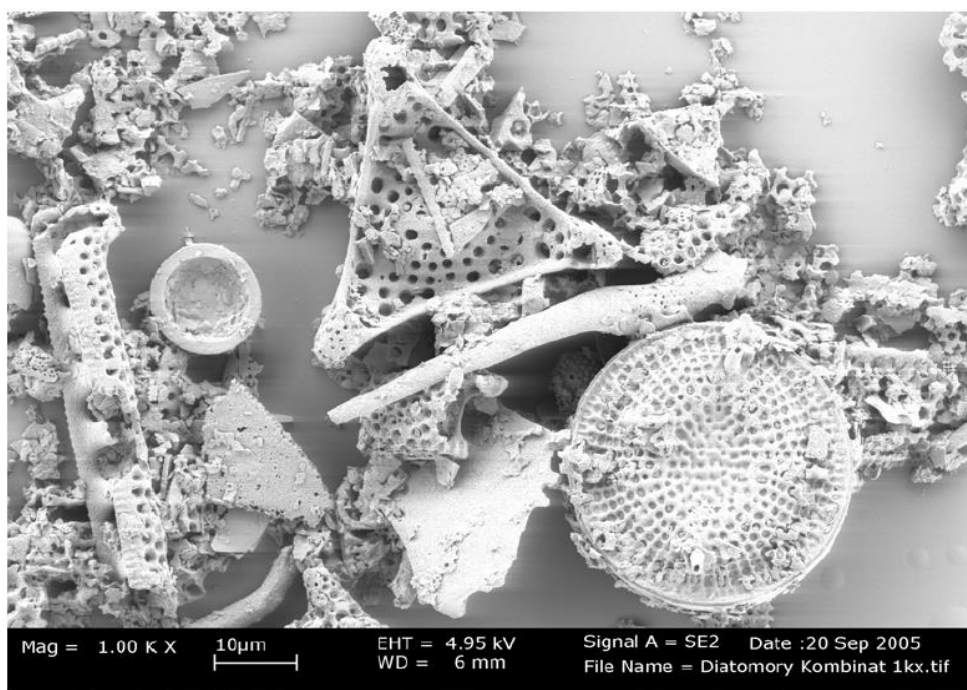


Рисунок 4.4 – Снимок средней фракции диатомита при помощи сканирующего микроскопа (увеличение $\times 1000$)

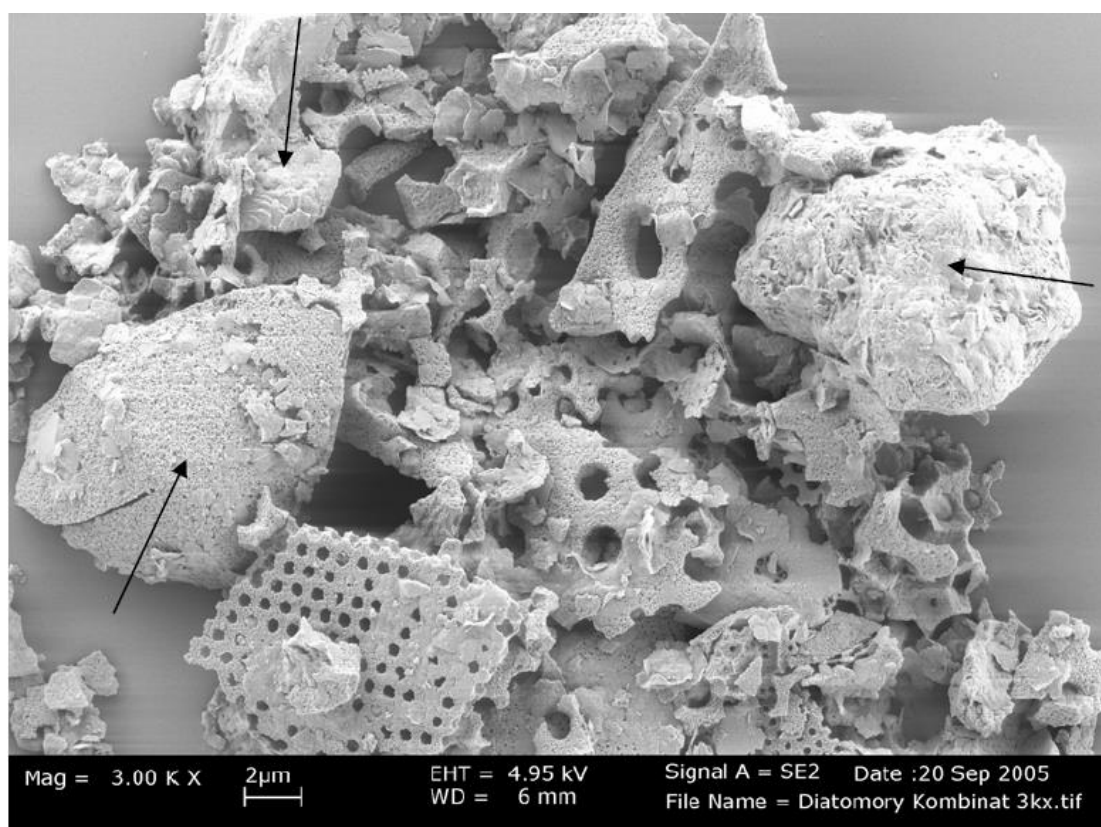


Рисунок 4.5 – Снимок средней фракции диатомита при помощи сканирующего микроскопа (увеличение $\times 3000$)

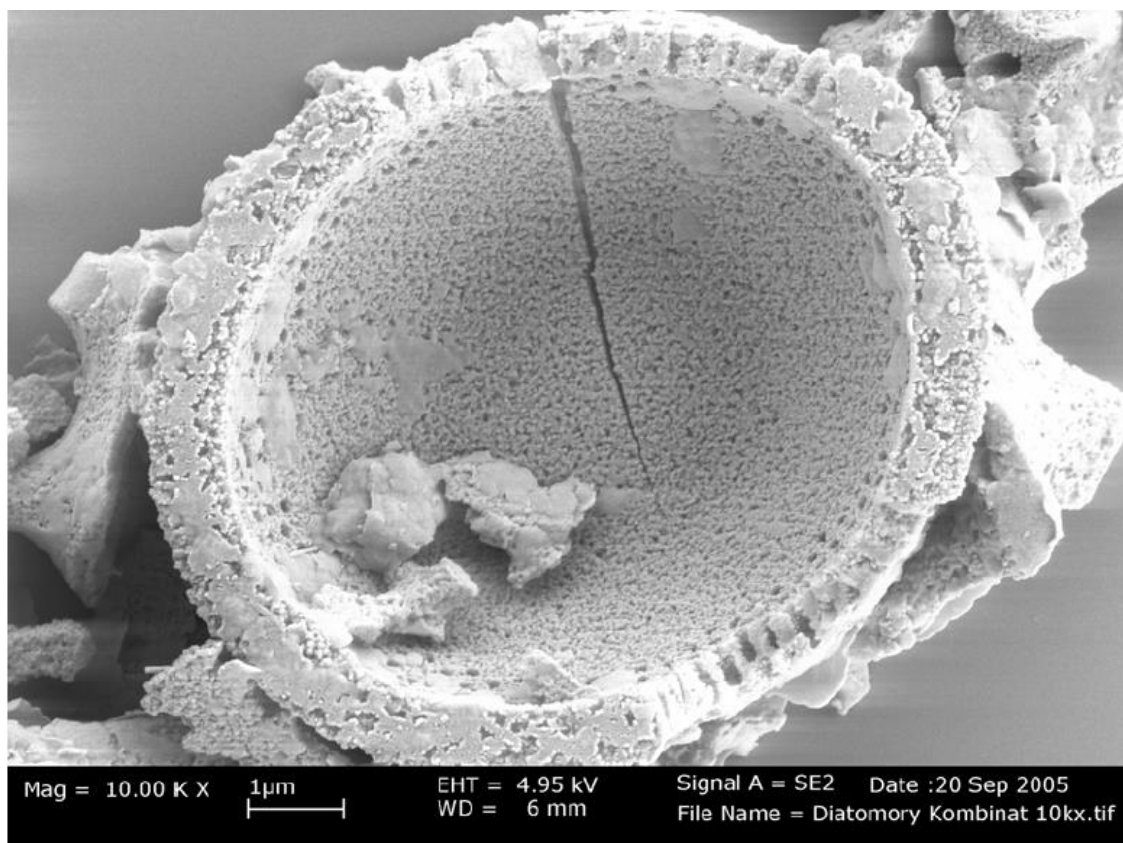


Рисунок 4.6 – Снимок средней фракции диатомита при помощи сканирующего микроскопа (увеличение $\times 10000$)

На рисунке 4.6 представлена типичная неразбитая диатомея. Однако, как видно на фотографиях, поверхность некоторых частиц покрыта инородным материалом. На рисунке 4.5 справа большая по размеру частица была определена как выветрившийся полевой шпат. Типичные маленькие чешуйчатые частицы, видимые на поверхности разбитых диатомей, представляют собой в основном глинистые минералы, такие как монтмориллонит. Отмеченные частицы были определены как минеральные примеси. Некоторые инородные минералы одинакового размера с частицами диатомей. В этом случае сепарация посредством классификации невозможна. Прослеживается, что мелкие глинистые и другие минералы адгезионно сцепились с поверхностью других больших частиц или прикрепились к поверхности диатомей в качестве верхнего слоя.

4.2 Исследование процесса измельчения кремнеземистого компонента

Разрабатываемая в работе технология является низкотемпературной, и способ синтеза стекольного сырья предполагает перемешивание компонентов шихты в интенсивном смесителе, обеспечивающее равномерное взаимодействие их друг с другом в процессе синтеза, в результате чего этап силикатообразования совмещается с этапом термохимического способа приготовления шихты.

Полноту протекания реакции будут определять конечные показатели готового продукта. В связи, с чем завершение этапа силикатообразования будет характеризоваться лучшими показателями по вспениванию, а, следовательно, по насыпной массе, механической прочности и теплопроводности получаемого продукта. Поэтому интенсификация процесса силикатообразования при низкотемпературном синтезе приобретает первостепенное значение, и может быть ускорена за счет увеличения реагирующей поверхности компонентов шихты.

Кроме того одним из условий получения стеклофазы в шихте при относительно низких температурах является высокая дисперсность кремнеземсодержащего сырья как основного тугоплавкого компонента шихты, поэтому важно оценить влияние дисперсности диатомитовой породы на процессы силикато- и стеклообразования при температурах не более 850 °С.

В настоящее время рынок измельчающего оборудования представлен достаточно широко. Существуют различные мельницы тонкого помола, позволяющие добиться дисперсности менее 1 мкм, а также аппараты, совмещающие в себе не только помол, но и сушку материала.

В данной работе в качестве измельчающего оборудования были опробованы следующие аппараты:

- 1) Молотковая мельница тангенциальная - ММТ (рисунок 4.7), совмещающая в себе одновременную сушку и помол диатомита с температурой сушильных газов 750 °С и конечной влажностью материала не более 5,0 %.

Помол происходит за счет бил (молотков), расположенных в нижней части мельницы. Подача материала осуществляется сбоку, одновременно снизу происходит подача сушильного агента.

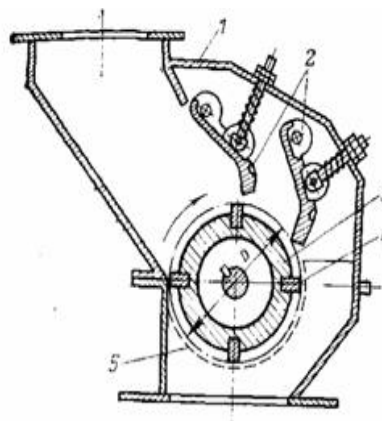
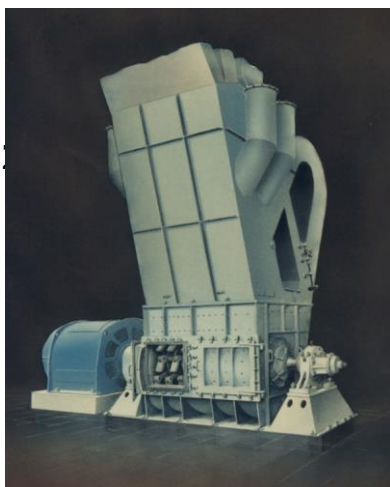


Рисунок 4.7 – Молотковая мельница тангенциальная

Материал интенсивно измельчается билами, одновременно подсушивается. Высушенные частички диатомита за счет тяги вентилятора поднимаются вверх и уносятся на разделение в 3 циклона и рукавный фильтр, затем они смешиваются. Недосушенные и недоизмельченные частички порошка диатомита возвращаются обратно на домол за счет тяжелой массы. Дисперсность продукта измельчения регулируется тягой вентилятора.

2) Сушильный автомат-измельчитель 20А Atritor (рисунок 3.20), совмещающий в себе одновременную сушку и помол диатомита с температурой сушильного агента 400 и 550 °С и конечной влажностью продукта не более 6,0 %.

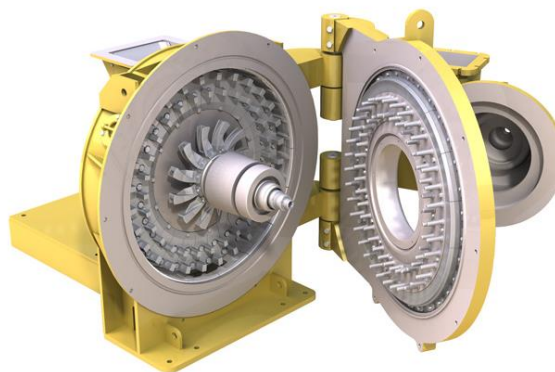


Рисунок 4.8– Сушильный автомат-измельчитель 20А Atritor

Измельчение осуществляется в результате механического дробления и размалывания на мельчайшие фракции измельчаемого материала. Подача горячего теплоносителя происходит снизу одновременно с подачей материала. Материал под тягой вентилятора и интенсивного измельчения путем вращения роторов поднимается вверх, крупные частицы отбиваются классификатором и возвращаются на домол.

3) Шаровая мельница с керамическими шарами и керамической футеровкой (рисунок 4.9).

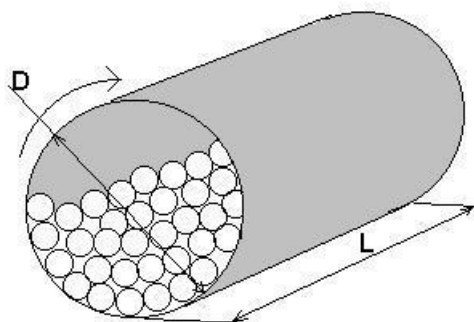


Рисунок 4.9 – Схема шаровой мельницы

Предварительно диатомит сушился во вращающемся сушильном барабане при температуре 300 °С, или в муфельном шкафу при температурах 250, 300 и 400 °С до конечной влажности не более 3,5 %. Измельчение материала происходит путем скольжения и перекатывания шаров, основная сила, воздействующая на частицы – трение, что более эффективно для измельчения пластичных материалов.

4) Сепарационная мельница для тонкого ударно-отражательного измельчения LGM (рисунок 4.10), совмещающая в себе одновременную сушку и помол диатомита при температуре входящих газов 350 °С до конечной влажности продукта менее 4,0 %. Материал измельчается путем интенсивного вращения роторов. Высушенный и измельченный материал под тягой вентилятора поднимается вверх, крупные частицы отбиваются сепаратором и возвращаются на домол.

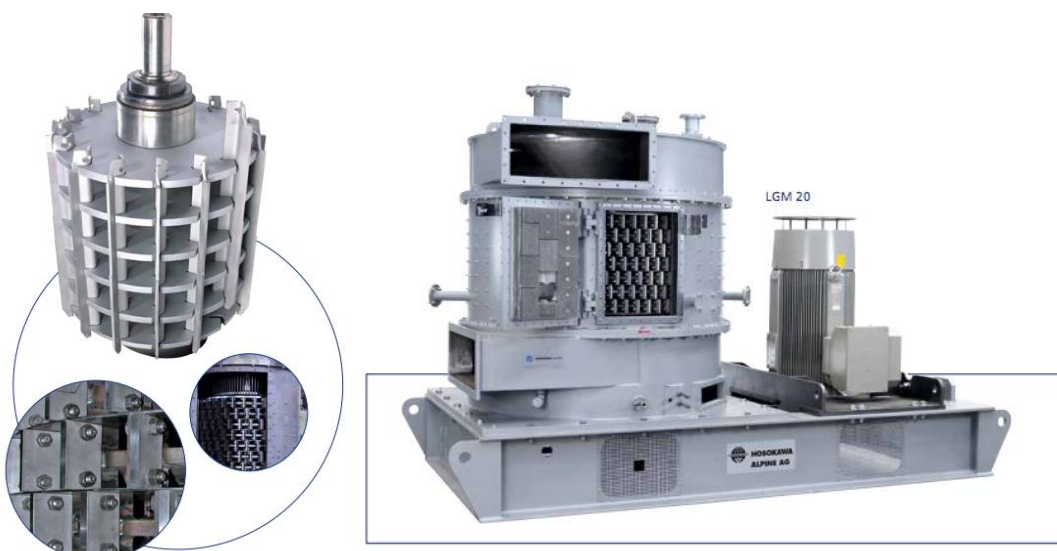


Рисунок 4.10 – Сепарационная мельница для тонкого ударно-отражательного измельчения LGM

5) Измельчающая роликовая мельница AWM (рисунок 4.11), совмещающая в себе сушку и помол при температуре входящих газов 300 °С до конечной влажности диатомита менее 5,0 %. Измельчение происходит за счет воздействия истирающих роликов и истирающего столика на материал. Одновременно идет подача горячего теплоносителя для сушки материала. Измельченный материал уносится воздухом, а крупные частицы отбивается сепаратором, либо под тяжестью собственной массы возвращаются на домол.

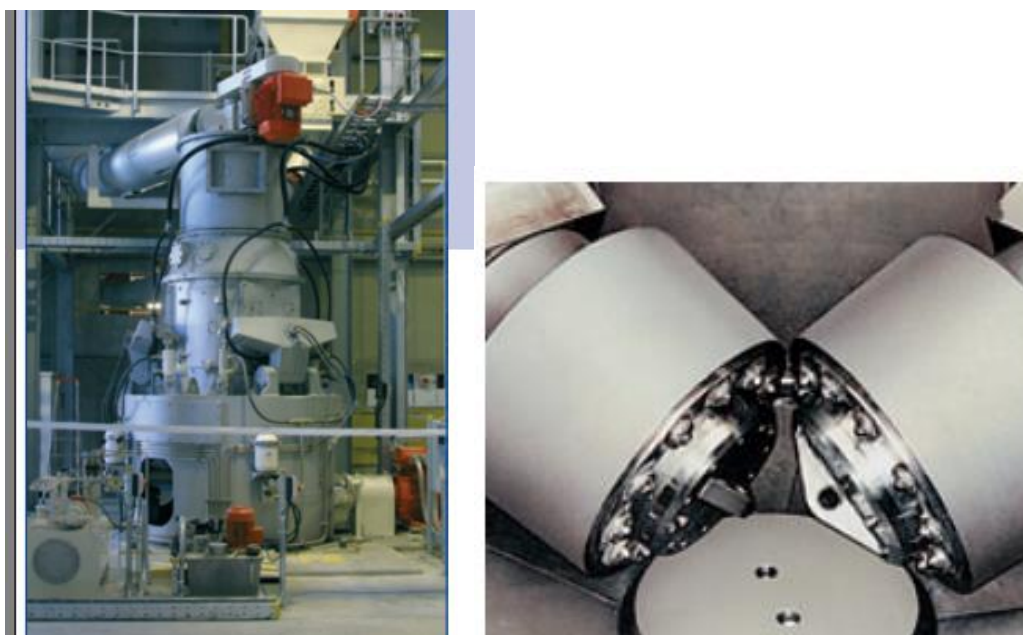


Рисунок 4.11 – Измельчающая роликовая мельница AWM

6) Ударная мельница UPZ (рисунок 4.12), совмещающая в себе сушку и помол при температуре входящих газов 400 °С до конечной влажности менее 5,0 %. Материал измельчается путем ударов о вращающийся диск с измельчающими молотками. Классификатор отбивает частицы более крупного размера и возвращает их на домол.



Рисунок 4.12 – Ударная мельница UPZ

Свойства измельченного диатомита, полученного с использованием различного аппаратного оформления, представлены в таблице 4.3 и на рисунках 4.13 – 4.19.

Сопоставление полученных данных (рисунок 4.20) свидетельствует о том, что дисперсность диатомита, подготовленного в сушильном автомате-измельчителе 20А Atritor, находится в достаточно узком интервале размера частиц. Кривая распределения выглядит очень сжатой, без «хвоста» закрупненных частиц.

Сложно оценить влияние температуры в данной серии экспериментов, поскольку в агрегатах, совмещающих в себе сушку и помол, материал находится секунды, тогда как в сушильном шкафу и сушильном барабане воздействие на материал составляет более 30 минут, в связи, с чем при одинаковой температуре сушки получаются различные данные. Поэтому непосредственно на конечные характеристики порошка диатомита оказывает влияние главным образом характер измельчения.

Таблица 4.3 – Свойства измельченного диатомитового порошка

Наименование показателей	Способы сушки и измельчения диатомитовой породы									
	в молотковой тангенциальной мельнице совмещением с сушкой	в шаровой мельнице				в сушильном автомате – измельчителе 20A Atritor		в сепарационной мельнице LGM совмещением с сушкой	в роликовой мельнице AWM совмещением с сушкой	в ударной мельнице UPZ совмещением с сушкой
		после сушки в сушильном шкафу		после сушки во вращающемся сушильном барабане						
Температура сушки, °С	750	250	300	400	300	400	550	350	300	400
Условия измельчения	до влажности менее 5,0 %	до влажности менее 3,5 % время измельчения =30 мин				до влажности менее 6,0 %		до влажност и менее 4,0 %	до влажности менее 5,0 %	до влажности менее 5,0 %
свойства готового продукта										
Влажность, %	3,5-5,0	2,5	3,0	2,5	2,5-3,0	2,6	3,0	-	-	2,2
Насыпная масса, кг/м ³	370	310-330			310-330	350-360	350	-	-	240-250
Удельная поверхность, м ² /г	1,3-1,4	2,36	2,31	2,25	2,2-2,4	1,15	1,15-1,2	-	-	2,6
Дисперсность, мкм										
d ₁₀	1,6	1,4-1,5				1,9	1,7	2,0	1,2	1,4
d ₅₀	11,0-12,0	6,5-8,5				7-7,5	6,51	11,9	5,7	6,3
d ₉₀	50,0-60,0	32,1-35,8				22,0-25,0	19,6	41,6	35,4	29,9
d ₉₉	>100,0	71,0-73,0				47,0-57,0	41,5	71,2	68,3	69,6

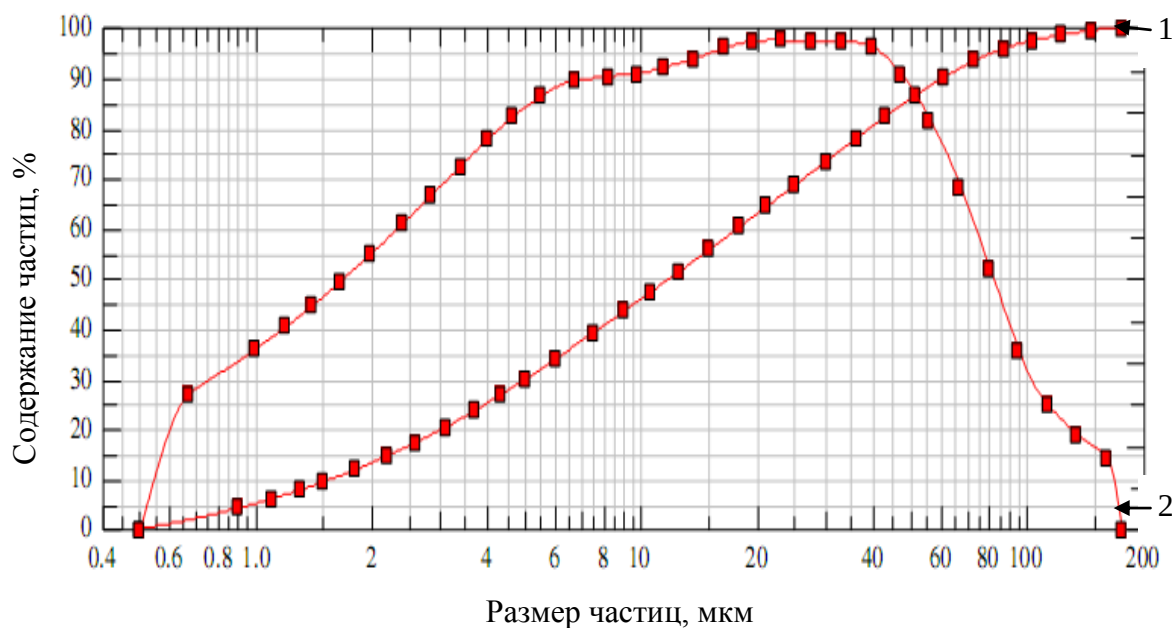


Рисунок 4.13 – Распределение частиц оиатомита, измельченного в молотковой мельнице тангенциальной:

1 – кривая распределения суммарная (интегральная кривая) $Q=f(x)$,
 2 – кривая плотности распределения (дифференциальная кривая) $Q=R/\varphi(x)$

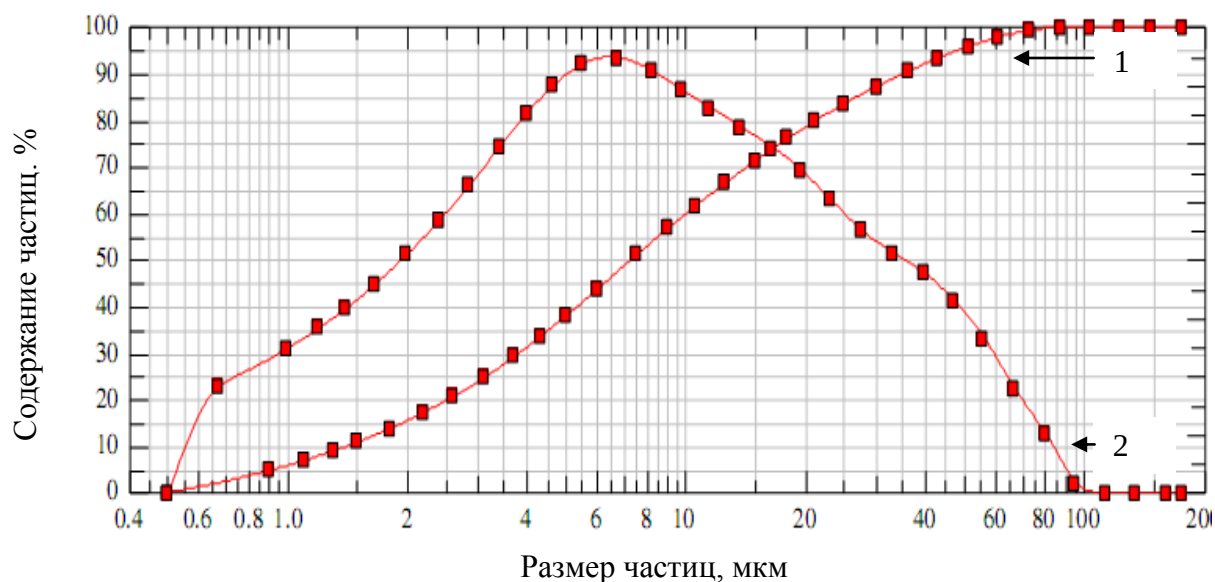


Рисунок 4.14 – Распределение частиц диатомита, измельченного в шаровой мельнице после сушки в сушильном барабане:

1 – кривая распределения суммарная (интегральная кривая) $Q=f(x)$,
 2 – кривая плотности распределения (дифференциальная кривая) $Q=R/\varphi(x)$

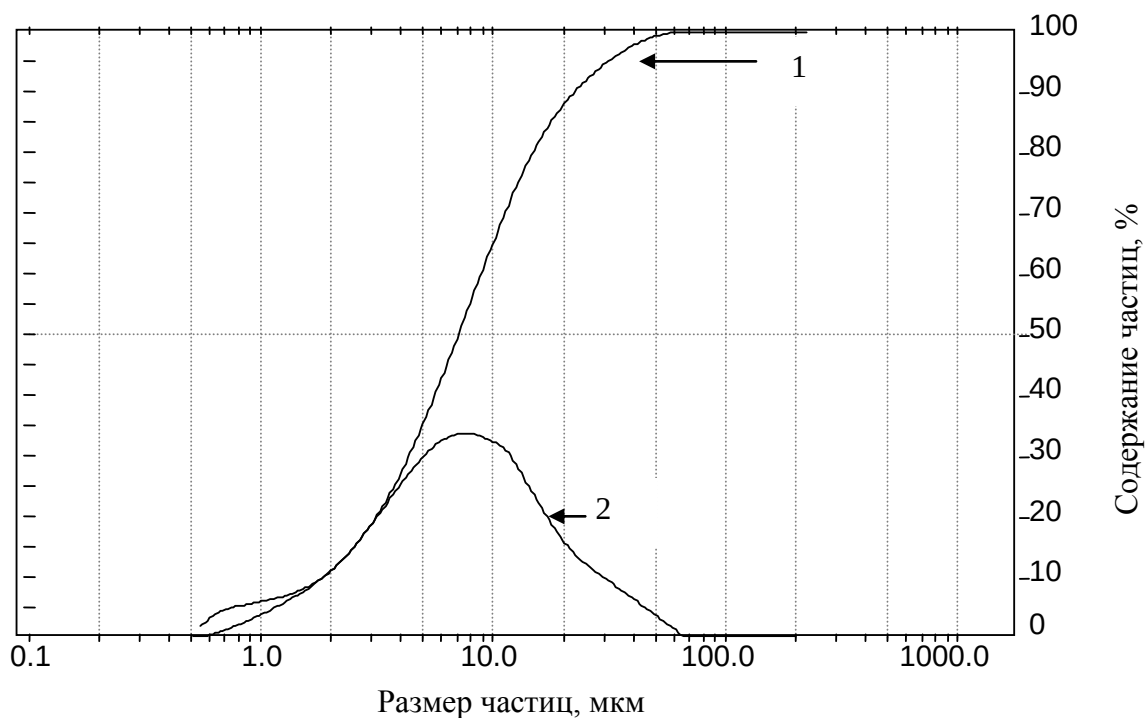


Рисунок 4.15– Кривая распределения частиц диатомита, измельченного в сушильном автомате-измельчителе 20А Atritor ($t_{\text{сушки}} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$):

- 1 – кривая распределения суммарная (интегральная кривая) $Q=f(x)$,
 2 – кривая плотности распределения (дифференциальная кривая) $Q=R/\phi(x)$

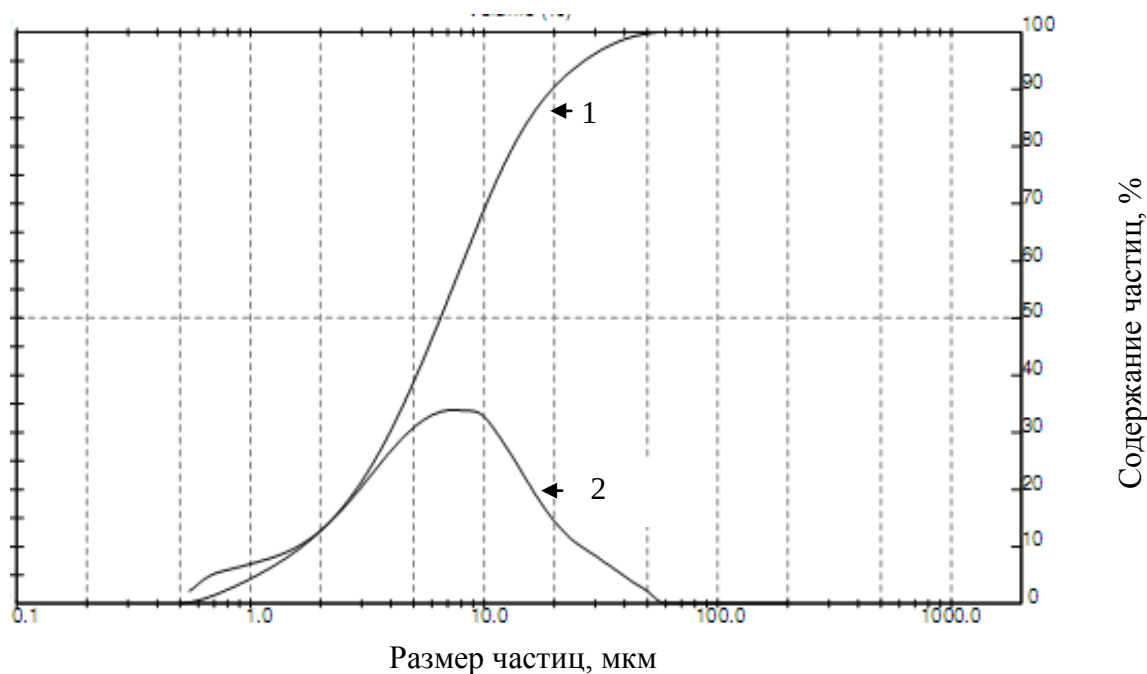


Рисунок 4.16 – Кривая распределения частиц диатомита, измельченного в сушильном автомате-измельчителе 20А Atritor ($t_{\text{сушки}} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$):

- 1 – кривая распределения суммарная (интегральная кривая) $Q=f(x)$,
 2 – кривая плотности распределения (дифференциальная кривая) $Q=R/\phi(x)$

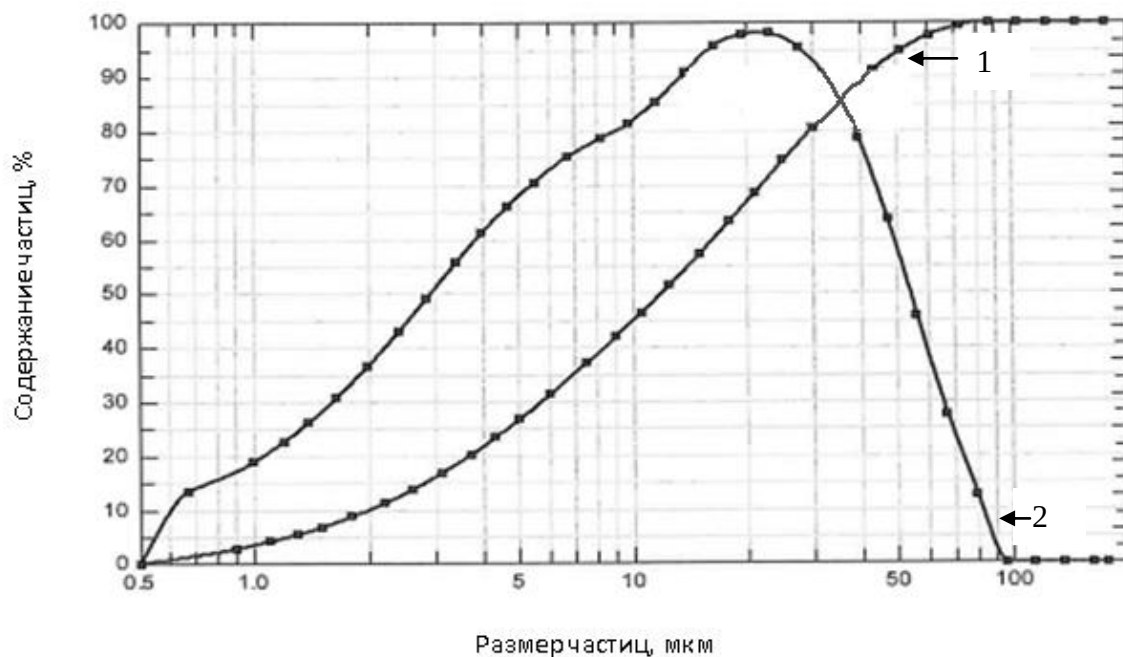


Рисунок 4.17 – Кривая распределения частиц диатомита, измельченного в сепарационной мельнице LGM:

1 – кривая распределения суммарная (интегральная кривая) $Q=f(x)$,
 2 – кривая плотности распределения (дифференциальная кривая) $Q=R/\phi(x)$

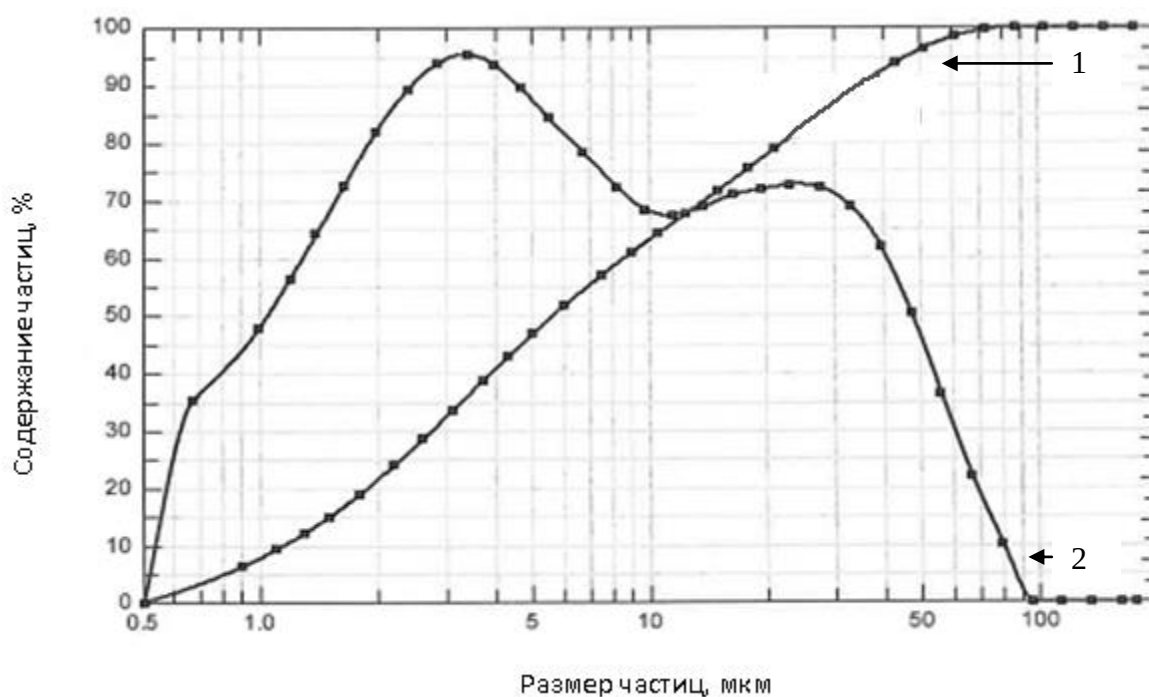


Рисунок 4.18 – Кривая распределения частиц диатомита, измельченного в роликовой мельнице AWM:

1 – кривая распределения суммарная (интегральная кривая) $Q=f(x)$,
 2 – кривая плотности распределения (дифференциальная кривая) $Q=R/\phi(x)$

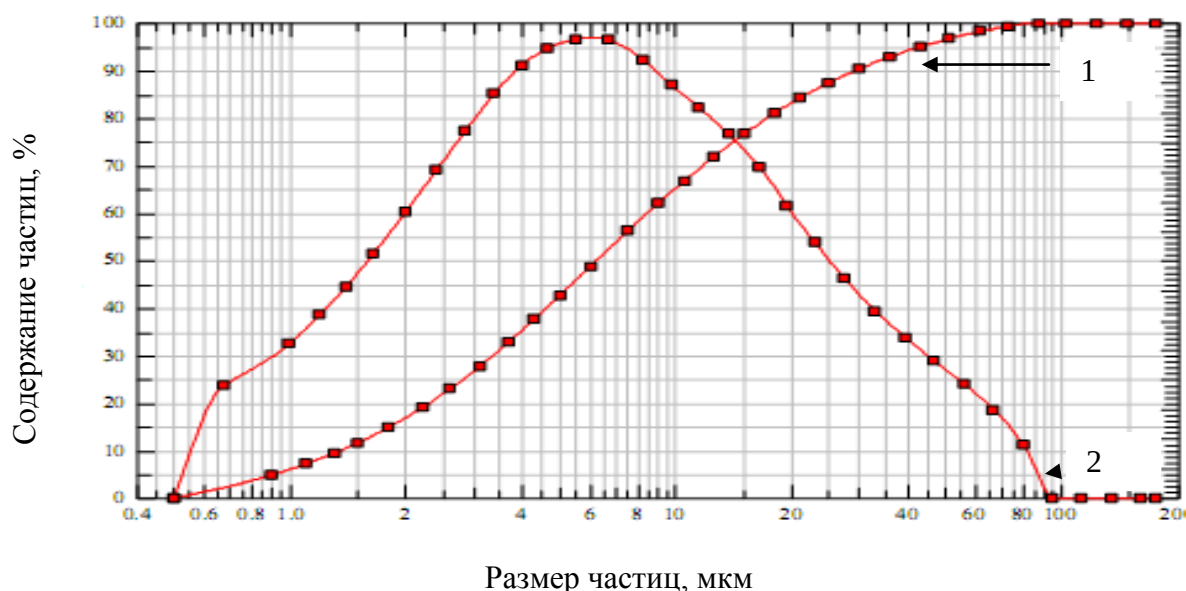


Рисунок 4.19 – Кривая распределения частиц диатомита, измельченного в ударной мельнице UPZ:

1 – кривая распределения суммарная (интегральная кривая) $Q=f(x)$,
2 – кривая плотности распределения (дифференциальная кривая) $Q=R/\phi(x)$

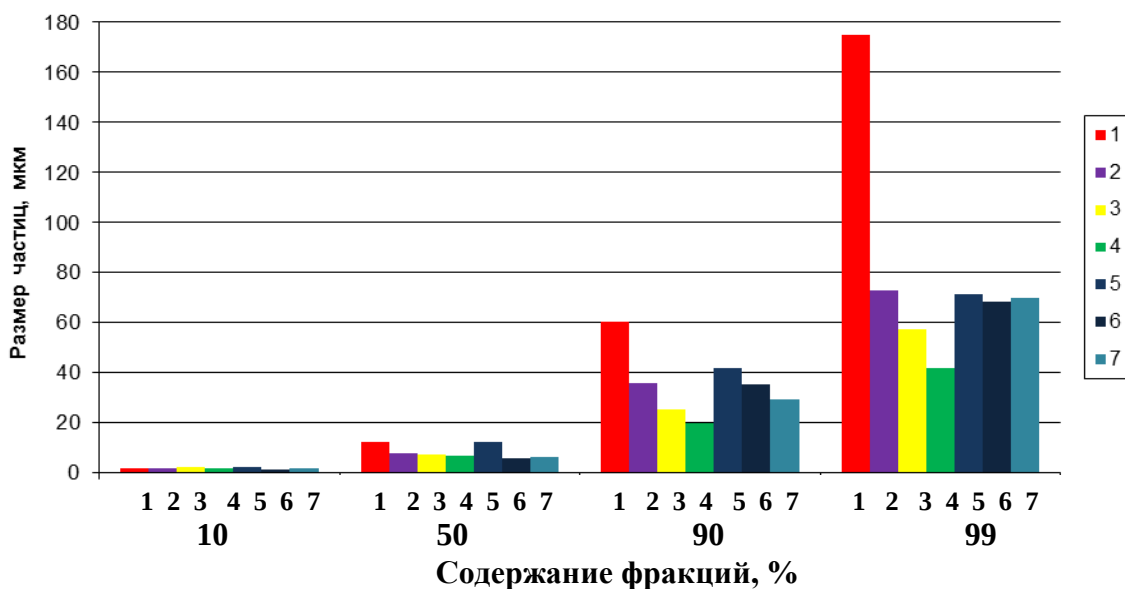


Рисунок 4.20 – Гистограмма распределение частиц диатомита в зависимости от вида измельчающего оборудования: 1 – молотковая мельница тангенциальная, 2 – шаровая мельница, 3 – сушильный автомат-измельчитель 20A Atritor ($t_{\text{суш}} = 400^\circ\text{C}$), 4 – сушильный автомат-измельчитель 20A Atritor ($t_{\text{суш}} = 550^\circ\text{C}$), 5 – сепарационная мельница LGM, 6 – роликовая мельница AWM, 7 – ударная мельница UPZ

Так, например, при практически одинаковой удельной поверхности продукта измельчения, можно получить разную дисперсность частиц, что говорит о том, что частицы, получаемые в результате механического и

температурного воздействия на материал, возможно, имеют различную форму.

Для анализа формы получаемых частиц в результате помола диатомита на данных агрегатах использовался электронный микроскоп. Электронные снимки частиц диатомита, представлены на рисунках 4.21-4.27.

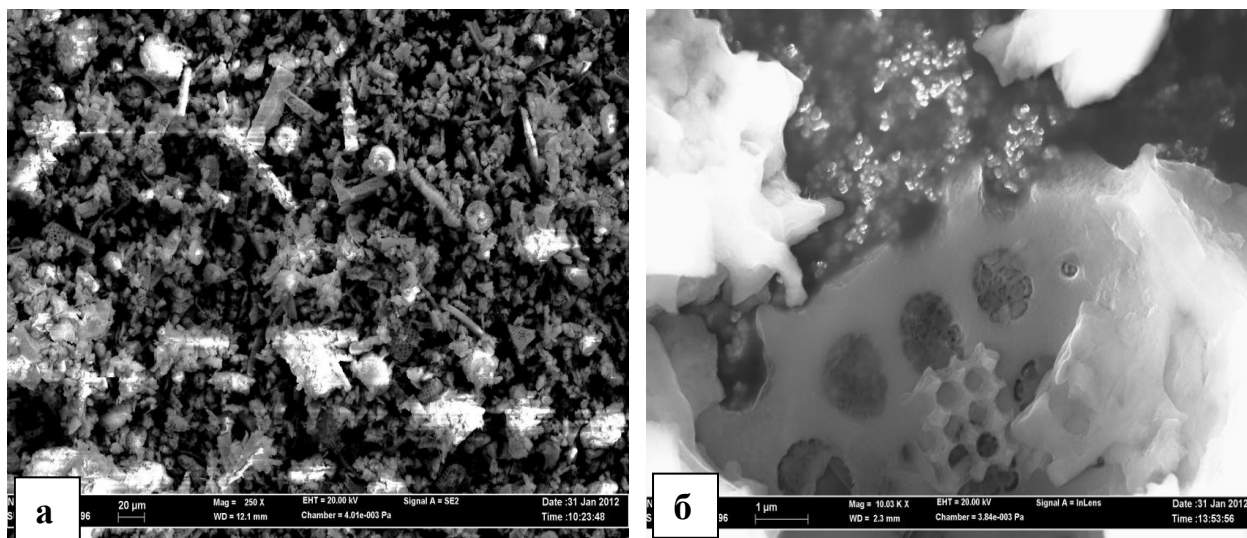


Рисунок 4.21– Электронные снимки диатомита, высушенного и измельченного в молотковой мельнице тангенциальной: а – увеличение x250, б – увеличение x10000

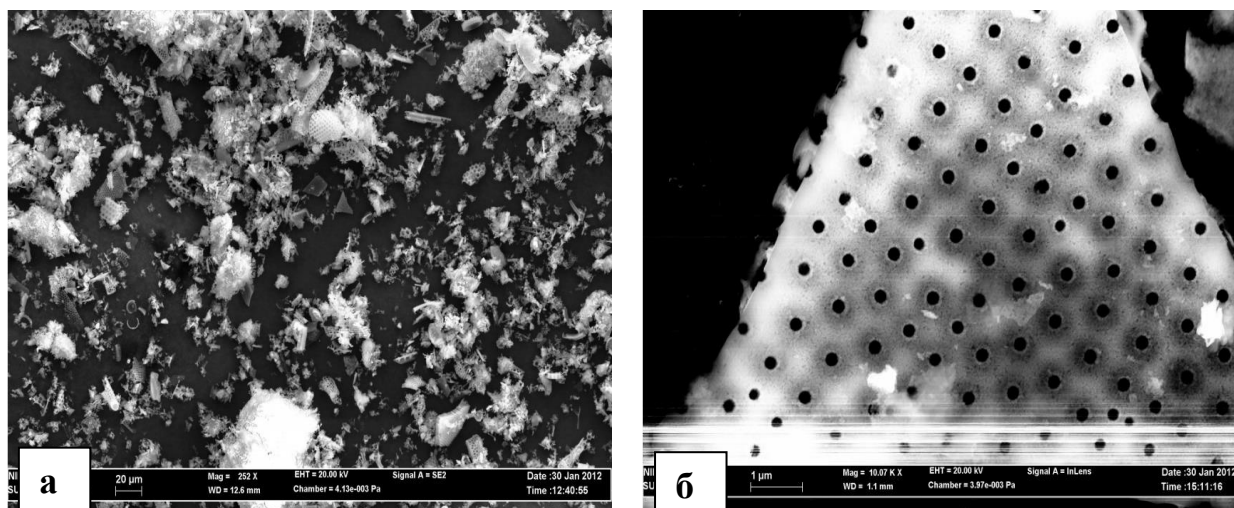


Рисунок 4.22 – Электронные снимки диатомита, измельченного в шаровой мельнице: а – увеличение x250, б – увеличение x10000

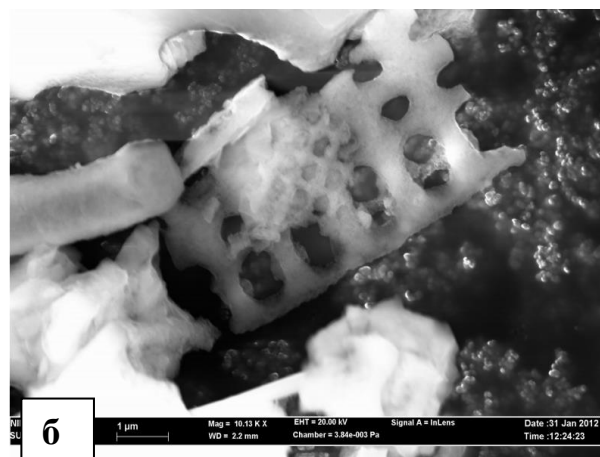
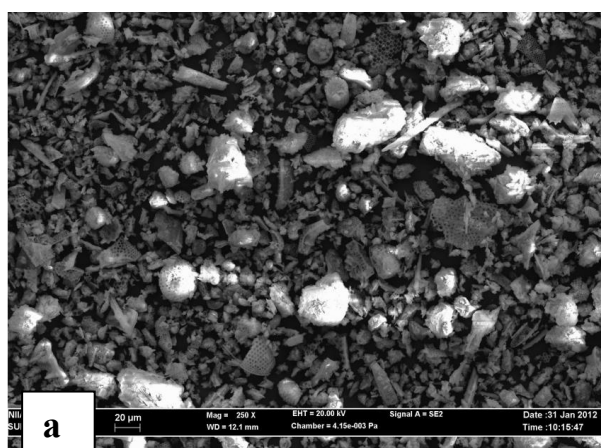


Рисунок 4.23 – Электронные снимки диатомита, высушенного и измельченного в сушильном автомате-измельчителе 20A Atritor (t сушки = 400°C): а – увеличение $\times 250$, б – увеличение $\times 10000$

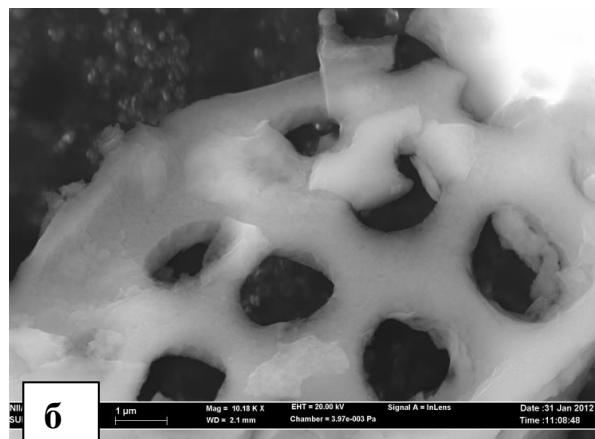
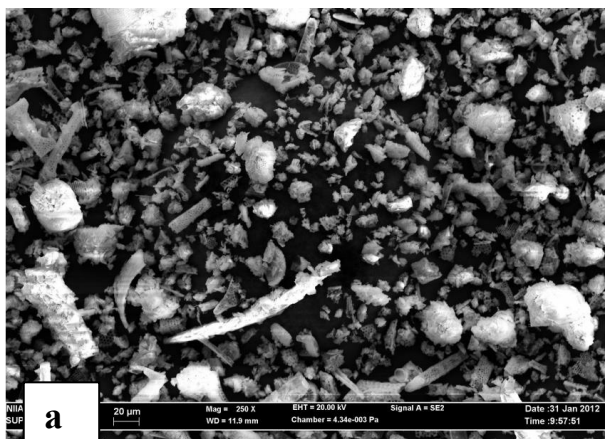


Рисунок 4.24 – Электронные снимки диатомита, высушенного и измельченного в сушильном автомате-измельчителе 20A Atritor (t сушки = 550°C): а – увеличение $\times 250$, б – увеличение $\times 10000$

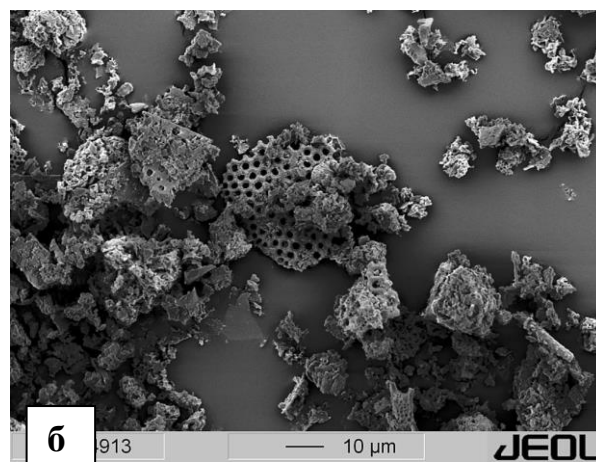
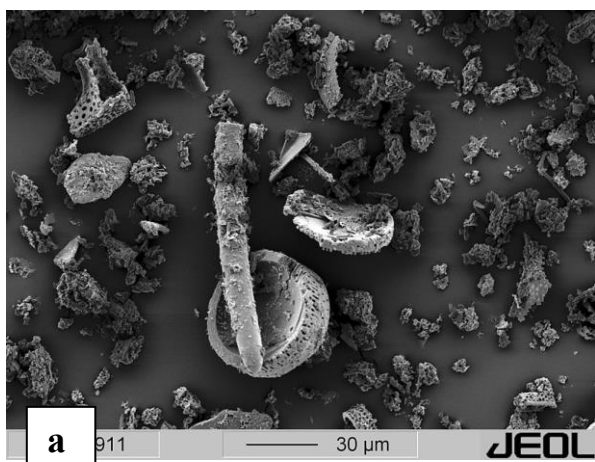


Рисунок 4.25 – Электронные снимки диатомита, высушенного и измельченного в сепарационной мельнице LGM: а - увеличение $\times 350$, б - увеличение $\times 1000$

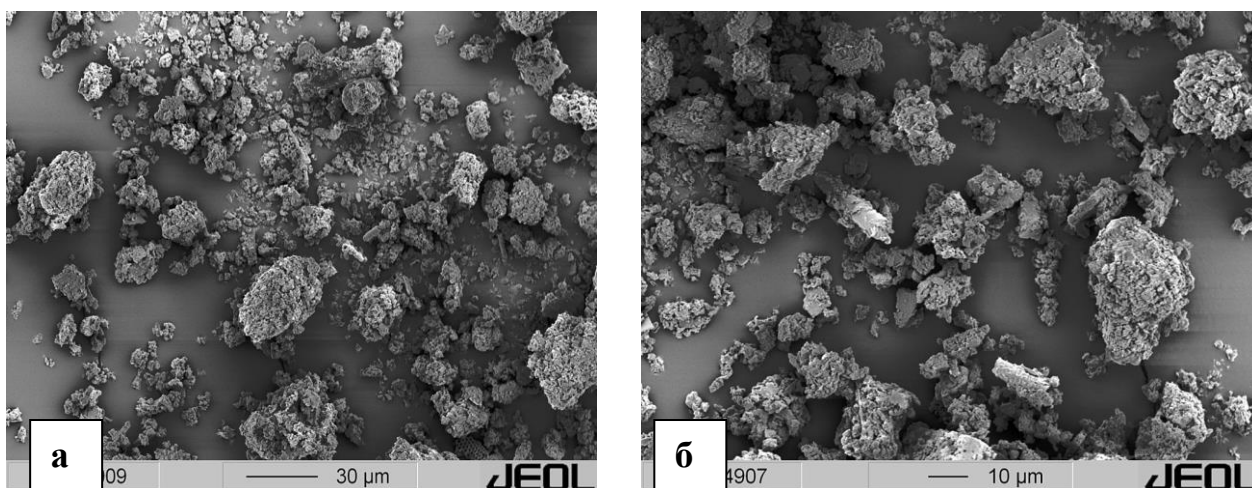


Рисунок 4.26 – Электронные снимки диатомита, высушенного и измельченного в роликовой мельнице AWM: а - увеличение x350, б - увеличение x1000

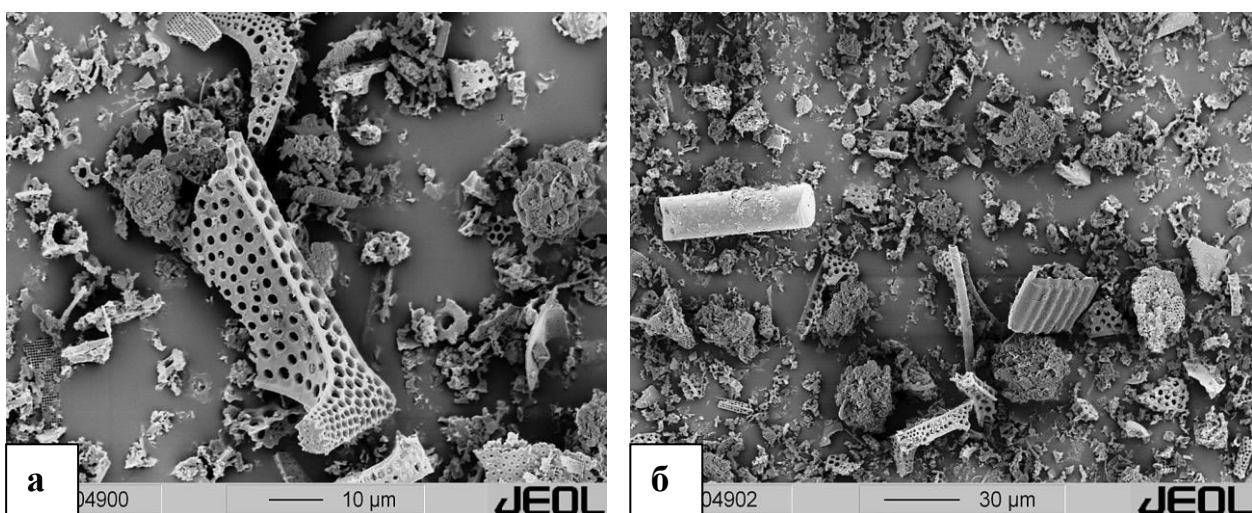


Рисунок 4.27 – Электронные снимки диатомита, высушенного и измельченного в ударной мельнице UPZ: а - увеличение x350, б - увеличение x1000

Установлено (таблица 4.3), что наибольшую дисперсность имеет материал, полученный в агрегате 20A Atritor (d_{99} - 41–57 мкм в зависимости от условий диспергирования), а наименьшая – в молотковой мельнице тангенциальной ММТ ($d_{99} > 100$ мкм).

Форма частиц измельченного диатомита в агрегатах 20A Atritor (рисунки 4.23-4.24), молотковой мельнице тангенциальной (рисунок 4.22) получается обломочной, а в шаровой мельнице (рисунок 3.34), в сепарационной мельнице LGM (рисунок 3.37), ударной мельнице UPZ (рисунок 3.39) и роликовой AWM (рисунок 3.38) присутствуют частицы округлой формы. Причем в агрегатах

LGM и AWM округлые частицы не сохраняют свою пористость, что говорит о разрушающем структуру диатомита температурном воздействии, совмещенном с помолом в этих аппаратах.

Частицы диатомита, измельченного в сушильно-измельчительном комплексе 20A Atritor, имеют четкую ровную структуру преимущественно обломочной формы, сохраняющие свою дисперсную структуру, что позволяет говорить о мягком температурном и механическом воздействии на кремнеземсодержащий сырьевой материал. В молотковой мельнице тангенциальной (ММТ) пористость диатомита начинает зарастать, предположительно продуктами глинистых или кристаллизации.

Таким образом, форма частиц продуктов измельчения диатомита влияет на величину их удельной поверхности, а именно при практически одинаковой дисперсности, полученной в ударной мельнице UPZ и сушильном автомате-измельчителе 20A Atritor (d_{50} равный 6,5 и 6,3 мкм соответственно), удельная поверхность измельченного в этих агрегатах диатомита различается почти в два раза (1,2 и 2,6 м²/г).

4.3 Процессы сушки и вспенивания композиционных шихт

Свойства любого силикатного продукта определяются химическим и фазовым составами исходных компонентов и шихт, их структурой, а также технологией изготовления.

Поэтому основными факторами, определяющими качество готового пеностеклокристаллического материала, являются:

- а) химический и фазовый состав исходных компонентов шихты (рассмотрено в главах 2 и 3);
- б) химический и фазовый состав сырцового гранулята (рассмотрено в главе 3);
- в) режимы предварительной термообработки сырцового гранулята;
- г) режимы обработки (вспенивания) высушенного гранулята.

Подбор оптимального режима термообработки гранулированной шихты необходимо осуществлять с учетом поведения гранул в процессе нагревания. Быстрый рост количества жидкой фазы может привести к слипанию гранул между собой в тепловом оборудовании с образованием так называемых сваров.

Поскольку в процессе формирования гранул в интенсивном смесителе-грануляторе происходит существенный разогрев шихты за счет протекания экзотермической реакции растворения едкого натра в воде, приводящей к повышению температуры до 72-74 °С, гранулы после смесителя необходимо охладить. Однако для осуществления качественного формирования щелочедиатомитовых шихт, обеспечивающего получение прочной гранулы, необходимо создание условий для образования силиката натрия непосредственно в процессе получения гранул, что определяет необходимость установления безопасного температурно-временного интервала их охлаждения для сохранения их необходимой конечной плотности и прочности.

В работе охлаждение сформованных гранул осуществляли двумя способами:

а) в условиях промышленного помещения обдувом вентилятором при температуре воздуха 20-30 °С до конечной температуры гранул менее 30 °С в течение 30 мин;

б) в климатической камере при температуре 0 °С до конечной температуры гранул менее 30 °С в течение 15 мин.

Последующие сушка и вспенивание гранул позволили сделать вывод, что скорость охлаждения сформованной гранулы практически не влияет на свойства готового продукта (стеклокристаллического материала).

Помимо установления влияния скорости охлаждения сформованных гранул проводилась оценка влияния операции вылеживания сформованных гранул (в течение 1 часа и более) с целью равномерного распределения влаги по всему объему гранулы на эксплуатационные свойства готового продукта (таблица 4.4, рисунок 4.28).

Время вылеживания, ч	Фракционный состав	Наименование характеристик											
		ДЩ			ДЩА _{1,0}			ДЩЖ			ДЩГ _{2,2}		
		<i>t вспенивания 800 °С</i>			<i>t вспенивания 850 °С</i>			<i>t вспенивания 800 °С</i>					
		γ , кг/м³	$\sigma_{сж}$, МПа	λ , Вт/м·К	γ , кг/м³	$\sigma_{сж}$, МПа	λ , Вт/м·К	γ , кг/м³	$\sigma_{сж}$, МПа	λ , Вт/м·К	γ , кг/м³	$\sigma_{сж}$, МПа	λ , Вт/м·К
Без вылеживания	4,0-8,0	250	1,3	0,079	245	1,2	0,081	261	1,4	0,080	168	1,2	0,074
	2,0-4,0	296	2,0	0,089	296	2,0	0,091	306	2,1	0,089	189	1,4	0,075
	1,0-2,0	377	2,8	0,099	351	-	0,098	371	2,9	0,101	226	-	0,077
1	4,0-8,0	250	1,3	0,079	244	1,2	0,081						
	2,0-4,0	301	2,0	0,090	300	2,0	0,091						
	1,0-2,0	380	2,9	0,101	349	-	0,097						
2	4,0-8,0	245	1,2	0,078	233	1,2	0,080	259	1,3	0,077	191	1,2	0,077
	2,0-4,0	286	1,9	0,086	280	1,7	0,087	298	1,9	0,086	214	1,4	0,080
	1,0-2,0	354	2,6	0,094	329	-	0,095	366	2,7	0,093	249	-	0,082
4	4,0-8,0	243	1,2	0,077	235	1,1	0,082						
	2,0-4,0	285	1,8	0,087	277	1,6	0,088						
	1,0-2,0	361	2,6	0,096	350	-	0,095						
12	4,0-8,0	239	1,2	0,076				256	1,1	0,077			
	2,0-4,0	257	1,6	0,078				296	1,6	0,086			
	1,0-2,0	329	2,4	0,092				362	2,4	0,092			
24	4,0-8,0	242	1,2	0,077									
	2,0-4,0	289	1,6	0,086									
	1,0-2,0	350	2,6	0,094									

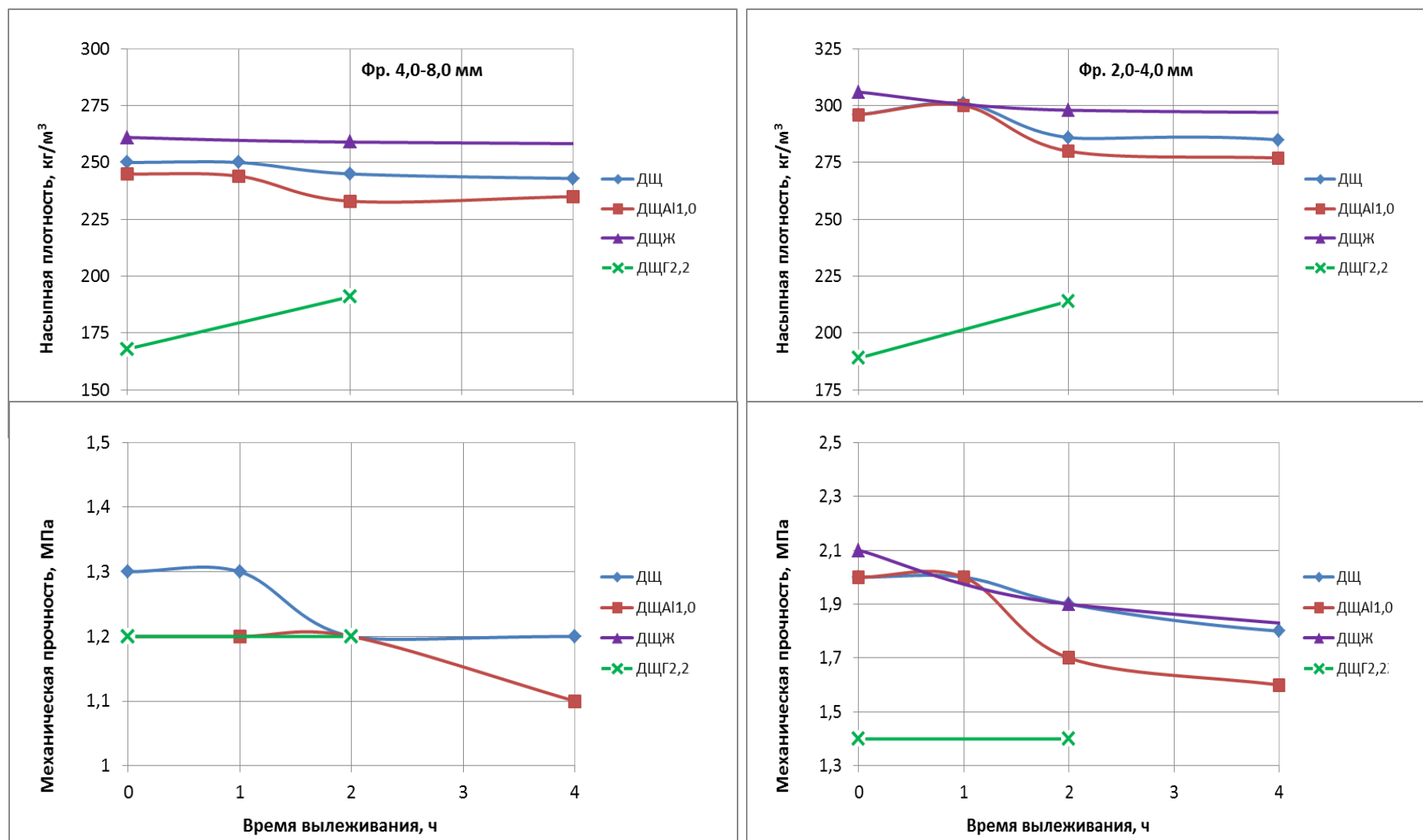


Рисунок 4.28 – Влияние времени вылеживания сформованных гранул на изменение физико-механических свойств вспененного гранулированного стеклокристаллического материала фракций 4,0-8,0 мм и 2,0-4,0 мм

Полученные данные свидетельствуют о нецелесообразности введения данной операции в разрабатываемую технологическую схему ввиду незначительных изменений свойств готового продукта.

С технологической точки зрения помимо коэффициента вспенивания материала (величина, определяемая отношением объема вспененного вещества к объему исходного вещества) важным является также его состояние после затворения щелочью (твердое или жидкое, способное к быстрому самоотвердеванию или нет), поскольку получение легких гранул после сушки предполагает их термическую обработку, а выбор условий сушки и конкретного теплового агрегата напрямую зависит от указанных условий. Средний коэффициент вспенивания разработанного пеностеклокристаллического материала составляет 3,5-4,0.

При этом возможны различные технические решения:

1. Если после взаимодействия аморфного кремнезема со щелочью получается текучая суспензия, то сушку можно проводить в распылительной сушилке.
2. Если материал представляет собой твердую крупку, то возможна сушка в печах кипящего слоя или вращающемся сушильном барабане.

Поэтому материал после взаимодействия со щелочью должен самостоятельно твердеть за достаточно короткий промежуток времени.

Сушка высоковязких суспензий связана с большими технологическими трудностями, поскольку эффективно протекает только в тонком слое, что неминуемо ведет к повышению себестоимости конечного продукта.

Введение в разрабатываемую технологию высокопористого стеклокристаллического гранулята операции сушки свежесформованных гранул позволяет увеличить прочность гранул за счет протекания процессов их обезвоживания вследствие удаления кристаллогидратов щелочного натрия, образующегося в процессе гранулирования, и воды, входящей в состав шихты, а также кристаллизации безводного силиката натрия.

Термообработку материала в виде гранул, сформованных в

высокоинтенсивном смесителе-грануляторе, осуществляли при различных температурах во вращающемся сушильном барабане, а также в виде суспензии в башенном распылительном сушеле, с последующим формованием гранул в тарельчатом грануляторе. Затем гранулят, высушенный до остаточной влажности не более 1,5 %, вспенивали при температуре не выше 850 °С.

Результаты опытов по определению необходимой температуры сушки разработанных шихт приведены в таблице 4.5.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что предельная температура сушки гранулированного полуфабриката в сушильном барабане ограничивается 170 °С, поскольку дальнейшее ее повышение ведет к резкому изменению свойств конечного продукта, что вероятно, связано с начинающимися процессами газовыделения порообразователя из «тела» гранулы. Исключение составляют углеродсодержащие газообразователи (технический углерод, глицерин), которые позволяют поднимать температуру сушки до 200 °С, поскольку глицерин разлагается при 243 °С, а технический углерод отличается сравнительно высокой термостабильностью вплоть до 800°С (потери массы не более 1,6 мас.%).

Сушка полученной суспензии в БРС и последующее вспенивание гранул на ее основе не позволили получить прочный продукт, что, скорее всего, связано с особенностями процесса формирования гранулы методом распыления и сушки во взвешенном состоянии водных дисперсий исследуемых композиций, приводящим к получению пористой гранулы.

Таблица 4.5 – Влияние режима и вида термообработки сформованных гранул на изменение физико-механических свойств готового продукта

Т сушки, °С	Фракционный состав, мм	Наименование характеристик														
		Температура вспенивания 800 °С												Температура вспенивания 850 °С		
		γ, кг/м³	σ _{сж} , МПа	λ, Вт/м·К	γ, кг/м³	σ _{сж} , МПа	λ, Вт/м·К	γ, кг/м³	σ _{сж} , МПа	λ, Вт/м·К	γ, кг/м³	σ _{сж} , МПа	λ, Вт/м·К	γ, кг/м³	σ _{сж} , МПа	λ, Вт/м·К
Шифр шихты																
сушка во вращающемся сушильном барабане																
		ДЩ			ДЩЖ			ДЩС			ДЩГ _{2,2}			ДЩА _{1,0}		
125	2,0-4,0	-			298	2,0	0,092	292	1,8	0,090	200	1,4	0,071	295	1,8	0,090
	1,0-2,0				355	2,8	0,101	355	2,2	0,093	254	1,8	0,079	311	2,0	0,093
	0,5-1,0				387	-	0,109	431	-	0,109	308	-	0,082	361	-	0,103
170	2,0-4,0	-	-	-	298	2,1	0,089	274	1,6	0,089	179	1,3	0,077	234	1,6	0,082
	1,0-2,0	296	2,0	0,089	340	2,9	0,101	336	2,0	0,091	270	1,9	0,081	295	1,8	0,090
	0,5-1,0	377	2,8	0,099	391	-	0,110	412	-	0,107	296	-	0,086	341	-	0,096
200	2,0-4,0	-	-	-	355	2,9	0,101	281	1,7	0,089	191	1,4	0,078	249	1,5	0,086
	1,0-2,0	302	2,1	0,089	405	3,6	0,107	340	2,2	0,092	258	2,1	0,083	325	2,0	0,094
	0,5-1,0	385	2,8	0,101	461	-	0,115	419	-	0,108	298	-	0,085	386	-	0,104
230	2,0-4,0	-			-			-			208	1,4	0,076	281	1,8	0,089
	1,0-2,0										326	2,6	0,095	347	2,2	0,094
	0,5-1,0										398	-	0,101	371	-	0,104
250	2,0-4,0	287	1,6	0,086	-			-			-			294	2,0	0,090
	1,0-2,0	312	2,1	0,090										333	2,4	0,098
	0,5-1,0	401	3,0	0,106										393	-	0,105
350	2,0-4,0	288	1,9	0,087	-			-			-			-		
	1,0-2,0	313	2,2	0,091												
	0,5-1,0	456	3,5	0,110												
сушка в башенно-распылительной сушилке (температура теплоносителя на входе – 400 °С, на выходе – 110 ÷ 112 °С)																
170	2,0-4,0	240	0,5	0,084				-			-			-		
	1,0-2,0	270	0,7	0,085												
	0,5-1,0	290	0,9	0,091												

Вспенивание гранулированного пеностекла осуществлялось во вращающейся печи вспенивания барабанного типа. При этом печь оснащена тремя регулируемыми зонами температур.

В процессе отработки температурных режимов ведения процесса были предложены три схемы вспенивания продуктов:

1. Загрузка материала непосредственно в зону максимальных температур в печи;
2. Смещение зоны максимальных температур в среднюю зону печи;
3. Смещение зоны максимальных температур в последнюю зону печи.

Анализ полученных результатов (таблица 4.6, рисунок 4.29) показывает, что смещение зоны максимальных температур в последнюю зону печи сказывается на ухудшении свойств (увеличении плотности и теплопроводности) готового продукта, что связано с плавным нагревом гранулы-полуфабриката и постепенным удалением газообразных продуктов через поры материала. При этом не образуется «плотнospеченная корочка» на поверхности гранулы, препятствующая выходу газов и способствующая увеличению объема в результате «раздувания» гранулы.

Таблица 4.6 – Физико-механические характеристики готового продукта, вспененного при различных условиях вспенивания

Шифр шихты	Фракционный состав, мм	Зона максимальных температур								
		Первая зона			Средняя зона			Третья зона		
		γ , кг/м ³	$\sigma_{сж}$, МПа	λ , Вт/м·К	γ , кг/м ³	$\sigma_{сж}$, МПа	λ , Вт/м·К	γ , кг/м ³	$\sigma_{сж}$, МПа	λ , Вт/м·К
ДЩ	4,0-8,0	250	1,3	0,079	255	1,5	0,082	279	1,6	0,084
	2,0-4,0	296	2,0	0,089	289	2,0	0,085	302	2,2	0,089
	1,0-2,0	377	2,8	0,099	337	2,4	0,092	367	2,6	0,101
ДЩЖ	4,0-8,0	222	1,1	0,080	225	1,1	0,080	244	1,2	0,081
	2,0-4,0	267	1,6	0,084	289	1,8	0,088	282	1,8	0,088
	1,0-2,0	334	2,2	0,095	345	2,2	0,094	340	2,2	0,094
ДЩА _{1,0}	4,0-8,0	178	1,0	0,075	186	1,0	0,076	206	1,2	0,080
	2,0-4,0	209	1,2	0,080	227	1,3	0,082	243	1,4	0,085
	1,0-2,0	271	1,6	0,084	289	1,6	0,089	307	1,6	0,089

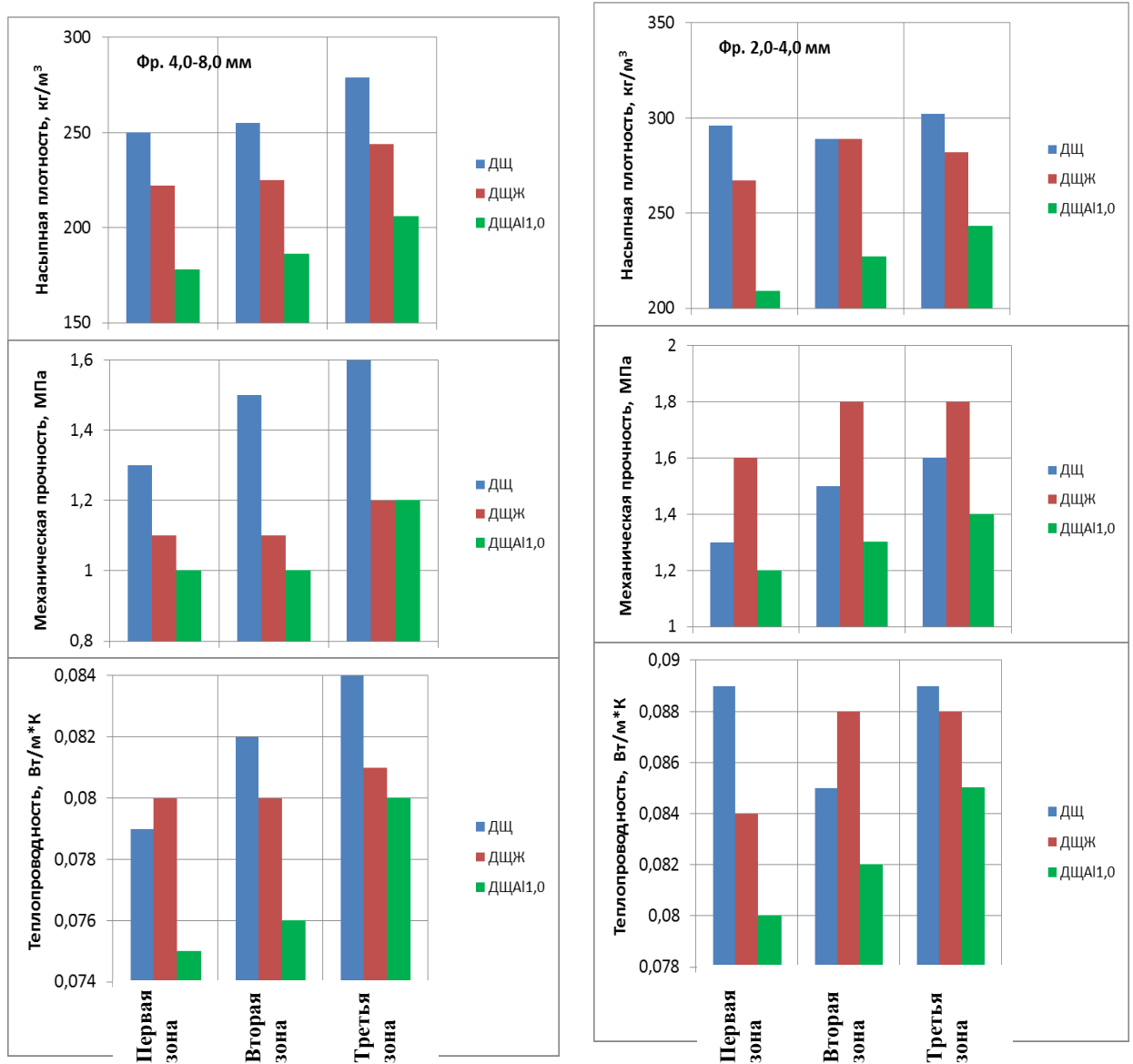


Рисунок 4.29 - Физико-механические характеристики готового вспененного продукта, полученного при различных условиях вспенивания

Смещение максимальной температуры в среднюю зону вращающейся печи не сильно изменяет показатели плотности и теплопроводности вспененной гранулы, однако значительно сказывается на ее механической прочности, которая растет предположительно в результате увеличения содержания в ней кристаллической фазы, упрочняющей пеностеклокристаллический материал. Кроме того, замечено, что в этом случае (т.е. при переносе зоны максимальных температуры в среднюю зону печи) при использовании безуглеродистого вспенивателя (жидкого стекла, алюминиевой пудры) гранулы получаются

светло-серого или кремово-белого цвета без черной сердцевины внутри гранулы, что связано с полнотой протекания процессов окисления газообразователя и синтеза силикатов.

Свойства стеклянной матрицы пеностекла существенно зависят от тепловой истории материала и влияния на нее примесей газообразователя. От соотношения шихта/газообразователь будут зависеть конечные физико-механические свойства вспененного стекла, размер и характер распределение пор по размерам, что играет основополагающую роль в организации рациональной структуры готового продукта.

Влияние вида и количества вводимого газообразователя представлено в таблицах 4.7-4.8, что позволяет оценить качественные характеристики готового продукта при температуре вспенивания 850 °С [94, 96, 98, 123].

Таблица 4.7 – Физико-механические свойства вспененного гранулированного стеклокристаллического материала из шихты с добавкой алюминиевой пудры (ДЦАI)

№ п/п	Шифр шихты	Фракционный состав, мм	Характеристики продукта		
			γ , кг/м ³	$\sigma_{сж}$, МПа	λ , Вт/м·К
1	ДЦАI _{1,0}	4,0-8,0	186	1,0	0,076
		2,0-4,0	227	1,3	0,082
		1,0-2,0	289	1,6	0,089
2	ДЦАI _{0,7}	4,0-8,0	180	0,8	0,075
		2,0-4,0	240	1,3	0,079
		1,0-2,0	286	1,6	0,084
3	ДЦАI _{0,5}	4,0-8,0	194	0,5	0,078
		2,0-4,0	251	0,9	0,085
		1,0-2,0	296	1,3	0,088

Установлено, что оптимальное количество алюминиевой пудры в качестве газообразователя является 0,7 %, поскольку и плотность и теплопроводность уменьшаются на 3,0-4,0 %, а механическая прочность сохраняется (рисунок 4.30).

Таблица 4.8 – Физико-механические свойства вспененного гранулированного стеклокристаллического материала из шихты с добавками глицерина (ДЩГ) и смеси глицерина с жидким стеклом (ДЩГЖ)

№ п/п	Шифр шихты	Фракционный состав, мм	Характеристики продукта	
			γ , кг/м ³	$\sigma_{сж}$, МПа
1	ДЩГ _{5,0} Ж _{0,3}	4,0-8,0	182	-
		2,0-4,0	202	1,2
		1,0-2,0	240	1,3
		0,5-1,0	261	-
2	ДЩГ _{4,4} Ж _{0,3}	4,0-8,0	180	-
		2,0-4,0	205	1,2
		1,0-2,0	243	1,4
		0,5-1,0	270	-
3	ДЩГ _{3,9} Ж _{0,3}	4,0-8,0	190	-
		2,0-4,0	210	1,3
		1,0-2,0	240	1,4
		0,5-1,0	280	-
4	ДЩГ _{3,3} Ж _{0,3}	4,0-8,0	191	-
		2,0-4,0	212	1,5
		1,0-2,0	241	1,5
		0,5-1,0	270	-
5	ДЩГ _{2,8} Ж _{0,3}	4,0-8,0	180	-
		2,0-4,0	209	1,4
		1,0-2,0	230	1,5
		0,5-1,0	270	-
6	ДЩГ _{2,2} Ж _{0,3}	4,0-8,0	186	-
		2,0-4,0	210	1,5
		1,0-2,0	230	1,6
		0,5-1,0	269	-
7	ДЩГ _{1,7} Ж _{0,3}	4,0-8,0	197	-
		2,0-4,0	220	1,5
		1,0-2,0	250	1,7
		0,5-1,0	280	-
8	ДЩГ _{1,1} Ж _{0,3}	4,0-8,0	198	-
		2,0-4,0	223	1,3
		1,0-2,0	262	1,7
		0,5-1,0	281	-
9	ДЩГ _{0,6} Ж _{0,3}	4,0-8,0	200	-
		2,0-4,0	230	1,4
		1,0-2,0	250	1,7
		0,5-1,0	288	-
10	ДЩГ _{2,2} Ж _{0,8}	4,0-8,0	194	1,2
		2,0-4,0	227	1,5
		1,0-2,0	247	1,9
		0,5-1,0	263	-
11	ДЩГ _{2,2}	4,0-8,0	180	-
		2,0-4,0	212	1,4
		1,0-2,0	244	1,6
		0,5-1,0	265	-

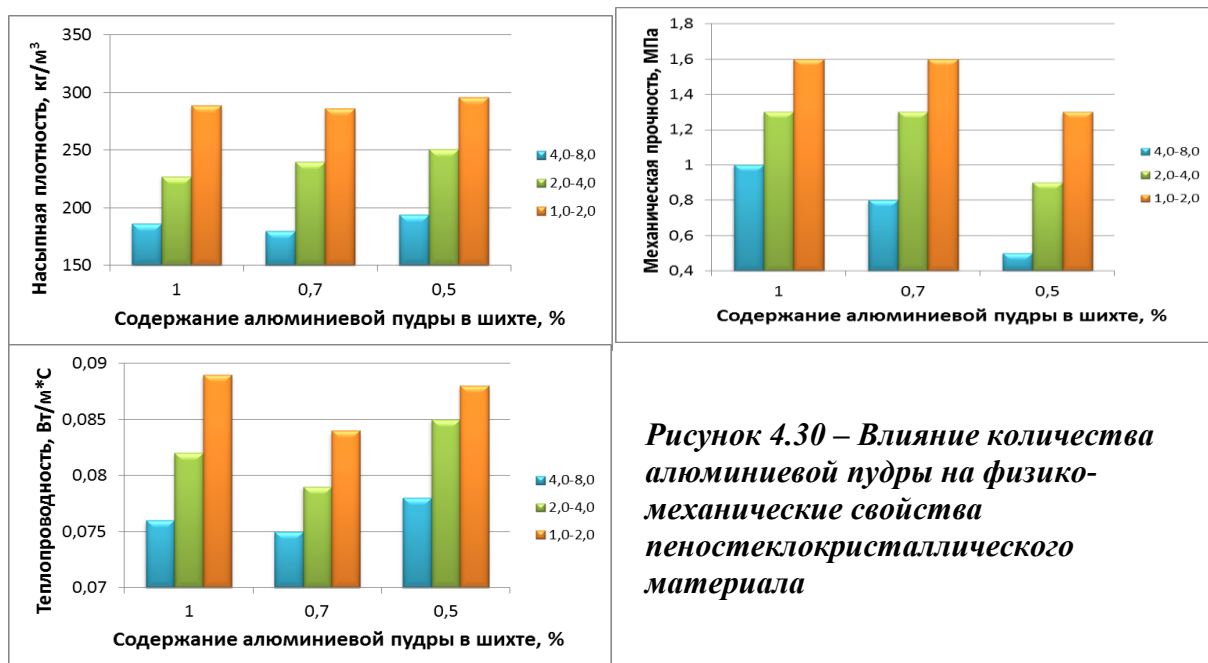


Рисунок 4.30 – Влияние количества алюминиевой пудры на физико-механические свойства пеностеклокристаллического материала

В случае использования в качестве газообразователя раствора жидкого стекла или смеси его с глицерином установлено, что введением добавок жидкого стекла можно регулировать прочность при относительном сохранении показателей плотности, при этом оптимальное содержание жидкого стекла ограничивается 0,3 мас.% (для фр. 1,0-2,0 мм – $\gamma = 230 \text{ кг/м}^3$, $\sigma_{сж} = 1,6 \text{ МПа}$, для фр. 2,0-4,0 мм – $\gamma = 210 \text{ кг/м}^3$, $\sigma_{сж} = 1,5 \text{ МПа}$), поскольку увеличение содержания добавки жидкого стекла сверх 0,3% утяжеляет готовый продукт на 1,0-6,0 % (рисунок 4.31).

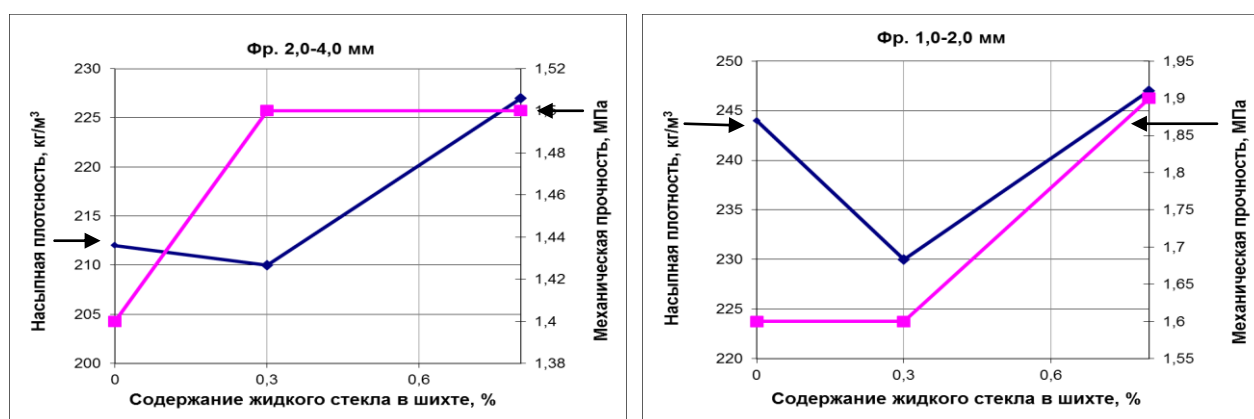


Рисунок 4.31 – Изменение физико-механических свойств гранулированного пеностеклокристаллического материала состава ДЩГ и ДЩГЖ

Для подтверждения преимущества использования твердого едкого натра в составе стекольных шихт проводилось опробование использования в качестве

щелочного компонента едкого натра, в предварительно растворенном виде. Температура раствора едкого натра, вводимого в смесь газообразователя (алюминиевая пудра) с диатомитом, изменялась в пределах 47 - 58 °С (таблица 4.9, рисунок 4.32).

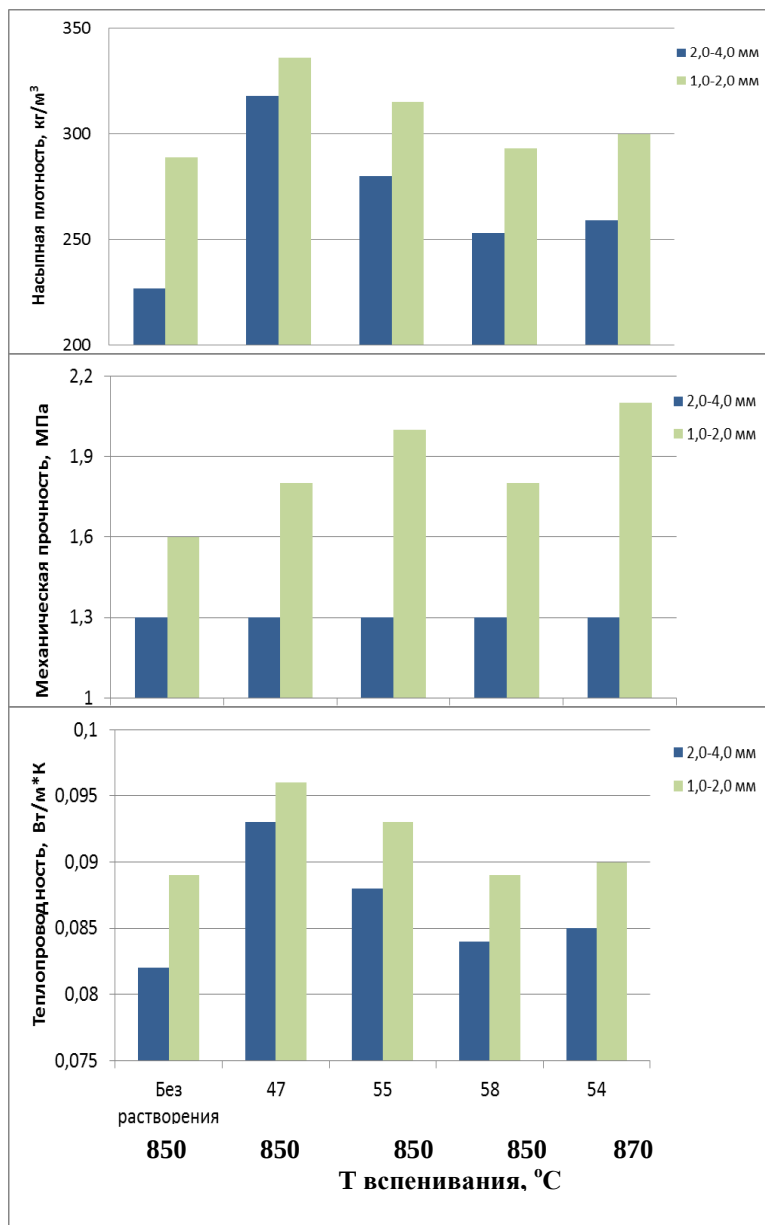


Рисунок 4.32 - Влияние температуры раствора щелочи на физико-механические свойства вспененного стеклокристаллического материала

предварительного растворения).

Сопоставительный анализ полученных результатов указывает на заметное ухудшение функциональных свойств (теплопроводности и насыпной плотности) гранулированного материала в случае введения щелочного компонента в растворенном виде: например, для фракции 1,0 - 2,0 мм насыпная плотность возрастает с 290 до 340 кг/м³, а теплопроводность с 0,089 до 0,096 Вт/м*К. Причем даже повышение температуры вспенивания вплоть до 870 °С не позволило обеспечить качественные показатели пеностеклокристаллического материала, достигаемые при использовании в смесях с диатомитом щелочного компонента в твердом виде (без

Таблица 4.9 – Влияние температуры раствора щелочи смеси на физико-механические свойства вспененного стеклокристаллического материала

t раствора щелочи, °C	Температура вспенивания, °C	Фракционный состав, мм	Характеристики продукта		
			γ, кг/м³	σ _{сж} , МПа	λ, Вт/м·К
щелочь в твердом виде					
Без предварительного растворения	850	4,0-8,0	186	1,0	0,076
		2,0-4,0	227	1,3	0,082
		1,0-2,0	289	1,6	0,089
раствор щелочи					
47	850	4,0-8,0	-	-	-
		2,0-4,0	318	1,3	0,093
		1,0-2,0	336	1,8	0,096
		0,5-1,0	337	-	0,096
55	850	4,0-8,0	240	-	0,083
		2,0-4,0	280	1,3	0,088
		1,0-2,0	315	2,0	0,093
		0,5-1,0	325	-	0,095
58	850	4,0-8,0	210	-	0,082
		2,0-4,0	253	1,3	0,084
		1,0-2,0	293	1,8	0,089
		0,5-1,0	321	-	0,092
54	870	4,0-8,0	210	-	0,082
		2,0-4,0	259	1,3	0,085
		1,0-2,0	300	2,1	0,090
		0,5-1,0	315	-	0,093

Варьирование температуры раствора едкого натра показывает, что чем выше температура вводимого щелочного раствора в смеси диатомита с газообразователем, тем выше качественные показатели готового продукта (таблица 4.9). Следовательно, в случае введения едкого натра в твердом виде в диатомитовую породу с последующим введением водных дисперсий газообразователей и гранулированием увлажненных шихт, т.е. при совмещении процессов растворения щелочи в воде и одновременным взаимодействием с кремнеземсодержащим компонентом в процессе формирования гранулы, достигаются оптимальные показатели стеклокристаллического материала за счет обеспечения полноты протекания реакции между компонентами с образованием гидрозолей силиката натрия.

Проведенная электронная микроскопия позволила судить о состоянии поверхности гранул, характеристике ее пористой структуры (характера распределение пор по размерам, толщины перегородки, размера пор и др.).

Увеличение в 40 раз выявило, что поверхность гранулята из исследуемых

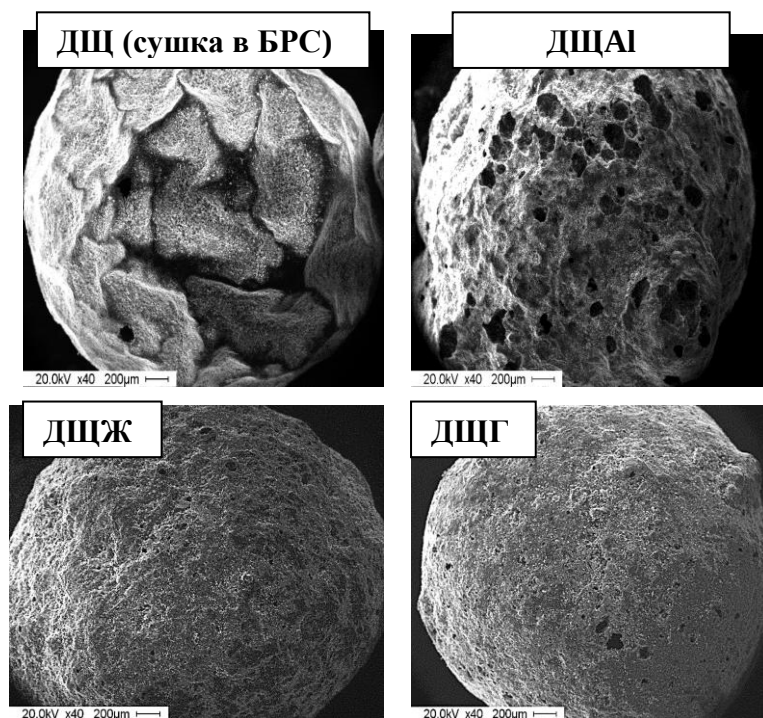


Рисунок 4.33 - Электронные микроснимки поверхности вспененного стеклокристаллического материала

наслаивающимися друг на друга (типа «капустного кочана»), что по всей

шихт существенно отличается в зависимости от состава шихт (рисунок 4.33).

Выявлено, что в случае получения гранулы распылительной сушкой в башенном распылительном сушиле жидкотекучей композиции диатомита со щелочью без использования газообразователя (ДЩ) ее структура сложена отдельными разобщенными листоватыми пластинками,

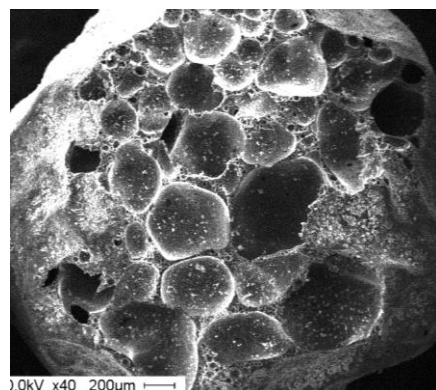
вероятности является основной причиной ее низкой прочности после термической обработки (вспенивания).

Поверхность гранулы на основе композиции диатомита со щелочью с добавкой алюминиевой пудры (ДЩА1) характеризуется открытой крупнопористой структурой со средним размером пор 100 – 200 мкм, в то время как гранулы с добавками жидкого стекла (ДЩЖ) и глицерина (ДЩГ) отличаются достаточно плотным (малопористым) состоянием поверхности.

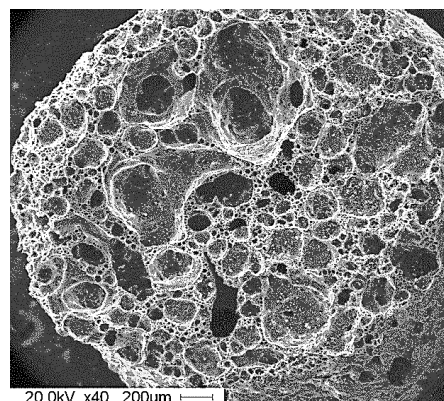
Анализ состояния скола гранулы (рисунок 4.34) при увеличении $\times 40$ свидетельствует о том, что более равномерная пористость материала достигается в случае использования шихты без газообразователя (ДЩ) сушкой в БРС, что связано с мокрым способом получения такой шихты и хорошим распределением частиц материала в объеме суспензии. Поры получаются сравнительно однородные, крупные размером около 400 мкм.

В общем случае при формовании гранул в смесителе интенсивного действия и использовании едкого натра в твердом виде равномерную пористость получить не удалось, поскольку во вспененном материале присутствуют поры разного размера - мелкие поры, крупные и глубокие, пронизывающие толщу материала. Однако, несмотря на такую пористость, прочность разрабатываемого материала получилась достаточно высокая (сопоставимая с мировыми аналогами) – до 3,0 МПа, а теплопроводность низкая - 0,068-0,087 Вт/м*К. При этом более мелкопористая структура получается при использовании в качестве газообразователя алюминиевой пудры. Края пор получаются ровные, форма круглая и многогранная, средний размер варьируется от 10 до 100 мкм, отдельно встречаются поры от 200 до 600 мкм.

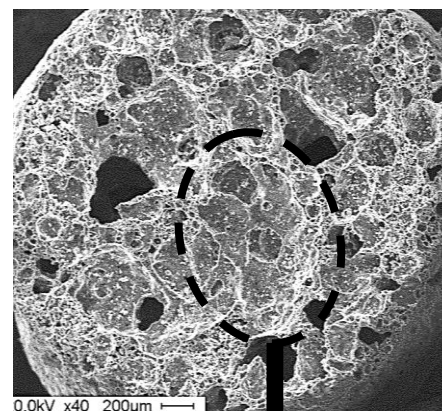
При использовании *жидкого стекла* в качестве газообразователя характер порообразования получается более сложный – внутри образовавшихся крупных пор формируются закрытые и открытые поры меньшего размера. Видно, что количество пор заметно меньше, что сказывается на физико-механических свойствах готового стеклокристаллического материала



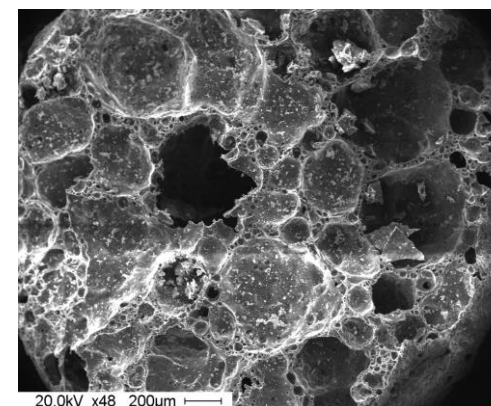
Шихта ДЩ (сушка в БРС)



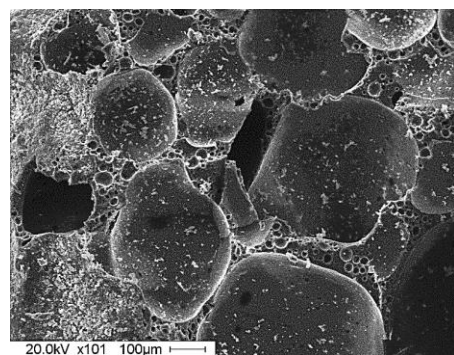
Шихта ДЩАІ



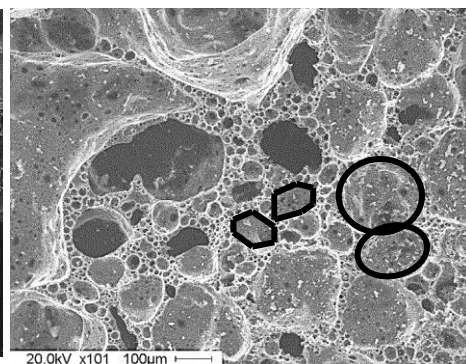
Шихта ДЩЖ



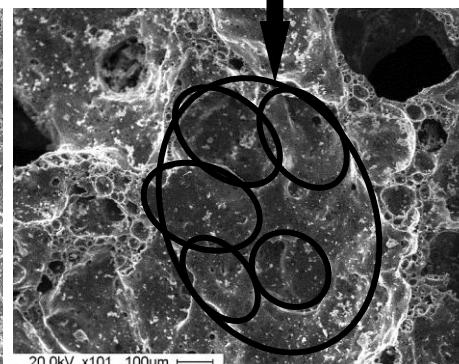
Шихта ДЩГ



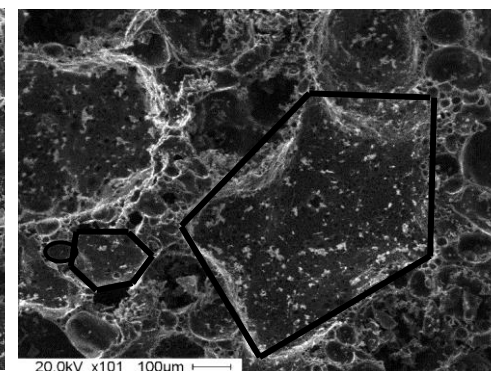
Шихта ДЩ (сушка в БРС)



Шихта ДЩАІ



Шихта ДЩЖ



Шихта ДЩГ

Рисунок 4.34 – Электронные микроснимки скола гранулы из исследуемых шихт при x40 и x100

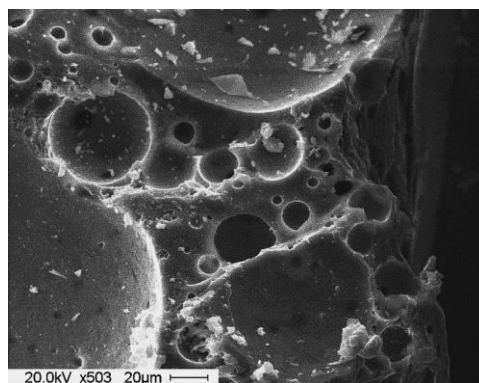
(таблица 4.5) - продукт, получаемый из шихты ДЩЖ намного тяжелее (насыпная плотность от 300 до 450 кг/м³) теплопроводность высокая (0,09-0,115 Вт/м*К). Форма пор овальная, размер варьируется от 50 до 800 мкм.

Использование *глицерина* в качестве газообразователя (ДЩГ) позволяет говорить преимущественно о многогранной форме пор в виде неправильного пяти- или шестиугольника. Края пор четко прослеживаются, поры закрытые, размер изменяется от 10 до 400 мкм.

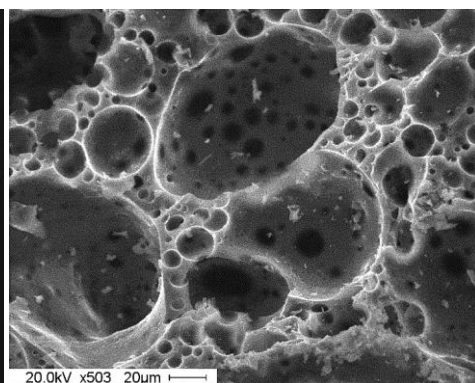
Исследование скола гранулы при увеличении $\times 500$ (рисунок 4.35) позволяет судить о строении межпоровой перегородки в гранулах из различных шихт. В частности, для гранул на основе шихты ДЩ (сушка в БРС) и шихты ДЩЖ ее размер составляет несколько микрон, тогда как для гранул из шихт ДЩГ и ДЩАІ она равна около 10 мкм. Однако при увеличении $\times 1000$ установлено, что между порами размером не более 10 мкм перегородка в шихте ДЩГ заметно толще, чем в ДЩАІ, что может служить объяснением различия в механических свойствах гранулированного пеностеклокристаллического материала. В частности, например, при плотности гранулята из шихты ДЩГ 250-260 кг/м³ прочность на сжатие составляет 2,1 МПа, тогда как у гранул из шихты состава ДЩАІ аналогичная прочность достигается только при плотности гранул 330-350 кг/м³ (таблица 4.10).

Таблица 4.10 – Зависимость свойств стеклокристаллического материала от структуры получаемого продукта

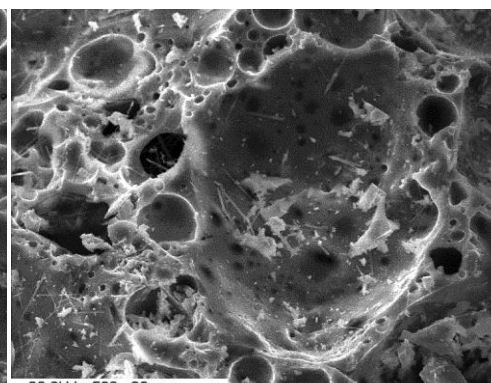
Шифр шихты	Пористость		Насыпная плотность, кг/м ³	Механическая прочность, МПа
	размер пор, мкм	толщина межпоровой перегородки, мкм		
ДЩ	400	1-2	250	0,9
ДЩАІ	10-200 отдельные до 600	~ 10	300-350	2,1
ДЩЖ	50-800	3-5	300-310	2,1
ДЩГ	10-400	~ 10	250-260	2,1



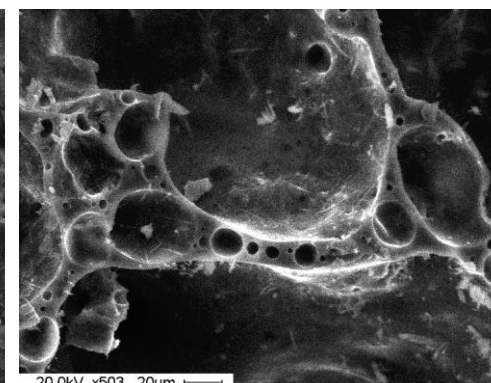
Шихты ДЩ (сушка в БРС)



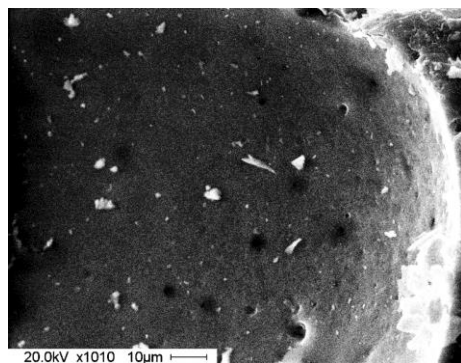
Шихта ДЩАІ



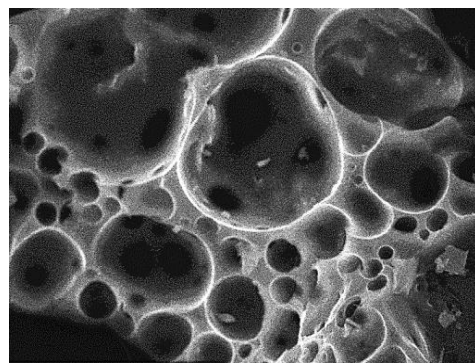
Шихта ДЩЖ



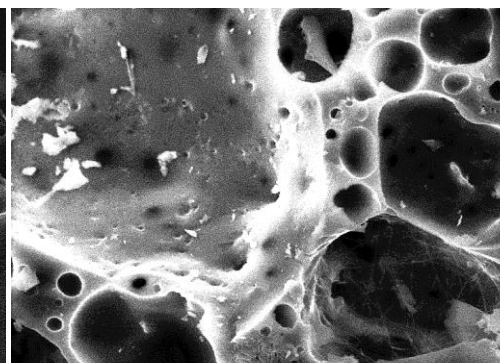
Шихта ДЩГ



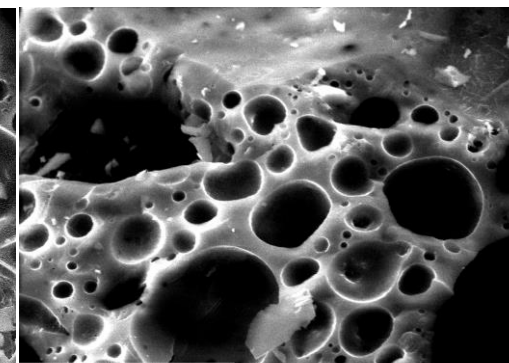
Шихта ДЩ (сушка в БРС)



Шихта ДЩАІ



Шихта ДЩЖ



Шихта ДЩГ

Рисунок 4.35 – Электронный микроснимки скола гранул при увеличении в 500 и в 1000 раз

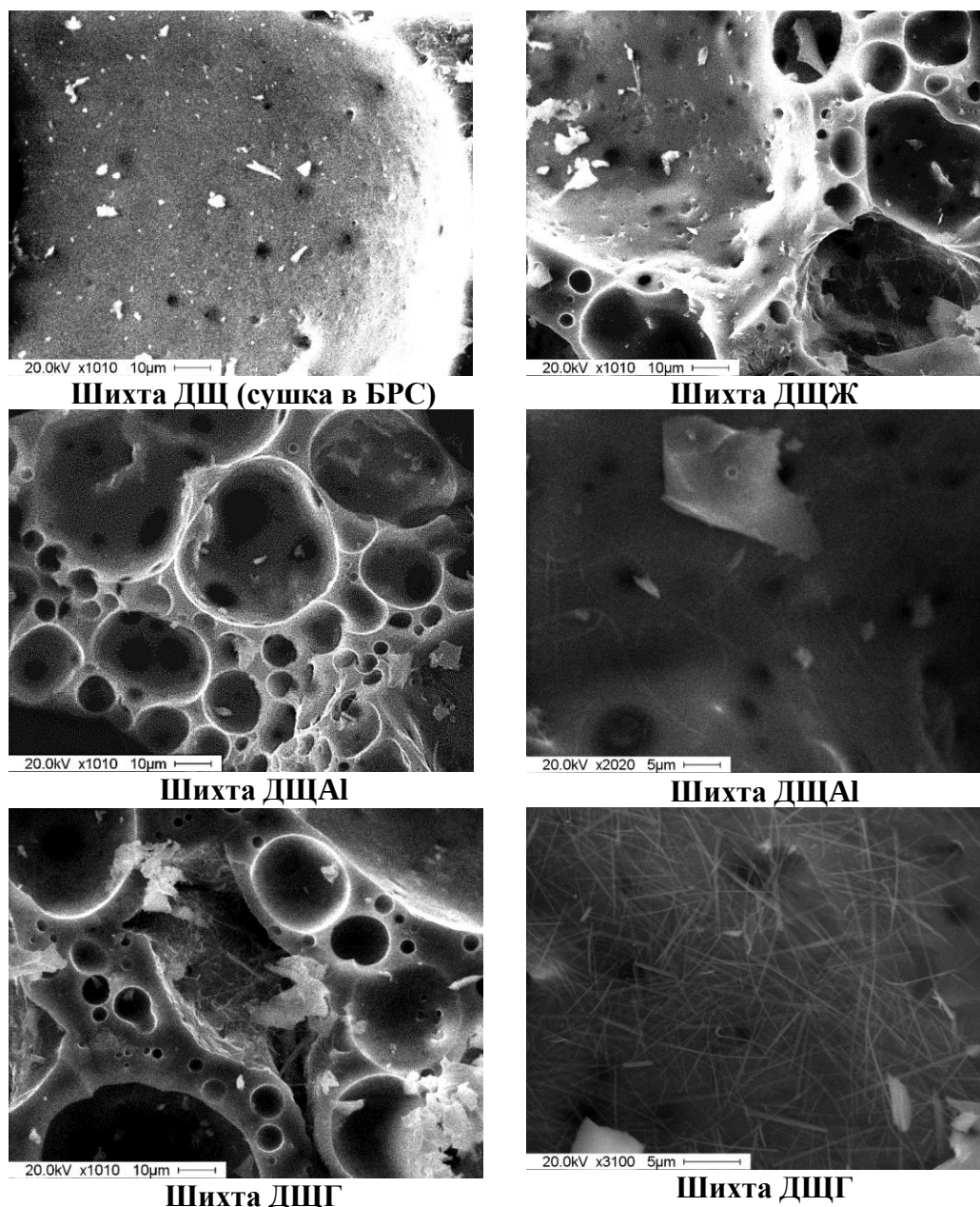


Рисунок 4.36 – Электронные микроснимки образовавшихся кристаллов в порах гранул

При увеличении в 1000 раз и более на электронных микроснимках прослеживается присутствие стеклообразных образований неизометрического габитуса длиной от 5 мкм до 15 мкм (рисунки 4.36 - 4.37), что может быть обусловлено микронеоднородностью состава железонатрийсиликатного расплава, образующегося при ускоренном (12 – 15 мин) низкотемпературном (800 – 850°C) вспенивании композиций «диатомит - гидроксид натрия».

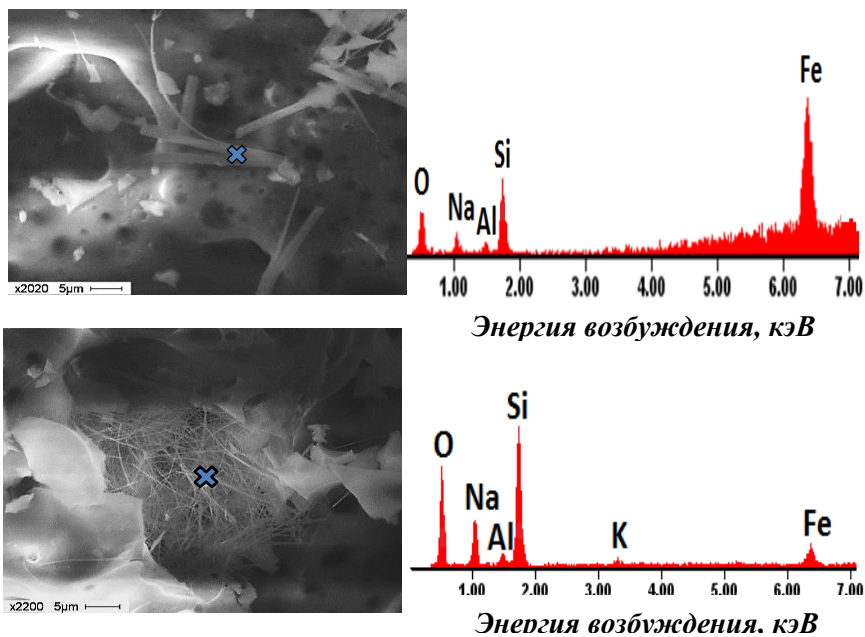


Рисунок 4.37 – Микроструктура и элементный состав волокнистых образований в ПСКМ

Таким образом, процесс получения гранулированной шихты с целью создания вспененного стеклокристаллического материала без использования вторичного стекольного боя или специально сваренного стекла

реально осуществим, причем щелочной компонент используется в твердом виде (в виде сухих гранул), что позволяет качественно улучшить показатели готового продукта.

4.6 Технологическая схема получения стеклокристаллического материала

Проведенные исследования по отработке рецептурно-технологических параметров позволили определиться с технологической схемой (рисунок 4.38) получения высокопористого стеклогранулята, согласно которой диатомит в исходном состоянии с карьерной (или складской) влажностью равной 47,0-52,0 % поступает в сушильный автомат-измельчитель, в котором путем совместной сушки и измельчения происходит его подготовка в виде порошка с влажностью менее 7,0 % и дисперсностью $d_{50} = 6-7$ мкм, $d_{99} = 80$ мкм.

Необходимость предварительной сушки обводненного диатомита обусловлена тем, что использование диатомита с природной влажностью связано с трудностями, возникающими при приготовлении шихты и последующим ее гранулированием: трудности его измельчения, недостаточная дисперсность вследствие агломерации частиц, недостаточно однородное распределение газообразователя в порошке диатомита. Увлажнение сырьевой

массы водой, специально вводимой в шихту совместно с газообразующими компонентами позволяет устранить указанные недостатки.

Затем подготовленный диатомит загружается в интенсивный смеситель-гранулятор, куда сначала подается жидкая порообразующая смесь (смесь газообразователя с водой), а затем каустик в виде твердого сухого гранулята. Такая последовательность загрузки позволяет модифицировать поверхность подготовленного диатомитового порошка путем создания на поверхности защитных пленок. В результате термохимической реакции растворения каустика в воде, присутствующей в увлажненном диатомите, происходит взаимодействие едкого натра с диатомитом, что способствует более полному протеканию реакции образования гидросиликата натрия (жидкого стекла) с разогревом сырьевой композиции до 72-74 °С. Достигаемая температура реагирующей смеси способствует интенсификации процесса гранулирования компонентов в смесителе. Для регулирования экзотермического процесса растворения твердой щелочи в смесителе предусмотрена аспирационная система, которая выполняет двоякую функцию: во-первых, не позволяет температуре смеси подниматься выше 72-74 °С для исключения возможности перегрева смесителя, во-вторых, обеспечивает удаления паров щелочного компонента за счет осаждения раствором серной кислоты.

После завершения процесса формования гранулы опудриваются порошком диатомита и попадают в сушилку кипящего слоя для охлаждения до температуры не более 30 °С [121]. Введение в технологическую линию операции сушки сформованных гранул позволяет увеличить прочность гранул за счет протекания процессов частичного обезвоживания гидросиликата натрия с переходом его в кристаллогидратные формы щелочного натрия. При этом выявлено, что скорость охлаждения сформованных гранул не влияет на конечные характеристики готового продукта.

Охлажденный гранулят сушится во вращающемся сушильном барабане при температуре не более 200 °С до конечной влажности не более 1,5 %. Такая температура и влажность гранулята позволяют получать равномерно пористый

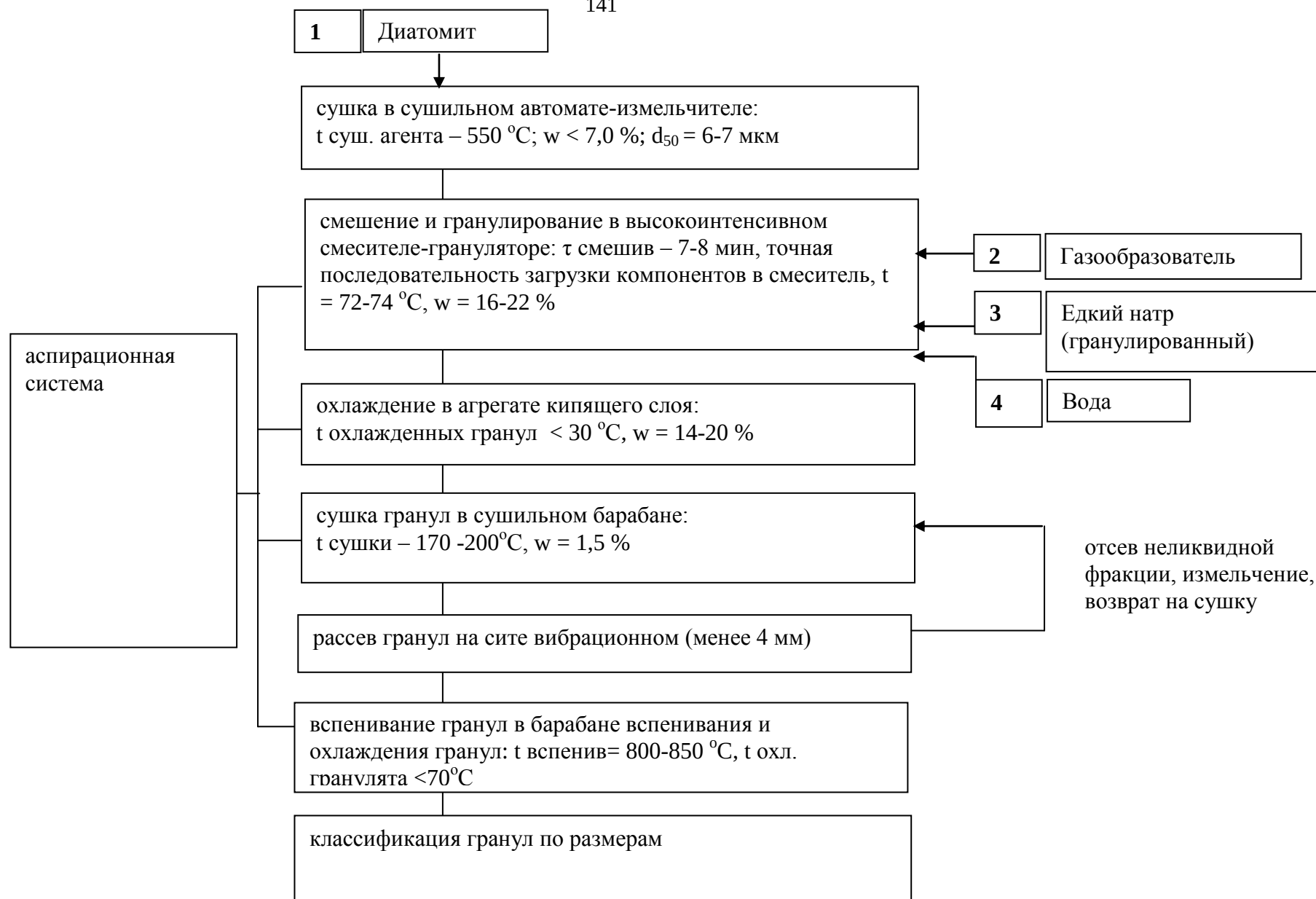


Рисунок 4.38 – Технологическая схема получения гранулированного пеностеклокристаллического материала на основе диатомита

продукт с необходимыми конечными характеристиками.

После сушки гранулят размером свыше 4 мм отсеивается, дробятся и возвращается на досушку, прошедшие сквозь сито гранулы попадают в шнековый питатель, куда одновременно дозируется порошок каолина для предотвращения слипания гранул в результате процесса вспенивания. Опудренный каолином гранулят подается во вращающуюся барабанную печь. Вспенивание и охлаждение гранулята осуществляется в печи косвенного газового или электрического нагрева. Данный вид нагрева позволяет регулировать температурный режим внутри печи и проводить щадящий режим вспенивания. Факел прямого нагрева для гранул мелкой фракции является непредсказуемым и опасным, поскольку в результате перегрева может возникнуть вероятность получения не фракционного продукта, а «сплошного» полотна. Температура вспенивания ограничивается 800-850 °С и является достаточной для протекания необходимых процессов вспенивания в грануле. Одновременно в данной печи в необогреваемой зоне осуществляется процесс отжига вспененных гранул до температуры менее 70 °С.

После охлаждения продукт поступает в просеивающую машину для классификации по фракциям [122]. Отсеянный каолин возвращается в производственный процесс. Основываясь на вышесказанном, можно утверждать, что разработанная технология получения пеностеклокристаллического материала из диатомита Инзенского месторождения является безотходной.

Выводы по главе 4

1. Компонентный состав шихт состоит преимущественно из трех компонентов: диатомит, едкий натр гранулированный и газообразователь: алюминиевая пудра, сажа, глицерин, жидкое стекло и смесь глицерина с жидким стеклом. Варьирование компонентного состава шихты осуществляется за счет введения газообразователя или его смеси (0,35-5,0 мас. %) при достаточно высоком содержании кремнеземсодержащего компонента

(83,0 мас. %) и неизменном содержании щелочного компонента (17,0 мас. %). Содержание щелочного компонента выбрано исходя из возможности введения его в минимальном количестве, необходимом для образования расплава и вспенивания гранулированного материала.

2. Для обеспечения однородности всей массы смеси, необходимо обеспечить максимальную поверхность контакта зерен компонентов шихты, что достигается: а) высокой удельной поверхностью диатомита; б) пористой структурой обломочных частиц измельченного порошка диатомита; в) контролированием температурного режима экзотермической реакции взаимодействия твердой щелочи с водой в пределах 72 - 74 °С, необходимой для обеспечения образования гидрозолей силикатов натрия.

3. Использование каустика в твердом виде позволяет дополнительно подвести тепло к системе, активизируя процессы равномерного распределения компонентов по объему, ускоряя процессы образования гидрозолей силиката натрия и формования гранул.

4. Показателями реакционной способности исследуемых шихт на основе композиций диатомитовой породы с едким натром и газообразующими добавками на стадии силикатообразования являются: а) диатомит, имеющий в своем составе не менее 70,0 % аморфной фазы, образует эвтектические расплавы уже при температуре 560 °С, а плавление силикатов начинается при температуре 780 °С; б) степень завершенности твердофазовых реакций $[(\Delta m_{0-600^{\circ}\text{C}} / \Delta m_{\text{общ}}) \cdot 100 \, \%)$ уже при температуре 600 °С составляет более 94,0 % (за счет реакции взаимодействия диатомитовой породы с едким натром).

5. Установлено, что предельная температура сушки гранулированного полуфабриката в сушильном барабане ограничивается 200 °С, поскольку дальнейшее повышение ее ведет к резкому изменению свойств конечного продукта, что связано с процессами газовой выделения из «тела» гранулы.

6. Смещение зоны максимальных температур в последнюю зону печи сказывается на ухудшении свойств (увеличении плотности и теплопроводности) готового продукта, что связано с плавным нагревом

гранулы-полуфабриката и постепенным удалением газообразных продуктов через поры материала. Смещение максимальной температуры в среднюю зону вращающейся печи незначительно изменяет показатели плотности и теплопроводности вспененной гранулы, однако сказывается на ее механической прочности, которая предположительно растет в результате увеличения содержания в ней кристаллической фазы, упрочняющей пеностеклокристаллический материал.

7. Установлено, что оптимальное количество алюминиевой пудры в качестве газообразователя является 0,7 мас. %, поскольку и плотность и теплопроводность ПСКМ уменьшаются на 3,0-4,0 %, при снижении добавки алюминиевой пудры с 1,0 до 0,7 мас. %, а механическая прочность сохраняется для фракции (1,0-2,0) мм - 1,6 МПа, для фракции (2,0-4,0) мм – 1,3 МПа.

8. В случае использования в качестве газообразователя глицерина или смеси его с раствором жидкого стекла установлено, что оптимальное количество добавки глицерина ограничивается 2,2 мас. %. Введением добавок жидкого стекла можно регулировать прочность при относительном сохранении показателей плотности, при этом оптимальное содержание жидкого стекла ограничивается 0,3 мас. %, поскольку увеличение содержания добавки жидкого стекла сверх 0,3% утяжеляет готовый продукт на 1,0-6,0 %.

9. Разработаны составы и технология получения гранулированного пеностеклокристаллического материала на основе диатомита при температурах вспенивания 800-850 °С с плотностью 160-430 кг/м³, прочностью 1,0-3,0 МПа, теплопроводностью 0,068-0,087 Вт/м*К. При этом возможно получение продукта по одностадийной технологии без необходимости введения промежуточной стадии получения стеклогранулята.

5. ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОПОРИСТОГО ГРАНУЛИРОВАННОГО СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА

«На сегодняшний день известны случаи обрушения кровли бассейна в Чусовом и спортзала школы на станции Григорьевская Пермской области, обрушении зданий в Германии, Италии, Польше. Везде помимо природных, внешних причин фигурирует и утяжеление конструкции вследствие использования теплоизоляционных материалов высокой плотности. Можно, конечно, доказать в суде, что все материалы были сертифицированы. Но, может быть, надо просто задуматься над тем, из чего строим и что будет с этими строениями завтра?...» А.А. Кетов [88].

На сегодняшний день 68,0 % домостроения это кирпичное и каменное - самое дорогое и не самое энергоэффективное. Более дешевые и эффективные способы – деревянное домостроение и другие виды (полистирол, газобетон и др.) занимают соответственно 22 и 10 %. Существующие кирпичные и бетонные жилые дома в большинстве своем холодные и не соответствуют новым строительным нормам по теплосбережению. Для удовлетворения требованиям этих норм, толщина стены традиционного кирпича должна быть не менее 1,9 м, что является экономически нецелесообразным.

Современные СНиП 2-III-79 «Строительная теплотехника» (новая редакция 2003 г) допускает расход энергии на отопление $160 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^2$. В России на отопление жилища расходуется $500\text{-}600 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^2$ жилой площади, в то время как в Швеции, Канаде, Норвегии - странах, где климатические условия не менее суровые - всего $120\text{-}140 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^2$.

В связи с этим идет поиск новых эффективных теплоизоляционных материалов, и предлагаемый пеностеклокристаллический материал на основе диатомитовой породы является одним из наиболее конкурентоспособных продуктов представленных на рынке теплоизоляции.

5.1 Особенности использования высокопористого стеклокристаллического гранулята в качестве заполнителя легких бетонов

На сегодняшний день, гранулированный теплоизоляционный материал широко применяется в качестве *заполнителя легких бетонов и сухих строительных смесей*. Однако, это далеко не полный спектр возможного использования данной продукции.

5.1.1 Общие проблемы использования пористого наполнителя для получения легких бетонов

Основной проблемой, ограничивающей область использования пористого наполнителя в виде гранул (щебня) *с цементом в качестве связующего*, является возможность протекания щелочно-силикатной реакции (в дальнейшем ASR – alkali-silica reaction). Участником этой реакции является реакционноспособный кремнезем, вследствие протекания этой реакции образуется гидрогель, состоящий преимущественно из силикатов натрия и калия, разбухающий в присутствии влаги, приводя к образованию трещин и разрушению бетонов. Реакция ASR начинается с взаимодействия щелочных гидрооксидов и кремнеземистых минералов заполнителя [106].

Деструктивное действие, оказываемое щелочной средой порового раствора на кремнеземсодержащие заполнители, в основе своей заключается в расщеплении силоксановых связей (т.е. связей между двумя атомами кремния через кислород) в заполнителе под действием гидроксид-иона (5.1):



Поглощая воду, материал поверхностного слоя частицы заполнителя постепенно приобретает структуру раствора, в котором накапливаются силикатные ионы разнообразного полимерного состава, появляющиеся в результате разрушения силоксановых связей. Разбухание геля за счет абсорбции воды приводит к возникновению внутренних напряжений и трещин, по которым гель достаточно свободно перемещается по бетону [106].

Однако при использовании легких бетонов в местах, где нет риска контакта поверхности бетонных блоков с влагой, такая проблема отсутствует.

Использование цемента в качестве связующего позволяет расширить ассортимент выпускаемой продукции и области ее применения: монолитные выравнивающие покрытия для полов или изоляционных заполнителей для всех областей применения, требующих небольшой массы, первоклассных изоляционных свойств и оперативного выполнения строительных работ. Поскольку легкие бетоны обладают невысокой плотностью, низкой теплопроводностью и достаточной прочностью для выполнения роли самонесущей конструкции, т.е. относятся к материалам конструкционно-теплоизоляционным, их рациональнее всего использовать в малоэтажном домостроении в качестве слоя теплоизоляции, следующей за облицовочным слоем кирпича, препятствующим попаданию влаги.

Использование *гипса в качестве связующего* позволяет сократить время, затрачиваемое на строительство за счет сокращения сроков схватывания [64]. Заполнитель позволяет компактнее распределить гранулы в толщине гипса, тем самым, уменьшить его содержание за счет равномерной и компактной укладки шаров в толщине конструкции, улучшив теплоизоляционные и звукоизоляционные свойства готового изделия. Кроме того использование таких материалов расширяется до спектров применения в качестве межкомнатных перегородок, заливных полов, материалов под прямую покраску при равномерной обработки поверхности в качестве декора и т.д.

Заполнители *со специальной смолой* в качестве связующего вещества применяются во всех случаях, когда необходимо обеспечить прочную на сжатие легкую изоляцию, не пропускающую влагу [64]. Легкость в укладке позволяет использование материала в самых сложных ситуациях и особенно подходит для изоляции плоских крыш, а также всех ремонтных работ по обеспечению изоляции и выравнивания.

Применение облегченных блоков позволит использовать малозаглубленные фундаменты, а так же уменьшить сроки возведения таких

домов и количество работающих бригад на объекте, а также позволит обойтись без применения дорогостоящей тяжелой техники. Калиброванные блоки позволяют получить идеально ровные поверхности пола, потолка и стен, а также стыки стена-пол, стена-потолок без щелей и дефектов, что, несомненно, сыграет важную роль в дальнейшей внутренней отделке дома.

Кроме того использование гранулята в сухих строительных смесях позволит значительно сократить потерю тепла через ограждающие конструкции, тем самым обеспечивая эффективную теплоизоляцию сооружений.

5.1.2 Физико-механические испытания разработанного пеностеклокристаллического материала как пористого наполнителя для легких бетонов

Гранулированный теплоизоляционный материал имеет достаточно широкий спектр применения, однако, поскольку данная технология включает в себя использование едкого натра в составе сырьевой смеси и исключает процессы варки стекла, в первую очередь при разработке нового материала необходимо исключить возможность протекания щелочно-силикатных реакций в процессе его службы и оценить степень его водостойкости.

Для анализа продукта использовались косвенные методики определения водостойкости пеностеклокристаллического материала.

Испытания проводились в сравнении с гранулированным пеностеклом, получаемым традиционным способом на основе стекольного боя, по изменению pH их водной вытяжки в течение определенного времени выщелачивания (рисунок 5.1).

Установлено, что для пеностеклокристаллического материала и гранулированного пеностекла на основе стекольного боя разница в значениях pH составляет не более 0,4 единицы (исключение составляет состав ДЩ),

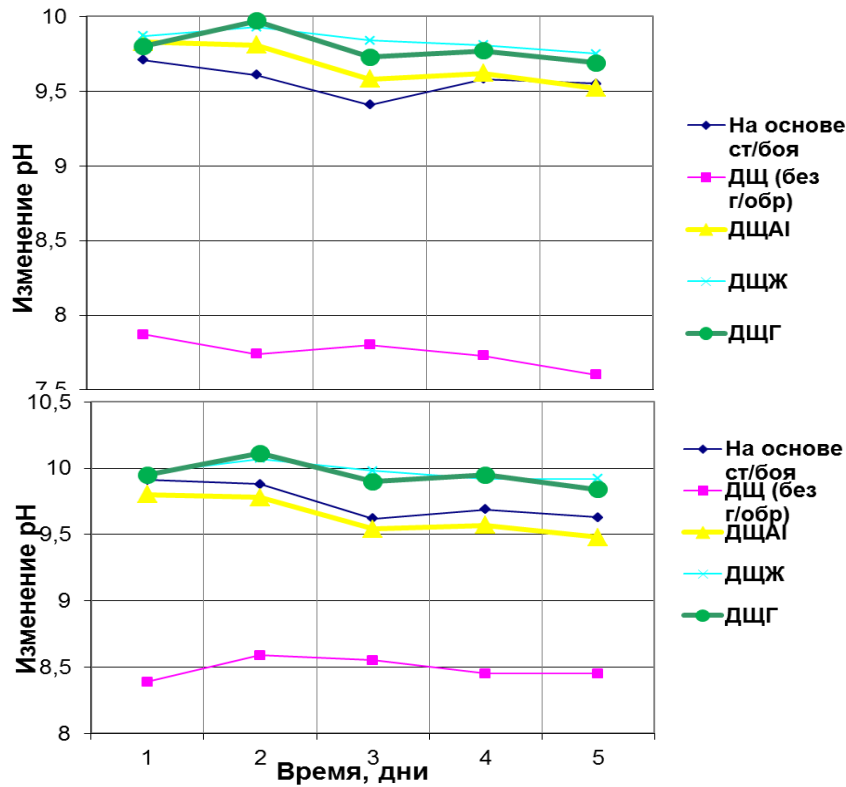


Рисунок 5.1 - Изменение pH водной вытяжки разработанного вспененного стеклокристаллического материала и гранулированного пеностекла на основе стекольного боя от времени выдержки

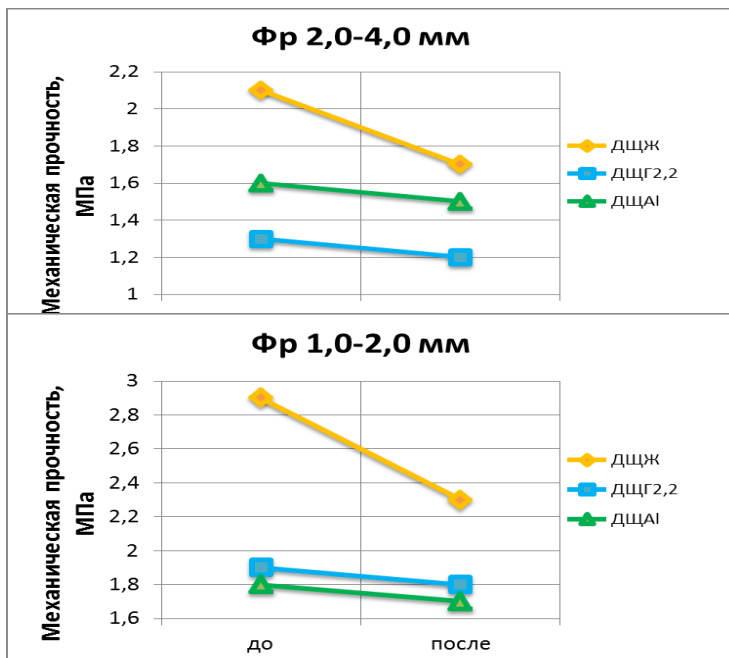


Рисунок 5.2 – Изменение механической прочности пеностеклогранулята после испытаний его на водостойкость

что косвенно может служить критерием водостойкости получаемого материала, при этом прочность материала изменяется незначительно – разница в значениях до и после испытаний составляет не более 0,2 МПа.

Для подтверждения полученных данных была проведена следующая серия экспериментов: взято по 10 грамм гранул пеностекла, получаемого традиционным способом из стекольного боя, и пеностеклокристаллического материала на основе диатомита состава ДЩГ_{2,2}. Гранулы заливались водной вытяжкой цемента с pH=11,85 и хранились 1,5

Затем гранулят извлекался и

```

graph TD
    A[Пеностеклокристаллический материал m = 10г] --> C[1,5 месяца в закрытой таре]
    B[Раствор водной вытяжки цемента pH = 11,85] --> C
    C --> D[Сушка при 105 °C до постоянной массы, измерение массы]
    C --> E[Измерение pH раствор водной вытяжки цемента]
    D --> F[Выдержка в термостате при 80 °C в течение 1 часа]
    E --> F
    F --> G[Сушка при 105 °C до постоянной массы, измерение массы]
    F --> H[Измерение pH раствор водной вытяжки цемента]

```

Таблица 5.1 – Изменение массы гранул и pH раствора после обработки гранулята водной вытяжкой цемента при различных условиях

№ п/п	Наименование материала, фракций	Исходные показатели		После обработки гранулята вытяжкой из цемента и сушки гранул		После кипячения и сушки	
		масса гранул, г	рН водной вытяжки цемента	масса обработанных гранул, г	рН раствора после обработки гранул	масса гранул, г	рН раствора
<i>пеностеклокристаллический материал на основе диатомита</i>							
1	2,0-4,0 мм	10,0	11,85	10,07	10,38	10,12	10,45
2	1,0-2,0 мм	10,0	11,85	10,03	10,20	10,06	10,92
<i>гранулированное пеностекло на основе стекольного боя (производитель А)</i>							
3	2,0-4,0 мм	10,0	11,85	10,14	9,30	10,11	10,05
4	1,0-2,0 мм	10,0	11,85	10,14	9,46	10,07	10,23
<i>гранулированное пеностекло на основе стекольного боя (производитель Б)</i>							

5	2,5-5,0 мм	10,0	11,85	6,80	9,61	6,89	9,97
6	1,0-1,4 мм	10,0	11,85	10,10	9,98	10,06	10,55

Установлено, что поведение пеностеклокристаллического материала схоже с поведением гранулированного пеностекла из традиционного стекольного боя: рН раствора после затворения им гранулы понижается до 10,38 для пеностеклокристаллического материала фр. 2,0-4,0 мм и до 9,30 для традиционного гранулированного пеностекла, а при кипячении повышается до 10,45 для пеностеклокристаллического материала и до 10,05 для традиционного гранулированного пеностекла. Однако, изменение рН для пеностеклокристаллического материала составляет гораздо меньшую разницу в значения (рисунок 5.4), чем для гранулированного пеностекла, что косвенно

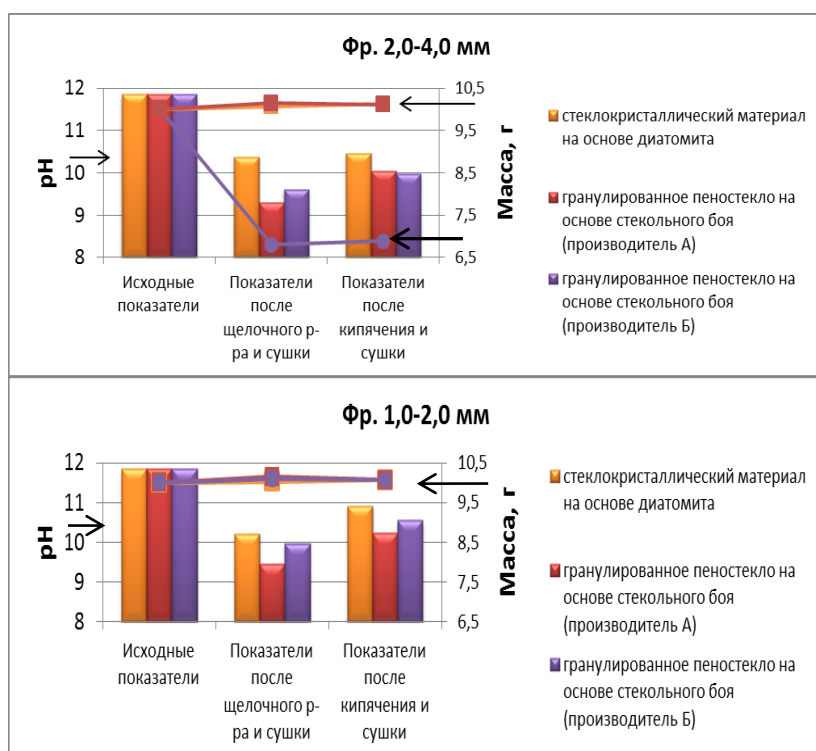


Рисунок 5.4 – Изменение рН раствора водной вытяжки цемента и массы гранул при различных условиях

исходного стекла, используемого для получения пено стекла на его основе.

Поскольку при исследовании изменений рН растворов после обработки стеклосодержащих исследуемых объектов водной вытяжкой цемента

позволяет судить о том, что разрабатываемый материал является более водостойким, чем традиционно получаемое пеностекло. Об этом свидетельствует и изменение массы взятой навески после обработки исследуемых материалов водной вытяжкой цемента — в отдельном случае изменение массы для пеностекла составляет более 3 г, что говорит о невысокой водостойкости

произошло изменение в некоторых случаях и массы материала, дополнительно для определения стойкости пеностеклогранулята проводилась серия опытов по определению потерь массы при кипячении по ГОСТ 9758-86 для пеностеклокристаллического материала фракций 1,0-2,0 мм и 2,0-4,0 мм: взяли навеску исходного материала в количестве 2 л, которую прокипятили в течение 4 часов, а затем высушили до постоянной массы и просеяли. Результаты проведенных испытаний представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Потери массы при кипячении гранулированного пеностеклокристаллического материала, мас. %

Размер фракции, мм	Состав шихты				
	ДЩ	ДЩА _{10,7}	ДЩС	ДЩЖ	ДЩГ _{2,2}
2,0-4,0	0,89	0,91	0,87	0,93	0,87
1,0-2,0	1,54	1,63	1,49	1,52	1,64

Таким образом, установлено, что потери массы при кипячении составляют не более 1,0 % для фракций 2,0-4,0 мм, и не более 1,7 % для фракций 1,0-2,0 мм. Полученные данные так же говорят о водостойкости вспененного стеклокристаллического материала согласно ГОСТ 10134.1-82 по формуле (5.2):

$$B = \frac{(m-m_1)}{m} \cdot 100, \quad (5.2)$$

где m – масса навески до испытаний, г;

m_1 – масса навески после испытаний, г.

Определение потерь массы при прокаливании для пеностеклокристаллического материала на основе диатомита фракцией 1,0-2,0 мм и 2,0-4,0 мм проводилось по ГОСТ 9758-86: навеску материала массой 200 г прокаливали при температуре 950 °С в течение 2х часов. Результаты проведенных испытаний представлены в таблице 5.3

Таблица 5.3 – Потери массы при прокаливании для пеностеклокристаллического материала

Размер фракции, мм	Состав шихты				
	ДЩ	ДЩА _{l0,7}	ДЩС	ДЩЖ	ДЩГ _{2,2}
2,0-4,0	0,22	0,15	0,22	0,25	0,22
1,0-2,0	0,21	0,13	0,19	0,23	0,20

Таким образом, потери массы при прокаливании составляют не более 0,25 %, что говорит о полном протекании процесса вспенивания в исходной гранулированной шихте.

Одной из ключевых характеристик композиционного материала, применяемого в строительстве, считается его морозостойкость в общем и морозостойкость заполнителя в частности.

Испытания на морозостойкость проводились по ГОСТ 9758-86 в течение 15 циклов (попеременного замораживания и оттаивания): объем испытуемой навески составлял 2 л, температура в морозильной камере -15 °С, температура в ванне с водой – 20 °С. Результаты испытания представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Морозостойкость пеностеклокристаллического материала

Размер фракции, мм	Потери массы гранулята после определения морозостойкости, %, из шихты				
	ДЩ	ДЩА _{l0,7}	ДЩС	ДЩЖ	ДЩГ _{2,2}
2,0-4,0	1,5	1,25	1,3	1,6	1,3
1,0-2,0	1,2	0,9	0,3	0,5	0,19

Таким образом, пеностеклокристаллический материал выдерживает испытания на морозостойкость в течение 15 циклов, поскольку потеря массы после 15 циклов попеременного замораживания и оттаивания не должна превышать 8,0 % (согласно ГОСТ 9757-90), в нашем случае оказалась не более 1,6 мас. %.

Таким образом, проведенные исследования показали, что вспененный стеклокристаллический материал на основе диатомита является водостойким, за исключением состава ДЩЖ (на жидком стекле в качестве

порообразователя), имеющий в своей структуре открытые поры, и теряющий прочность после затворения его водой.

5.1.3 Получение легких бетонов на основе вспененного стеклокристаллического материала

Применение легких бетонов в современном строительстве является особо актуальным, поскольку позволит отказаться от использования горючих, токсичных при пожаре, недолговечных и не экологичных строительных материалов, таких как минеральная вата, пенополистирол и др.

Для получения легкого бетона используются формы объемом 1 дм³, поэтому для определения количества воды, необходимого для затворения цементно-гранулированной смеси, использовалась мерная емкость объемом 1 литр.

Гранулы пеностеклокристаллического материала засыпались в литровый стакан, определялась насыпная масса гранул, затем туда же заливалась вода до полного его наполнения. Количество добавленной воды составило 45,0-47,0 мас. %.

Количество цемента, необходимого для связывания гранулята между собой, рассчитывалось следующим образом: суммировались все используемые компоненты, полученная масса которых принималась за 100 %, а затем умножалась на вводимый процент цемента.

Последовательность приготовления смеси следующая: гранулы перемешивались с цементом и затворялись водой. Затем полученная масса отправлялась в форму, уплотняясь пестиком, и выдерживалась в течение суток под пленкой для схватывания цемента с гранулами. Количество вводимой цементной добавки варьировалось от 15 до 25 мас. %. Составы масс представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Компонентные составы легких бетонов с использованием гранулированного пеностеклокристаллического заполнителя, %

Размер фракции ПСКМ, мм	Содержание цемента в составах, мас. %							
	15		20			25		
	состав 1	состав 2	состав 1	состав 2	состав 3	состав 1	состав 2	состав 3
4,0-8,0	100	80	100	80	-	100	80	-
2,0-4,0		20		20	100		20	100
содержание воды, %	45,0	48,0	46,0	47,0	46,0	47,0	48,0	45,0

Проведенная серия экспериментов показала, что вода находится в избытке, а количество вводимого цемента недостаточно для сцепления гранул между собой. Кроме того, необходимо ввести мелкую фракцию гранулята для заполнения межгранульного пространства.

Для следующей серии экспериментов количество вводимой воды для формирования кубика объемом 1 дм³ составило 12,0 %. Для увеличения прочностных характеристик легкого бетона в качестве упрочняющей добавки использовался биокремнезем (измельченный обожжённый порошок диатомита). «Биокремнезем» – это тонкодисперсный диоксид кремния биогенного происхождения, получаемый в результате специальной комбинированной активации природного диатомита [108]. Практика использования биокремнезема в составах сухих строительных смесей свидетельствует о том, что оптимальная дозировка биокремнезема - от 2,0 до 6,0 % от массы цемента - обеспечивает получение композитов с высокими прочностными характеристиками, низкими усадочными деформациями, высокой морозостойкостью и стойкостью к различным видам коррозии. Особенность добавки «биокремнезем» заключается в ее биогенном происхождении и высокой стабильности физико-химических показателей [108].

Количество цемента варьировалось от 30,0 до 45,0 мас. %.

Разработанные составы массы представлены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Характеристика пористого наполнителя по гранулометрическому составу для цементно-композиционных масс

Размер фракции, мм	Содержание фракции, мас. %, в составах						
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
4,0-8,0	30	25	20	15	20	20	20
2,0-4,0	35	40	45	50	25	25	25
1,0-2,0	25	25	25	25	30	30	30
0,5-1,0	-	-	-	-	15	10	5
0,25-0,5	10	10	10	10	10	15	10
активная минеральная добавка							
биокремнезем	-	-	-	-	-	-	10

Поскольку биокремнезем было решено использовать как упрочняющую добавку, необходимо определить содержание реакционноспособного кремнезема в обожженном диатомите химическим методом.

Метод основан на определении содержания в горной породе реакционного кремнезема, растворимого в 1М растворе гидроксида натрия [107]. При этом горную породу, щебень (гравий) считают нереакционноспособными по отношению к щелочам и пригодными к использованию в качестве заполнителя для бетонов, если содержание в них растворимого кремнезема составляет не более 50 ммоль/л.

В работах, выполненных в НИИЖБ, были проведены сравнительные испытания потенциальной реакционной способности различных пород тяжелого заполнителя [89] и керамзитового гравия одиннадцати заводов России [90]. Было выявлено, что при содержании в керамзитовом гравии девяти отечественных заводов растворимого кремнезема SiO_2 от 100 до 200 ммоль/л разрушения керамзитобетона не наблюдалось.

В то же время в некоторых случаях при испытаниях тяжелых заполнителей разрушение бетона от щелочной коррозии наблюдалось при содержании растворимого кремнезема SiO_2 20-38 ммоль/л и отсутствовало при содержании в заполнителе растворимого SiO_2 - 1000 ммоль/л. Поэтому критерий потенциальной реакционной способности заполнителя – содержание растворимого SiO_2 50 ммоль/л - не определяет однозначно реакционную

способность заполнителя.

В данной работе содержание растворимого в щелочах кремнезема в биокремнеземе определено весовым методом и составляет 1582 ммоль/л.

После извлечения через сутки легкого бетона из формы, кубики отправлялись в мокрые опилки на вылеживание и сушку в течение 7 дней. Через 7 дней легкий бетон испытывали на прочность, теплопроводность и измеряли полученную объемную плотность. Результаты представлены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Характеристики полученных образцов легких бетонов в зависимости от содержания цементной связки

Основные характеристики	Показатели характеристик						
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
<i>содержание цемента - 30 мас. %</i>							
Плотность, кг/м ³	337	353	364	397	343	430	441
Прочность, МПа	0,5	0,5	0,6	0,6	0,4	0,9	1,0
Теплопроводность, Вт/м*К	0,102	0,098	0,112	0,119	0,084	0,119	0,113
<i>содержание цемента - 35 мас. %</i>							
Плотность, кг/м ³	371	371	374	356	400	434	442
Прочность, МПа	0,8	0,7	0,7	0,9	1,1	1,0	1,3
Теплопроводность, Вт/м*К	0,122	0,108	0,113	0,114	0,111	0,128	0,113
<i>содержание цемента – 40 мас. %</i>							
Плотность, кг/м ³	395	398	411	387	411	442	478
Прочность, МПа	0,8	0,9	0,8	0,9	1,1	1,2	1,6
Теплопроводность, Вт/м*К	0,121	0,115	0,111	0,116	0,111	0,117	0,124
<i>содержание цемента – 45 мас. %</i>							
Плотность, кг/м ³	388	403	393	388	435	449	424
Прочность, МПа	1,1	1,0	1,2	1,4	1,4	1,5	1,4
Теплопроводность, Вт/м*К	0,138	0,125	0,118	0,114	0,115	0,128	0,124

На графиках (рисунок 5.5) наглядно представлено, что увеличение содержания цемента в композициях с пористым наполнителем (пеностеклокристаллическим гранулятом) с 30 до 45,0 мас. % при уменьшении содержания фракции наполнителя размером (4,0-8,0) мм с 30 до 15 мас. % (т.е. уменьшение доли наполнителя) плотность легкого бетона меняется незначительно, в то время как существенно улучшаются другие эксплуатационные свойства образцов легкого бетона: возрастает их прочность

на сжатие и уменьшается теплопроводность. Предполагается, что прочность бетона возрастает за счет увеличения содержания в нем наполнителя фракцией 2,0-4,0 мм, которая имеет большую прочность при сжатии в цилиндре, а теплопроводность уменьшается за счет более равномерного распределения высокопористых гранул в «теле» бетона.

При введении дополнительной фракции стеклогранулята размером 0,5-1,0 мм в количестве от 5,0 до 15,0 мас. %, а также биокремнезема (рисунок 5.6) в качестве упрочняющей добавки (10 мас.%), были получены следующие результаты: плотность бетона возрастает на 50-100 кг/м³ (при содержании цемента до 35 мас. %), при одновременном увеличении прочности не менее чем на 30,0 % (от 0,4 до 1,6 МПа) и теплопроводности до 30,0 % (от 0,084 до 0,128 Вт/м*К).

При введении цемента в количестве 40,0 мас.% значительного изменения свойств образцов легкого бетона не происходит.

При введении биокремнезема в состав легкого бетона увеличение плотности образцов сопровождается закономерным увеличением их прочности, однако теплопроводность при этом падает, что, вероятно, связано с пористой структурой используемой добавки.

Поскольку количество вводимой воды подбирается экспериментально, то решено было увеличить ее количество со 12,0 до 17,0 мас. % на 1 дм³ и установить ее влияние изменения свойств легкого бетона.

Составы масс аналогичны составам, представленным в таблице 5.6, а количество используемой цементной связки составляет 40,0 %. Результаты представлены в таблице 5.8.

Установлено, что наиболее оптимальное количество воды на формование образца объемом 1 дм³ составляет 15,0 %: объемная плотность практически не изменяется при этом сохраняется или повышается механическая прочность (до 1,0 МПа). Однако теплопроводность при этом повышается на 6,0 %-21,6 % (рисунки 5.7-5.8), что вероятно связано с более равномерным распределением цементного молока в «теле» кубика: цементное тесто приобрело свойства

смазывающего компонента, придающего бетонной смеси подвижность.

Таблица 5.8 – Характеристики полученных цементно-гранулированных масс в зависимости от содержания цементной связки

Основные характеристики	Показатели характеристик						
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
<i>содержание цемента - 40 мас. %, количество воды – 12,0 мас. %</i>							
Плотность, кг/м ³	395	398	411	387	411	442	478
Прочность, МПа	0,8	0,9	0,8	0,9	1,1	1,2	1,6
Теплопроводность, Вт/м*К	0,121	0,115	0,111	0,116	0,111	0,117	0,124
<i>содержание цемента - 40 мас. %, количество воды – 15,0 мас. %</i>							
Плотность, кг/м ³	384	378	378	380	413	429	568
Прочность, МПа	1,1	0,9	0,8	1,0	1,5	1,7	2,6
Теплопроводность, Вт/м*К	0,134	0,131	0,135	0,128	0,118	0,127	0,131
<i>содержание цемента - 40 мас. %, количество воды – 17,0 мас. %</i>							
Плотность, кг/м ³	446	426	444	446	482	469	496
Прочность, МПа	1,0	0,7	0,8	0,8	1,6	1,1	1,6
Теплопроводность, Вт/м*К	0,139	0,132	0,133	0,122	0,130	0,141	0,133

Увеличение количества воды затворения с 15,0 до 17,0 мас.% значительно ухудшает характеристики легкого бетона: при повышении объемной плотности изделия на 40-70 кг/м³ прочность его падает на 0,2-1,0 МПа, а теплопроводность не изменяется или растет до 10,0 %. Вероятнее всего в данном случае происходит нарушение связности и однородности бетонной смеси, в результате чего она при выдержке в форме начинает расслаиваться, частицы цемента оседать, а вода отделяться. Увеличение до 17,0 мас. % общего содержания воды приводит к увеличению количества свободной воды (лишней с точки зрения химического взаимодействия ее с вяжущим) и, вследствие этого, к снижению прочности и долговечности бетона.

При протекании седиментационных процессов между зернами заполнителя и цемента увеличивается доля скрытой усадки, протекающей в отдельных микрообъемах и вызывающая расслоение и ухудшение качества бетонной смеси.

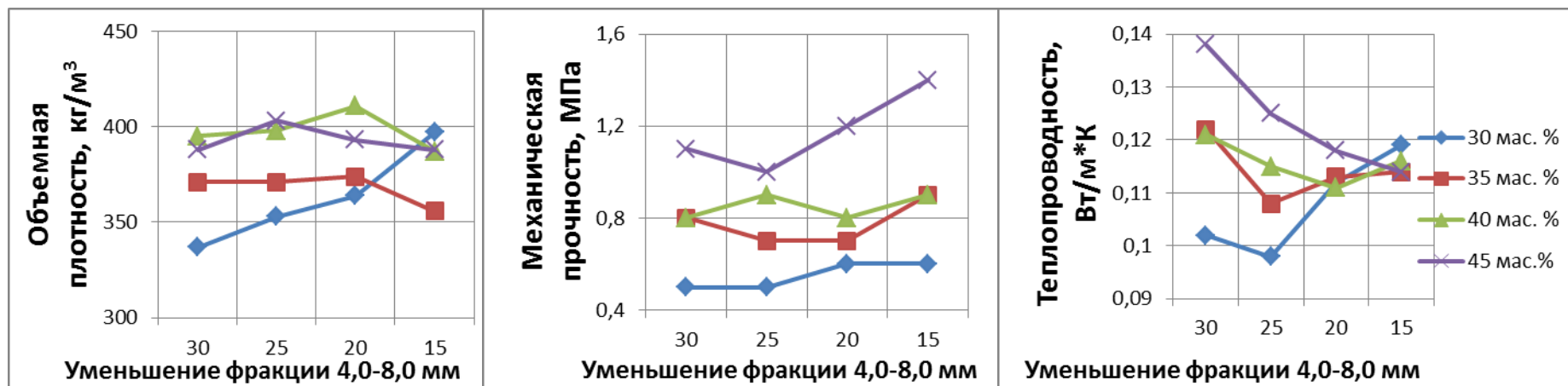


Рисунок 5.5 - Изменение физико-механических свойств легкого бетона при уменьшении в составе масс содержания фракции 4,0-8,0 мм с 30 до 15 мас. % и увеличения количества цемента с 30 до 45 мас. %

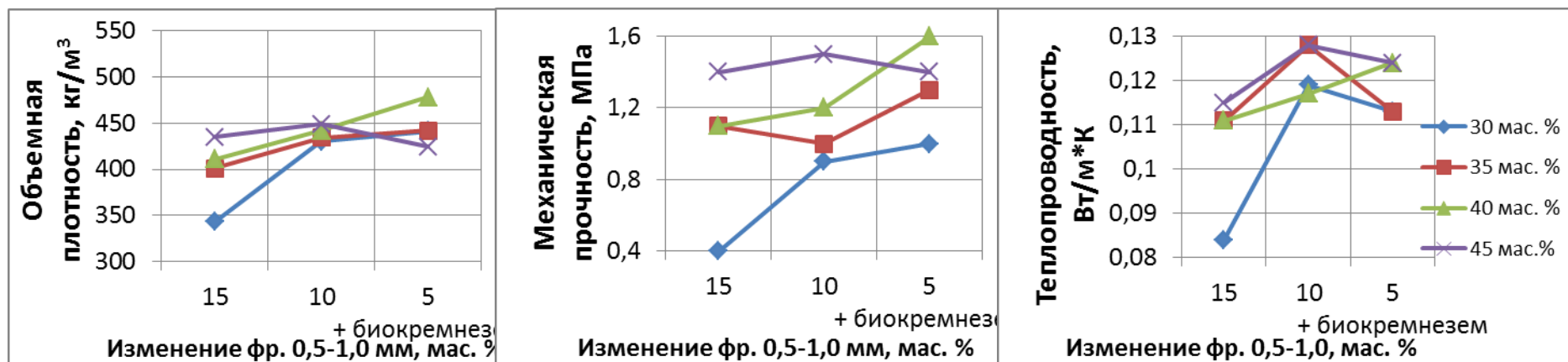


Рисунок 5.6 - Изменение физико-механических свойств легкого бетона при уменьшении содержания фракции 0,5-1,0 мм с 15 до 5 мас. % и увеличения количества цемента с 30 до 45 мас. %

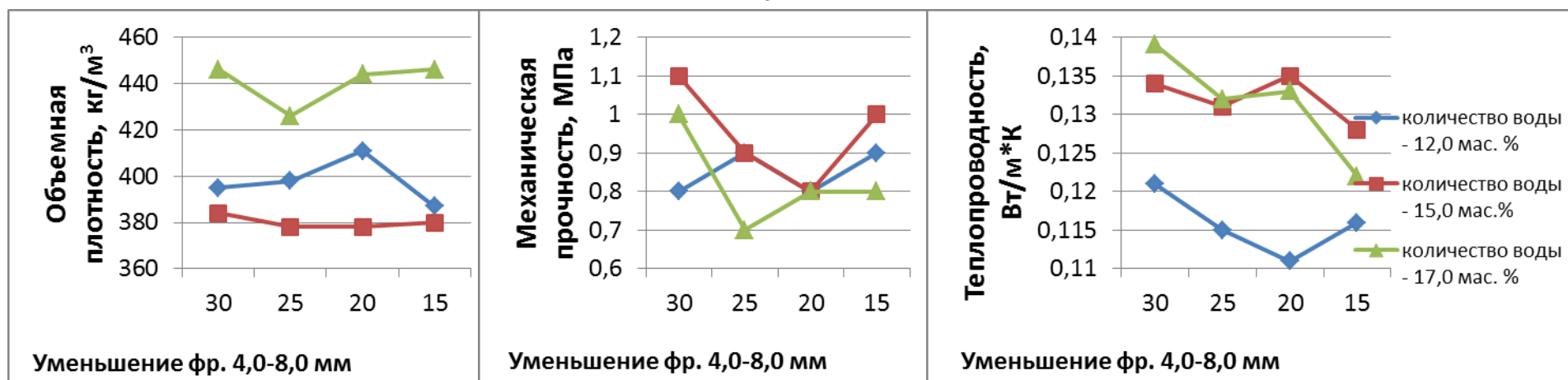


Рисунок 5.7 - Изменение физико-механических свойств легкого бетона при уменьшении содержания фракции 4,0-8,0 мм с 30 до 15 мас. % и изменения количества воды со 12,0 до 17,0 % на 1 дм^3

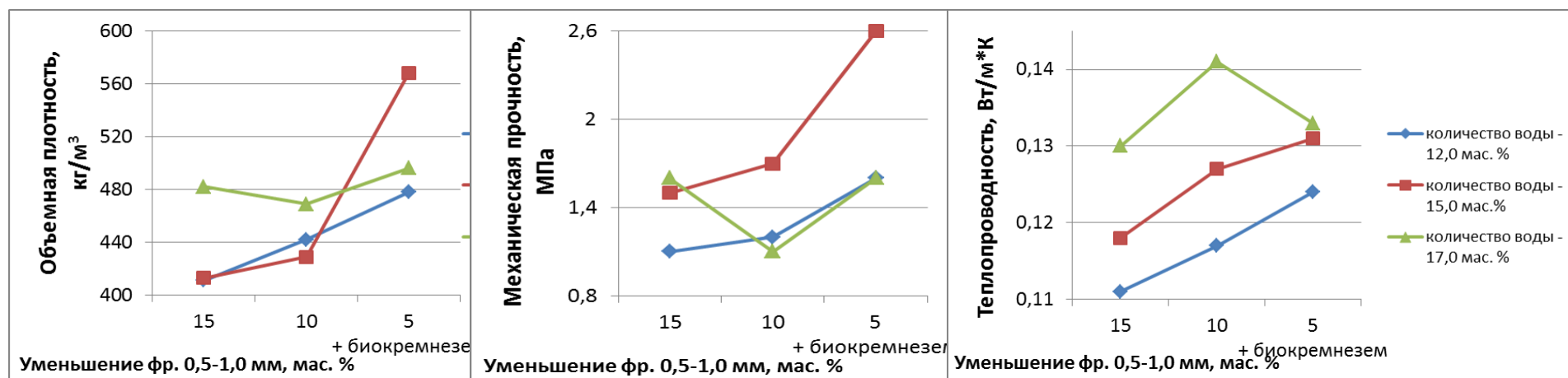


Рисунок 5.8 - Изменение физико-механических свойств легкого бетона при уменьшении содержания фракции 0,5-1,0 мм с 15 до 5 мас. % и изменения количества воды со 12,0 до 17,0 % на 1 дм^3

Сушка легкого бетона проводилась тремя способами: в мокрых опилках, в сушильном шкафу при 80 °С и в металлической форме под пленкой в течение 7 дней. Результаты представлены в таблице 5.9.

Содержание цемента составляет 40,0 мас.%, а количество вводимой воды на 1 дм³ кубика составляет 15,0 мас. %, анализируемый состав массы выбран из таблицы 5.6 под номером 2.

Таблица 5.9 – Влияние способа сушки на физико-механические свойства легкого бетона

Основные характеристики	Вид сушки					
	В форме		В сушильном шкафу		В мокрых опилках	
Плотность, кг/м ³	479	482	412	391	458	433
Прочность, МПа	0,8	1,2	0,6	0,4	1,2	1,0
Теплопроводность, Вт/м*К	0,122	0,135	0,130	0,142	0,128	0,115

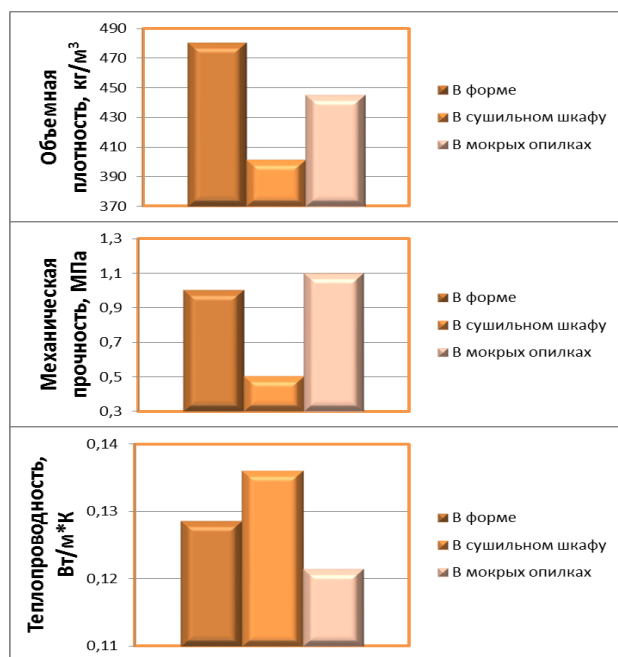


Рисунок 5.9 – Изменение физико-механических свойств легкого бетона от способа сушки

Усредненные значения полученных данных представлены на рисунке 5.9.

Установлено, что в процессе сушки в сушильном шкафу происходит быстрое удаление воды из «тела» бетона, в результате чего цемент не успевает набрать прочность (механическая прочность бетона, высушенного в сушильном шкафу не более 0,4 МПа).

Щадящая сушка во влажностных условиях (во влажных

опилках) позволяет цементу постепенно набирать прочность: в стадии образования коагуляционной (связной) структуры вода, обволакивая мелкодисперсные частицы цемента, образует вокруг них сольватные оболочки,

которыми частицы сцепляются друг с другом. По мере гидратации цемента процесс переходит в стадию кристаллизации. При этом в цементном тесте возникают мельчайшие кристаллы, превращающиеся затем в сплошную кристаллическую решетку [109], что и определяет механизм твердения цементного камня и, следовательно, нарастания прочности бетона, и это лучше всего происходит при сушке сформованных образцов во влажной среде (мокрых опилках).

Для повышения прочностных характеристик легкого бетона было решено изменить фракционный состав вводимого пеностеклокристаллического материала и увеличить количество вводимого цемента с 40 до 65 мас. %.

Вода вводилась в количестве 15,0 %, бетон вылеживался в мокрых опилках в течение 7 дней.

Компонентные составы разработанных масс представлены в таблице 5.10.

Таблица 5.10 – Характеристика пористого наполнителя по гранулометрическому составу и содержанию в составе цементно-композиционных масс

Размер фракции, мм	Содержание фракции, мас. %, в составах бетонов					
	1	2	3	4	5	6
4,0-8,0	10	20	30	20	30	30
2,0-4,0	30	20	10	20	30	30
1,0-2,0	40	40	40	30	10	10
0,5-1,0	10	10	10	20	10	10
0,25-0,5	10	10	10	10	20	10
добавка						
биокремнезем						10

Полученные результаты представлены в таблице 5.11.

Таблица 5.11 - Характеристики полученных цементно-композиционных масс в зависимости от содержания цементной связки и фракционного состава ПСКМ

Основные характеристики	Свойства образцов легкого бетона					
	1	2	3	4	5	6
<i>содержание цемента – 40 мас. %</i>						
Плотность, кг/м ³	419	460	449	480	509	525

Прочность, МПа	1,2	1,5	1,0	1,7	2,1	1,8
Теплопроводность, Вт/м*К	0,119	0,120	0,126	0,128	0,127	0,130
<i>содержание цемента – 45 мас. %</i>						
Плотность, кг/м ³	480	492	492	499	493	510
Прочность, МПа	1,3	1,9	1,7	1,4	1,9	1,7
Теплопроводность, Вт/м*К	0,141	0,141	0,126	0,135	0,133	0,148
<i>содержание цемента – 50 мас. %</i>						
Плотность, кг/м ³	483	480	481	518	502	570
Прочность, МПа	1,9	2,0	1,9	2,1	1,9	2,5
Теплопроводность, Вт/м*К	0,129	0,148	0,143	0,142	0,130	0,156
<i>содержание цемента – 60 мас. %</i>						
Плотность, кг/м ³	492	553	525	545	585	564
Прочность, МПа	1,9	2,0	1,7	2,9	2,5	2,2
Теплопроводность, Вт/м*К	0,132	0,145	0,152	0,150	0,149	0,137
<i>содержание цемента – 65 мас. %</i>						
Плотность, кг/м ³	536	535	549	535	534	528
Прочность, МПа	2,4	2,2	2,3	2,2	2,1	2,0
Теплопроводность, Вт/м*К	0,161	0,169	0,176	0,174	0,166	0,170

Установлено, что увеличение содержания цемента в составах композиций с 40,0 до 65,0 мас. % сказывается отрицательно на теплоизоляционных свойствах получаемых образцов легких бетонов. Теплопроводность увеличивается с 0,12 до 0,18 Вт/м*К, при этом наибольшее увеличение наблюдается для образцов, содержащих цемент в количестве 65,0 мас. % (рисунки 5.10 - 5.11).

Изменение содержания пеностеклокристаллического гранулята фракцией (2,0-4,0) мм от 30 до 10 мас. % (рисунок 5.9) при одинаковом содержании вводимого цемента незначительно сказывается на изменении свойств образцов легкого бетона, однако, учитывая совокупность характеристик «прочность-теплопроводность», оптимальным является состав с содержанием фракции гранулята, равным 20,0 мас. %, поскольку прочность его образцов возрастает при некотором сохранении их теплопроводности и плотности.

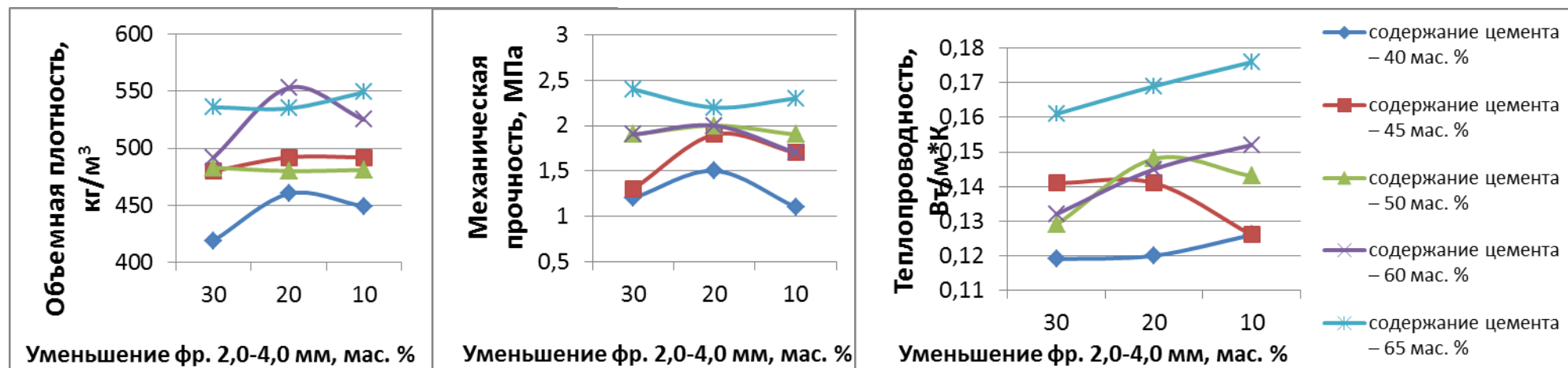


Рисунок 5.10 - Изменение физико-механических свойств легкого бетона при уменьшении содержания фракции 2,0-4,0 мм с 30 до 10 мас. % и изменения количества цементной связки с 40 до 65 мас. %

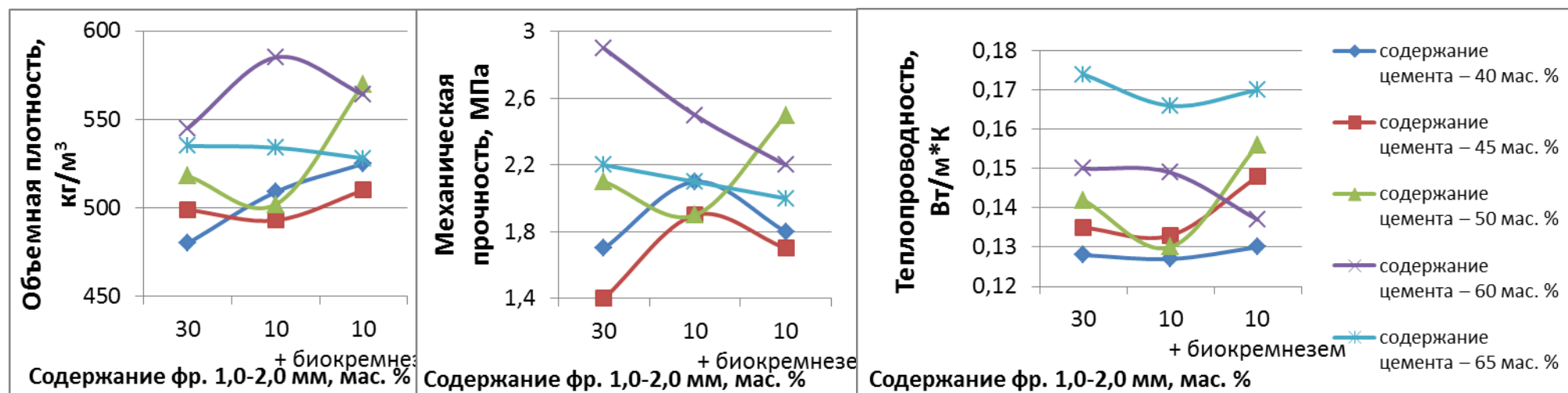


Рисунок 5.11 - Изменение физико-механических свойств легкого бетона при уменьшении содержания фракции 1,0-2,0 мм с 30 до 10 мас. % и введения дополнительно связки (биокремнезем) в количестве 10 мас. %

Что касается влияния добавки биокремнезема, то в данных исследуемых составах она сказалась отрицательно на формирование эксплуатационных свойств легкого бетона, обуславливая повышение теплопроводности и снижение прочности образцов, вследствие их более плотной упаковки массы, а также уменьшения количества вводимой фракционной добавки (пеностеклокристаллический материал фр. 0,25-0,5 мм). Составы без использования биокремнезема при одинаковом содержании гранулята фракцией (1,0-2,0) мм в количестве 40,0 мас. % позволяют получать легкий бетон плотностью 400-550 кг/м³, прочностью 1,0-2,4 МПа и теплопроводностью от 0,119 до 0,176 Вт/м*К (рисунки 5.10 5.11).

Таким образом, разработанные составы масс легкого бетона позволяют получать образцы с плотностью от 400 до 600 кг/м³, прочностью не менее 1,0 МПа (до 3,0 МПа) и теплопроводностью от 0,11 до 0,16 Вт/м*К.

Выводы по главе 5

1. Для пеностеклокристаллического материала и гранулированного пеностекла на основе стекольного боя разница в значениях рН составляет не более 0,4 (исключение: состав ДЩ), что косвенно может служить критерием водостойкости получаемого материала.

2. Поведение пеностеклокристаллического материала схоже с поведением гранулированного пеностекла из традиционного стекольного боя: рН раствора после затворения им гранулы понижается до 10,38 для пеностеклокристаллического материала фр. 2,0-4,0 мм и до 9,30 для традиционного гранулированного пеностекла, а при кипячении повышается до 10,45 для пеностеклокристаллического материала и до 10,05 для традиционного гранулированного пеностекла. Изменение рН для пеностеклокристаллического материала составляет гораздо меньшую разницу в значения, чем для гранулированного пеностекла, что косвенно позволяет судить о том, что разрабатываемый материал является более водостойким, чем традиционно получаемый.

3. Потери массы при кипячении составляют не более 1,0 % для фракций 2,0-4,0 мм, и не более 1,7 % для фракций 1,0-2,0 мм. Потери массы при прокаливании составляют не более 0,25 %, что говорит о полном протекании процесса вспенивания в исходной гранулированной шихте. Пеностеклокристаллический материал выдерживает испытания на морозостойкость в течение 15 циклов, поскольку потеря массы после 15 циклов попеременного замораживания и оттаивания не должна превышать 8%.

4. Наиболее оптимальное количество воды на формование образца объемом 1 дм³ составляет 15,0 %: объемная плотность практически не изменяется, при этом сохраняется или повышается механическая прочность (повышение до 1,0 МПа).

5. Разработаны составы масс легкого бетона с плотностью от 400 до 600 кг/м³, прочностью не менее 1,0 МПа (до 3,0 МПа) и теплопроводностью от 0,11 до 0,16 Вт/м*К.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Основными факторами, определяющими возможность получения эффективных пеностеклокристаллических материалов по одностадийной технологии методом низкотемпературного термохимического вспенивания являются использование в качестве щелочного компонента в твердом (гранулированном) виде, а в качестве кремнеземистого сырья - диатомитовой породы ввиду высокой природной дисперсности диатомита, его структурной пористости, присутствии в минералогическом составе породы более 73-75 мас. % реакционноактивной аморфной фазы в форме опала.

2. Разработанная низкотемпературная одностадийная технология вспененного стеклокристаллического гранулята на основе композиций диатомитовой породы с гидроксидом натрия включает операции подготовки диатомитовой породы путем совмещения сушки диатомита с его помолом (до размеров частиц d_{50} не менее 6-7 мкм), увлажнение диатомита водной суспензией газообразующего компонента в смесителе-грануляторе, введение в увлажненную смесь едкого натра (17 мас.%) в твердом виде, гранулирование смеси, охлаждение гранул до температуры не более 30 °С, сушку гранул при температуре не более 200 °С, вспенивание гранул при температуре 800-850 °С.

3. По фазовому составу гранулированный материал на основе композиций «диатомит - едкий натр», полученный по одностадийной технологии при температуре вспенивания 800-850°С представляет собой разновидность пеностеклокристаллического материала с содержанием стеклофазы в количестве 85 - 88 мас. % и с суммарным содержанием кристаллической фазы кварц-кристобалитового состава в количестве 13 – 16 мас. %.

4. Использование гидроксида натрия в твердом виде в композициях с диатомитовой породой (17 и 83 мас.% соответственно) позволяет подвести дополнительное тепло к системе на стадии смешивания и гранулирования компонентов шихты, что приводит к разогреву сырьевой смеси до температуры 72-74 °С за счет экзотермической реакции растворения едкого натра в воде. Это обеспечивает образование в шихте и в грануле гелеобразных гидросиликатов

натрия в количестве 42 ± 2 мас.% за счет взаимодействия аморфной составляющей диатомита со щелочью.

5. Процессы силикатообразования, протекающие при термообработке гранулированного материала из исследуемых композиций и представляющие собой процессы образования дисиликата натрия (30 ± 1 мас.%) за счет дегидратации коллоидных гидросиликатов натрия, полностью завершаются к температуре 620 ± 20 °С.

6. Процессы стеклообразования при вспенивании гранулированного материала протекают в температурном интервале 740 – 850°С за счет образования первичного расплава в количестве 55-58 мас. % при плавлении эвтектики (740 °С) и растворения в первичном расплаве остаточного аморфного SiO_2 и примесей из диатомита. Это в совокупности обуславливает образование натрийсиликатного расплава при вспенивании в количестве 85-88 мас.%, который при охлаждении гранулы затвердевает в виде стекла.

7. Гранулированный водостойкий пеностеклокристаллический материал с плотностью 160-440 кг/м³, прочностью 1,0-3,0 МПа, морозостойкостью более 15 циклов, теплопроводностью 0,068-0,087 Вт/м*К перспективен для использования в качестве теплоизоляционных засыпок, а также как высокопористый заполнитель (40 - 65 мас.%) в составах сухих строительных смесей и легких бетонов с плотностью от 400 до 600 кг/м³, прочностью до 3,0 МПа и теплопроводностью от 0,11 до 0,16 Вт/м•К.

8. Одной из причин повышенной механической прочности вспененного стеклокристаллического гранулята на основе композиций диатомита с едким натром является формирование волокнистых стеклообразных образований длиной от 5 до 15 мкм, создающих армирующий каркас внутри поры и в межпоровых перегородках.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Парюшкина О.В., Мамина Н.А., Панкова Н.А., Матвеев Г.М. Стекольное сырье России. – М.: «Силинформ», 1995. – 84 с.
2. Григорьев П.Н. Применение горных пород для целей стеклоделия // Керамика и стекло. – 1926. – № 10-11. – С. 494-497.
3. Жилин А.И. Об использовании Уральских горных пород в стеклоделии // Керамика и стекло. – 1930. – № 7-8. – С. 353-356.
4. Кутателадзе К.С. К вопросу использования горных пород в стекольной промышленности // В сб. «Использование в стекольном производстве недефицитных материалов». – М.: ВНИИЭСМ, 1971. – С. 3-11.
5. Оганесян М.Л. Каменные богатства Армении и пути их комплексного применения в стеклоделии // Труды НИИКС, вып. IV. – Москва-Ереван: Стройиздат, 1968. – С. 7-35.
6. Акопян А.С. Ресурсы перлитов СССР // Труды НИИКС. Вып. 3. – М.: «Стройиздат», 1966. – С. 40-45.
7. Кремнистые породы СССР (диатомиты, опоки, трепелы, спонголиты, радиоляриты) / Под ред. У.Г. Дистанова. – Казань: Татарское книгоиздательство, 1976. – 412 с.
8. Р.Г. Мелконян. Аморфные горные породы – новое сырье для стекловарения и строительных материалов / Под общей ред. д.т.н., проф. Мазура И.И. – М.: «НИАПРИРОДА», 2002. – 388 с.
9. Прянишников В.П. Система кремнезема / В. П. Прянишников. — Л.: «Стройиздат», 1971. — 239 с.
10. Крупа А.А., Наседкин В.В., Свидерский В.А., Безорудько О.В. Комплексная переработка и использование перлитов. – Киев.: «Будивельник», 1988. – 115 с.
11. Барзаковский В.П., Добротин Р.Б. Труды Д.И. Менделеева в области химии силикатов и стеклообразного состояния. – М.-Л.: АНССР, 1960. – 125 с.

12. Сахаров В.В. Кремний диоксид // Химическая энциклопедия. Т.2. – М.: «Советская энциклопедия», 1990. – С. 517-518.
13. Будников П.П., Рохваргер А.Е. Вулканические водосодержащие стекла. – М.: Знамя, 1969. – 32 с.
14. Петров В.П. Современное состояние и перспективы развития перлитовой промышленности // Перлиты. – М.: 1981. – С. 5-16.
15. Наседкин В.В. Основные закономерности формирования месторождений водосодержащих вулканических стекол и пути их промышленного использования // Перлиты.- М.: 1981. – С. 17-42.
16. Наседкин В.В. Кислый вулканизм и водосодержащие стекла Северо-востока СССР. – М.: Наука, 1983. – 103 с.
17. Вегуни А.Т., Сагателян К.М., Перлиты Армении и перспективы их использования // Сб. докладов «Вопросы применения перлита в строительстве». – Ереван.: 1964.– С. 5-14.
18. Яралова К.С. Исследование условий получения пироксеновых стеклокристаллических материалов на основе некоторых горных пород Армении. Автореф. дис. кан. техн. наук. (05-350). – ЕрПИ, Ереван.: 1970. – 22 с.
19. Нетрадиционные виды нерудного минерального сырья / Под редакцией У.Г. Дистанова, А.С. Филько. – М.: «Недра». 1990. – 260 с.;
20. Иванов С.Э., Беляков А.В. Диатомит и области его применения// Стекло и керамика. – 2008. – №2. – С.18-21.
21. Убаськина Ю.А., Офицеров Е.Н., Фетюхина Е.Г. Диатомит как источник кремнезема для химической промышленности // Ресурсы. Технология. Экономика. – 2005. – №12. – С.10-13.
22. Авакян Т.А. Характеристика качества и структурных особенностей диатомитов Армении // Известия НАН РА, Найки о Земле. – 2003. – №3. – С.46-48.
23. Ариткин А.Г., Сушкова Т.Ю., Куликова А.Х. Инновации в аграрном производстве // Инновации. – 2007. - №12. – С.108-112.

24. Никифоров Е.А. Диатомовый комбинат – производитель теплоизоляционных материалов // Огнеупоры и строительная керамика. – 2000. - №8. – С.42-43.
25. Орлов Д.Л., Рохлин Н.Н., Белобородова Т.Н. Пути интенсификации производства сортовой посуды.// В сб. докладов «Повышение эффективности технологических процессов в производстве стеклоизделий» (г. Гусь-Хрустальный). – М.: ВНИИЭСМ, 1973.- С. 69.
26. Рохлин Н.Н., Белобородова Т.И., Анисимова В.И., Юрков Т.Н., Кац Р.Я, Лютая Г.И. Пути интенсификации производства тарного стекла// В сб. докладов «Повышение эффективности технологических процессов в производстве стеклоизделий» (г. Гусь-Хрустальный). - М.: ВНИИЭСМ, 1973. – С. 198-200.
27. Kroger S. Cemengereaktionen und Glasschmelze. Glastechnische Berichte, 25 (1952). – 10. – s. 307-324.
28. Григорьев П.Н. Применение горных пород для целей стеклоделия // Керамика и стекло. – 1926. – № 10-11. – С. 494-497.
29. Китайгородский И.И., Родин С.В. Горные породы в стеклоделии // Труды Гос. Эксп. Института силикатов. – М.: Гизлегпром, 1928. – Вып. 25.
30. Китайгородский И.И. Пемзы и обсидианы Армении – как сырье для стекловарения // - М.: Изд. НТУВСНХСССР, 1929.
31. Варгин В.В. Применение нефелиновых сиенитов Мурманска в стеклоделии // Труды Государственного исследовательского керамического института. В. 15 – Л.: – 1929.
32. Жилин А.И. Об использовании Уральских горных пород в стеклоделии // Керамика и стекло. – 1930. – №7-8. – С. 353-356.
33. Мелконян Г.С. Натриево-калиевый силикат – комплексное сырье для стекольной промышленности // Промышленность Армении. – 1963. – № 6. – С.10-14.
34. Авторское свидетельство № 496800 «Способ приготовления стекольной шихты». Мелконян Г.С., Мелконян Р.Г. ДСП, 1975.

35. Авторское свидетельство СССР № 605396 «Способ приготовления стекольной шихты». Мелконян Г.С, Мелконян Р.Г. ДСП, 1978.
36. Мелконян Г.С. Гидротермальный способ приготовления комплексного стекольного сырья на основе горных пород и продуктов их переработки // Ереван.: Айастан. – 1977. – 240 с.
37. Боженков П.И. Технология автоклавных материалов.// Боженков П.И. Л.: Стройиздат. Ленинградское отделение. – 1978. – 367 с.
38. Мелконян Р.Г. Аморфные горные породы – перспективное стекольное сырье // Горная промышленность. – 2000. – №3. – С. 31-32.
39. Мелконян Р.Г. Гидротермально-щелочной способ переработки кремнесодержащих горных пород // Горная промышленность. – 2001. №1. – С. 53-55.
40. Интенсификация процессов стекловарения в печи с применением зоны принудительной гомогенизации и гидротермальной шихты: автореф. дис. канд. техн. наук: спец. 05.17.11 / Мамина Н.С. ГИС. – М., 1986. – 17 с.
41. Мамина М.А., Жузе Т.Б. Сравнительное изучение процесса варки традиционной и гидротермальной шихты в печи с гомогенизирующими камерами.// Научные труды ГИС. – М., 1982. – С. 11-17.;
42. Демидович Б.К. Производство и применение пеностекла/ Минск: Наука и техника. – 1972. – 304 с.
43. Пустовгар А.П. Эффективность применения активированного диатомита в СССР // сухие строительные смеси. – 2007. – №2. – С.32-33.
44. А.Турков, З. Абдулберов. Вспомогательные фильтрующие материалы марки CELITE для процессов винтеризации и фильтрации растительных масел // XI международная научно-практическая конференция «Масложировая индустрия-2011» – Санкт-Петербург, 26-27 октября 2011 г. – Санкт-Петербург. – 2011. – С.18-21.
45. Зеликин М.Б. Производство каустической соды химическими способами / М. Б. Зеликин. — М.: Госхимиздат, 1961. — 232 с.

46. Химическая технология керамики: учебное пособие / Под ред. И. Я. Гузмана. — М.: Изд-во РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2003. — 493 с.
47. Практикум по технологии керамики и огнеупоров: учебное пособие / Под ред. Д.Н. Полубояринова, Р.Я. Попильского. — М.: Издательство литературы по строительству, 1972. — 352 с.
48. Книгина Г.И., Вершинина Э.Н. Лабораторные работы по технологии строительной керамики и легких пористых заполнителей. — М.: Высшая школа, 1972. — 199 с.
49. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. — М.: Изд. МГУ, 1967. — 187 с.
50. Смит А. Л. Прикладная ИК – спектроскопия. — М.: Мир, 1982. — 328 с.
51. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических веществ. — М.: Из-во МГУ, 1977. — 88 с.
52. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. — М.: Мир, 1966. — 412 с.
53. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. — Л.: Наука. 1968. — 348 с.
54. Грасели Дж., Снейвили М., Балкин Б. Применение спектроскопии КР в химии. — М.: Мир, 1984. — 256 с.
55. Физические основы рентгеноспектрального локального анализа / Под ред. Боровского И.Б. — М.: Наука, 1973. — 312 с.
56. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. — М.: Наука, 1982. — 376 с.
57. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. — М.: Химия, 1982. — 208 с.
58. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. — Новосибирск.: Наука, 1984. — 227 с.
59. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях. / Пер. с нем.; Под ред. Эрхардта Х.М. — М.: Metallurgia, 1985. — 254 с.

60. Нахмансон М.С., Фекличев В.Г. Диагностика состава материалов рентгенодифракционными и спектральными методами. – Л.: Машиностроение, 1990. – 357 с.
61. ГОСТ 9758-86 Заполнители пористые неорганические для строительных работ.
62. ГОСТ 7076-99 Материалы и изделия строительные.
63. ГОСТ 4453-74 Уголь активный осветляющий марки ОУ-А.
64. Горяйнов К.Э., Горяйнова С.К. Технология теплоизоляционных материалов и изделий: Учебник для вузов. – М.: Стройиздат, 1982. – 376 с.
65. Казьмина О.В., Верещагин В. И., Абияка А.Н. Перспективы использования тонкодисперсных кварцевых песков в производстве пеностеклокристаллических материалов // Стекло и керамика. – 2008 – № 9. – С. 28 – 30.
66. Казьмина О.В., Верещагин В. И., Семухин Б.С., Абияка А.Н. Низкотемпературный синтез стеклогранулята из шихт на основе кремнеземсодержащих компонентов для получения пеноматериалов // Стекло и керамика. – 2009. – № 10. – С. 5 – 8.
67. Казьмина О.В., Верещагин В. И., Абияка А.Н., Поплетнева Ю.В. Оценка вязкости стекла и стеклокристаллической композиции в температурном интервале их вспенивания // Стекло и керамика. – 2009. – № 7. – С. 6 – 9.
68. Ермоленко Н.Н. Химическое строение и некоторые свойства оксидных стекол // Стеклообразное состояние. Труды 8 вс. совещания. – Л.: Наука, 1988. – С. 132 – 139.
69. Шелудяков Л.Н. Состав. Структура и вязкость гомогенного расплава. – Алма-Ата.: Наука, 1980. – 155 с.
70. Физико-химические закономерности получения пеностеклокристаллических материалов на основе кремнеземистого и алюмосиликатного сырья: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук: спец. 05.17.11 / О. В. Казьмина. Национальный

исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ), Кафедра технологии силикатов и наноматериалов — Томск, 2010. — 365 с.

71. Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. — Новосибирск: С.О. Наука, 1983. — 61 с.
72. Ходаков Г.С. Физика измельчения. — М.: Наука, 1972. — 307 с.
73. ГОСТ 22551-77 Песок кварцевый, молотые песчаник, кварцит и жильный кварц для стекольной промышленности. Технические условия.
74. Крашенникова Н.С., Беломестнова Э.Н. Исследование физико-химических процессов формирования структуры уплотненных стекольных шихт // Фундаментальные исследования и новые технологии в строительном материаловедении. — Белгород, 1989. — С. 16-17.
75. Назаров В.И., Мелконян Р.Г., Калыгин В.Г. Техника уплотнения стекольных шихт. — М.: Легпромиздат, 1985. — 125 с.
76. Мелконян Р.Г. Аморфные горные породы и стекловарение. М.: НИА-Природа, 2002. — 182 с.
77. Особенности процесса варки стекла из гранулированных шихт, приготовленных различными методами: диссертация на соискание степени канд. тех. наук: спец. 05.17.11 / Марков С.И. — М., 1990. — 223 с.
78. Маневич В.Е., Субботин К.Ю., Ефременков В.В. Сырьевые материалы, шихта и стекловарение / Под редакцией д-ра техн. наук В.Е. Маневича. — М.: РИФ «Стройматериалы», 2008. — 224 с.
79. Разработка опытно-промышленной технологии пеностекла с повышенным содержанием железа / Н.И. Минько, Ю.Л. Белоусов, С.А. Нормантович, В.П. Крохин // Сборник науч. трудов МИСИ, БТИСМ. Совершенствование химии и технологии строительных материалов. — М. — 1984. — С. 199. — 203.
80. Минько Н.И, Белоусов Ю.Л, Ермоленко К.И., Фирсов В.А. Пеноматериал на основе кристаллизующихся стекол // Стекло и керамика. — 1986. — № 9. — С. 11 — 12.
81. Шaeффер Н.А., Хойзнер К.Х. Технология стекла. Перевод с немецкого. Под общ. ред. Минько Н.И. — Кишинев: СТИ Print, 1998. — 280 с.

82. Чертов В.М. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – К.:«Наукова думка», 1974. – 130 с.
83. Айлер Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. – М.: Стройиздат, 1959, – 228 с.
84. Baumann H. Polymerization and depolymerization of silicic acid under different conditions. // Kolloid-Z. – 1959. B. 162. – S. 28-35.
85. Мицюк Б.М. Взаимодействие кремнезема с водой в гидротермальных условиях. – К.:«Наукова думка», 1974. – 130 с.
86. Китайгородский И.И., Кешинян Т.Н. Пеностекло. – М.: Промстройиздат, 1953. – 80 с.
87. Верещагин В.И., Вакалова Т.В., Веницкий А.Л., Сеник Н.А., Мешков А.В. Получение высокоэффективного теплоизоляционного материала на основе диатомита путем низкотемпературного вспенивания // Техника и технология силикатов. – 2012. – № 4. – С. 6-12.
88. Кетов А.А. О причинах отсутствия конкурентов у пеностекла на рынке теплоизоляции, или почему можно использовать кизяк для теплоизоляции, но не хочется // Стройкомплекс плюс. Приложение к журналу «Стройкомплекс Среднего Урала». – 2006. – №1-2. – С.4-11.
89. Подготовка шихты для повышения температуры службы теплоизоляции на основе диатомита / А. В. Беляков [и др.] // Техника и технология силикатов. – 2010. – Т. 17. – № 4 (октябрь-декабрь). – С. 2-5
90. Радаев С.С., Иванов К.С., Иванов Н.К. Применение опалового сырья в производстве строительных материалов. Тюменский архитектурно-строительный университет. – Тюмень, 2009. – 41 с.
91. Веницкий А.Л., Рябов Г.К., Сеник Н.А., Мешков А.В., Коростелева Ю.А., Фетюхина Е.Г. Диатомит как перспективное сырье для получения пеностекла // Современное промышленное и гражданское строительство. – 2012. – № 2. Том 8. – С. 63-70.
92. Никифоров Е.А., Нестерова С.А., Фетюхина Е.Г., Сеник Н.А. Диатомитовое сырье для стекольной промышленности. Технология стекла. Справочные

материалы. Под. ред. Академика РАН П.Д. Саркисова, В.Е. Маневича, В.Ф. Солинова, К.Ю. Субботина. – 2012. – 648 с.

93. Маневич В.Е., Никифоров Е.А., Субботин Р.К., Сеник Н.А., Мешков А.В. Диатомит – кремнеземсодержащее сырье для стекольной промышленности // Стекло и Керамика. – 2012. – №5. – С. 34-37.
94. Сеник Н.А. Пористый гранулированный стеклокристаллический материал на основе диатомитовой породы. XVI Международный научный симпозиум студентов и молодых ученых им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр», посвященный 110-летию со дня рождения профессора, Заслуженного деятеля науки и техники РСФСР Л.Л. Халфина и 40-летию научных молодежных конференций имени академика М.А. Усова. – ТПУ, 2 – 7 апреля 2012. – С. 673-675.
95. Сеник Н.А. Влияние дисперсности исходного кремнеземистого сырья на свойства пористого стеклокристаллического материала. XVI Международный научный симпозиум студентов и молодых ученых им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр», посвященный 110-летию со дня рождения профессора, Заслуженного деятеля науки и техники РСФСР Л.Л. Халфина и 40-летию научных молодежных конференций имени академика М.А. Усова. – ТПУ, 2 – 7 апреля 2012. – С. 670-673.
96. Сеник Н.А. Получение гранулированного пеностекла термохимическим способом. XXI Всероссийская научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». – ТПУ, 14-17 мая 2012. – С.114-115.
97. Маневич В.Е., Никифоров Е.А., Мешков А.В., Сеник Н.А., Субботин Р.К. Подготовка пенообразующей смеси для получения пеностекла на основе диатомита // Строительные материалы. – 2012. – № 7. – С. 100-103.
98. Сеник Н.А., Мешков А.В., Веницкий А.Л., Вакалова Т.В., Верещагин В.И. Получение высокоэффективного теплоизоляционного материала на основе

- диатомита путем низкотемпературного вспенивания // Техника и технология силикатов. – 2012. – № 4. Том 19. – С. 6-12.
99. Маневич В.Е., Никифоров Е.А., Мешков А.В., Сеник Н.А., Субботин Р.К., Веницкий А.Л. Высокоэффективный теплоизоляционный материал на основе диатомового сырья // Строительные материалы. – 2012. – № 11. – С. 18-22.
 100. DIN V 18004 Определение водопоглощения.
 101. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. – М.: Мир, 1974. – 1132 с.
 102. В.К. Sharma. Objective Question Bank in Chemistry. Krishna Prakashan Media, 1997. – 126 s.
 103. Стрелов К.К., Мамыкин П.С. Технология огнеупоров. – М.: "Металлургия", 1978. – 370 с.
 104. Корнеев В. И., Данилов В. В. Растворимое и жидкое стекло. – Санкт-Петербург: Стройиздат, СПб., 1996. — 216 с.
 105. В.И. Ивановский. Технический углерод. Процессы и аппараты: Учебное пособие. – Омск: ОАО «Техуглерод», 2004. – 228 с.
 106. Брыков, А.С. Силикатные растворы и их применение: учебное пособие /А.С.Брыков. – СПб: СПбГТИ (ТУ), 2009. – 54 с.
 107. ГОСТ 8269-87. Щебень из природного камня, гравий и щебень из гравия для строительных работ. Методы испытаний.
 108. Пустовгар, А. П. Эффективность применения активированного диатомита в сухих строительных смесях // Строительные материалы. – 2006. – № 10. – С. 62-64.
 109. Технология строительного производства. Учебник для вузов. С.С. Атаев, Н.Н. Данилов, Б.В. Прыкин, Т.М. Штоль, Э.В. Овчинников. – М.: Стройиздат, 1984. – 559 с.
 110. Manevich V.E, Subbotin R.K., Nikiforov E.A., Senik N.A., Meshkov A.V. Diatomite — siliceous material for the glass industry // Glass and Ceramics. – 2012. – № 9, pp. 168-172.

111. Патент на изобретение РФ № 2342345, C04B38/00. Способ изготовления пористого заполнителя / В.И.Верещагин, С.Н.Соколова, О.В.Казьмина, А.Н.Абияка. - Заявл. 10.04.2006. - Оpubл. 27.12.2008.
112. Патент на изобретение РФ № 2272007, C03C11/00. Шихта для производства пеноцеолита / Верещагин В.И., Соколова С.Н., Казанцева Л.К. – Заявл. 13.09.2004. – Оpubл.: 20.03.2006
113. Патент на изобретение РФ № 2361829, C03C11/00. Шихта для изготовления стеклогранулята для пеностекла / Верещагин В.И., Казьмина О.В., Абияка А.Н. – Заявл. 21.05.2007. – Оpubл.: 20.07.2009
114. Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло (получение, свойства и применение). – М.: Государственное издательство литературы по строительным материалам, 1956. – 444 с.
115. Вакалова Т.В. Карионова Н.П., Ревва И.Б., Сеник Н.А. Эффективные теплоизоляционные керамические материалы на основе диатомитовых пород и другого силикатного сырья. – Новые огнеупоры, 2010. – № 4 – С.44
116. Вакалова Т.В., Ревва И.Б., Сеник Н.А., Стрюков В.С. Теплоизоляционные керамические материалы с использованием природного вспученного сырья / Доклады 10 Юбилейной Всероссийской н-пр. конф. «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья. – Бийск: БТИ АлтГТУ, 2010. – С.140-143.
117. Сеник Н.А., Карионова Н.П., Стрюков В.С. Получение пористых керамических материалов на основе композиций «диатомит – вспученный вермикулит» / Материалы 11 Всерос. Конф. Студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в 21 веке». – Томск, изд-во ТПУ, 2010. – С. 141-143.
118. Сеник Н.А., Карионова Н.П., Стрюков В.С. Возможности получения пористых керамических материалов на основе диатомитов и другого природного сырья / Труды 14 межд. Симпозиума им. Академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. – Томск: изд-во ТПУ, 2010. – С. 487-489.

119. ГОСТ 27802-93 - Глинозем. Метод определения угла естественного откоса.
120. Бубенков О.А., Кетов А.А., Кетов П.А., Кетов Ю.А., Лобастов С.В. Синтез мелкогранулированного пеностеклянного материала из природного аморфного оксида кремния наноразмерной пористостью // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. – www.nanobuild.ru. 2010. - №4.- С. 19-26.
121. Никифоров Е.А., Нестерова С.А., Рябов Г.К., **Сеник Н.А.** и др. От пилотной установки к производственной линии: Выбор конструкции слоевого холодильника.- Ульяновск, 2011. – 5 с. – Деп. в ВИНТИ от 30.08.2011г., № 395-B2011.
122. Никифоров Е.А., Нестерова С.А., Рябов Г.К., **Сеник Н.А.** и др. От пилотной установки к производственной линии: Выбор конструкции грохота. – Ульяновск, 2011. – 3 с. - Деп. в ВИНТИ от 30.08.2011г. № 396-B2011.
123. Никифоров Е.А., Нестерова С.А., Рябов Г.К., **Сеник Н.А.** и др. Диатомит как сырье для производства легких нанопористых наполнителей и заполнителей.– Ульяновск, 2011. – 4 с. – Деп. в ВИНТИ от 30.08.2011г. № 397-B2011.

**Сравнительный анализ себестоимости гранулированного
пеностеклокристаллического материала с гранулированным пеностеклом,
полученным из специального сваренного стекла**

1. Технологический расчет себестоимости пеностеклокристаллического материала на основе композиций диатомита с гидроксидом натрия (производительность 10 000 тонн/год)

1.1 Затраты на сырье и материалы

№ п\п	Наименование	Стоимость материалов, руб. за тонну	Расход материалов на 1 т ПСКМ, т	Расход денежных средств на 1 тонну, руб.
1	Диатомит	500,00	1,1500	575,00
2	Едкий натр гранулированный	40000	0,195	7800,00
3	Глицерин	9500	0,026	247,00
4	Вода	20	0,325	6,50
5	Каолин	6500	0,0750	487,50
Сумма				9116,0

P.S.: цены указаны по состоянию на 01.04.13.

1.2 Затраты на оплату труда

С учетом штатного расписания и заработной платы, затраты на тонну будут составлять:

Количество человек	Итого в месяц, руб.	З/п+ЕСН (31,3%), руб.	З/п, руб./тонну
84	1920000	2520960	2773,06

З/п+ЕСН: $1920000 \cdot 1,313 = 2520960$ руб.

Социальные выплаты: ПФР (пенсионный фонд) – 22,0 %; ФСС (фонд социального страхования) – 2,9 %; ОМС (обязательное медицинское страхование) – 5,1 %; НС (несчастные случаи на производстве, 12 класс) – 1,3 %.

З/п на тонну: $2520960 / 30 / 24 \cdot 0,792 = 2773,06$ руб. Коэффициент перевода затрат от часа к тонне составляет $47,51 / 60 = 0,792$ (в час производится: $10000 / 330 / 24 = 1,263$ т/час, тогда 1 т материала производится за 47,51 мин. ($60 \text{ мин} \cdot 1 \text{ т} / 1,263 \text{ т} = 47,51 \text{ мин}$)).

1.3 Затраты на электроэнергию, газ

Цена за 1 кВт, руб	4,7
Общая мощность, кВт/ч	284
Электроэнергия на 1 т, руб	845,73

Расход денежных средств на электроэнергию на 1 тонну ПСКМ составит 845,73 руб.

Цена за 1 м ³ , руб	4,0
Общее потребление, м ³ /ч	347
Газ на 1 т, руб	879,44

Расход денежных средств на потребляемый газ на 1 тонну ПСКМ составит 879,44 руб.

1.4 Затраты на амортизацию

Ориентировочная стоимость, включая проектные работы, строительно-монтажные работы, монтаж оборудования и пуско-наладочные работы.

Стоимость оборудования, руб.	110448600
Норма годовой амортизации	0,14
Амортизация на 1 тонну, руб.	1398,01

Расход денежных средств на амортизацию на 1 тонны ПСКМ составит 1398,01 руб.

Итого себестоимость 1 тонны пеностеклокристаллического материала на основе композиций диатомита с гидроксидом натрия составит 15012,23 руб.

2. Технологический расчет себестоимости гранулированного пеностекла (ГПС) на основе специально сваренного стекла (стеклогранулята) (производительность 10 000 тонн/год)

2.1 Затраты на сырье и материалы для варки стеклогранулята

Для обеспечения продукции в количестве 10 000 тонн/год, потребуется стекловаренная печь производительностью 30 т стекла/сутки.

№ п/п	Наименование	Стоимость материалов, руб. за тонну	Расход материалов на 1 т стекла, т	Расход денежных средств на 1 тонну, руб.
1	Песок	400	0,6800	272,0
2	Доломит	2300	0,1900	437
3	Сода	10000	0,2200	2200,0
4	Сульфат	4000	0,0100	40,0
Сумма			1,1000	2949,00

Р.С.: цены указаны по состоянию на 01.04.13

Расход денежных средств при покупке сырьевых материалов на 1 тонну стеклогранулята составит 2949,00 руб.

2.2 Затраты на оплату труда

С учетом штатного расписания и заработной платы, затраты на тонну будут составлять:

Количество человек	Итого в месяц, руб.	З/п+ЕСН (31,3%), руб.	З/п, руб./тонну
52	1326750	1742022,75	2119,46

З/п+ЕСН: $1326750 \cdot 1,313 = 1742022,75$ руб.

Социальные выплаты: ПФР (пенсионный фонд) – 22,0 %; ФСС (фонд социального страхования) – 2,9 %; ОМС (обязательное медицинское страхование) – 5,1 %; НС (несчастные случаи на производстве, 12 класс) – 1,3 %.

З/п на тонну: $1742022,75 / 30 / 24 \cdot 0,876 = 2119,46$ руб. Коэффициент перевода затрат от часа к тонне составляет $52,56 / 60 = 0,876$ (в час производится: $10000 / 365 / 24 = 1,1416$ т/час, тогда 1 т материала производится за 52,56 мин. ($60 \text{ мин} \cdot 1 \text{ т} / 1,1416 \text{ т} = 52,56 \text{ мин}$)).

Расход денежных средств на заработную плату рабочих и руководства на 1 т стеклогранулята составит 2119,46 руб.

2.3 Затраты на электроэнергию, газ

Цена за 1 кВт, руб	4,7
Общая мощность, кВт/ч	550
Электроэнергия на 1 т, руб	2264,46

Расход денежных средств на электроэнергию на 1 тонну фритты составит 2264,46 руб.

Цена за 1 м ³ , руб	4,0
Общее потребление, м ³ /ч	880
Газ на 1 т, руб	3083,52

Расход денежных средств на потребляемый газ на 1 тонну стеклогранулята составит 3083,52 руб.

2.4 Затраты на амортизацию

Стоимость «под ключ», руб	100000000
Норма годовой амортизации	0,14
Амортизация на 1 тонну, руб	1400,00

Расход денежных средств на амортизацию на 1 тонну стеклогранулята составит 1400,00 руб. Итого себестоимость 1 тонны стеклогранулята составит **11816,44 руб.**

2.5 Затраты на сырье и материалы для производства гранулированного пеностекла

№ п/п	Наименование	Стоимость материалов, руб. за тонну	Расход материалов на 1 т ГПС, т	Расход денежных средств на 1 тонну, руб.
1	Стеклогранулят	11816,44	1,0000	11816,44
2	Глицерин	40000	0,0228	912,00
3	Жидкое стекло	9500	0,0863	819,85
4	Вода	20	0,1428	2,86
5	Каолин	6500	0,1000	1950,00
Сумма				13766,997

Р.С.: цены указаны по состоянию на 01.04.13.

Расход денежных средств при покупке сырьевых материалов на 1 тонну гранулированного пеностекла составит 6184,706 руб.

2.6 Затраты на оплату труда

Количество рабочих, чел	Итого в месяц, руб.	З/п с учетом налогов, руб.	З/п на тонну, руб.
76	1700250	2232428,52	2455,60

Расход денежных средств на заработную плату рабочих и руководства на 1 тонну гранулированного пеностекла составит 2455,60 руб.

2.7 Затраты на электроэнергию, газ

Цена за 1 кВт, руб.	4,7
Общая мощность, кВт	812
Электроэнергия на 1 т, руб.	2418,07

Расход денежных средств на электроэнергию на 1 тонну гранулированного пеностекла составит 2418,07 руб.

Цена за 1 м ³ , руб.	4,0
Общее потребление, м ³	225
Газ на 1 т, руб.	570,24

Расход денежных средств на потребляемый газ на 1 тонну гранулированного пеностекла составит 570,24 руб.

2.8 Затраты на амортизацию

Стоимость оборудования, руб	123237000
Норма годовой амортизации	0,14
Амортизация на 1 тонну, руб	1559,88

Расход денежных средств на амортизацию на 1 тонны гранулированного пеностекла составит 1559,88 руб.

Итого себестоимость 1 тонны гранулированного пеностекла, полученного из специально сваренного стекла составит 20770,86 руб.

ЗАО «Стромизмеритель»

603116, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Гордеевская, 59-Е

Тел/факс (831) 243-12-28

e-mail: stromizmeritel@rambler.ru



АКТ

внедрения результатов исследований Сеник Нины Александровны по получению гранулированного вспененного теплоизоляционного материала на основе диатомита по одностадийной технологии

Настоящий акт составлен по результатам внедрения в 2012 г составов и технологии гранулированного пеностеклокристаллического материала, получаемого на основе диатомита Инзенского месторождения Ульяновской области России.

Технология изготовления пеностеклокристаллического материала включала в себя следующие стадии:

- формование сырцовых гранул из диатомита, гидроксида натрия в твердом виде и газообразователя путем добавления необходимого количества связующего (вода), при условии протекания основной реакции химического взаимодействия диатомита (аморфного кремнезема) с гидроксидом натрия при температуре 70-80 °С в сформованной грануле с образованием гидросиликатов натрия и их охлаждение;
- сушка сырцовых гранул;
- вспенивание высушенного гранулята при температуре не выше 850 °С и их отжиг.

Соотношение компонентов диатомит/каустик постоянно и составляет 83/17 мас. %. В качестве газообразователя используется алюминиевая пудра и глицерин. Количество вводимой в состав исходной шихты добавки (сверх 100 %) составляет: для алюминиевой пудры – 0,7 мас. %, для глицерина – 2,2-3,0 мас. %.

Результаты испытаний показали, что максимальная температура вспенивания для шихт с алюминиевой пудрой составляет 850 °С, для шихт с глицерином – 800 °С. Для обеспечения качественного вспенивания дисперсность диатомита должна находиться в следующих пределах: $d_{50} = 6-7$ мкм (до 12 мкм), $d_{99} < 80$ мкм. При этом частицы измельченного диатомита должны сохранять свою пористую структуру, что способствует формированию ровных, округлых гранул практически без специфического запаховыделения паров щелочи, за счет как адсорбции щелочного компонента высокопористыми частицами диатомита щелочного компонента, так и их активного химического взаимодействия.

Произведенные в вышеуказанный период времени опытные образцы теплоизоляционного пеноматериала имели характеристики, приведенные в таблице.

Таблица - Свойства пеностеклового материала, полученного на основе диатомита Инзенского месторождения

Компонентный состав исходной шихты, масс. %	Фракционный состав, мм	Основные свойства		
		Насыпная масса, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа	Теплопроводность при 20 °С, Вт/м К
Диатомит - 83,	4,0-8,0	180	0,8	0,075
Каустик – 17,	2,0-4,0	240	1,3	0,079
Ал. пудра – 0,7	1,0-2,0	286	1,6	0,084
Диатомит - 83,	4,0-8,0	180	1,2	0,068
Каустик – 17,	2,0-4,0	190	1,4	0,070
Глицерин – 2,2	1,0-2,0	230	1,6	0,073
Диатомит - 83,	4,0-8,0	200	1,5	0,071
Каустик – 17,	2,0-4,0	210	1,5	0,072
Глицерин – 3,0	1,0-2,0	250	1,7	0,075

Полученные образцы гранулированного пеностеклокристаллического материала, в зависимости от компонентного состава масс и их

гранулометрического состава, характеризуются низкой насыпной плотностью (от 180 до 290 кг/м³) с теплопроводностью менее 0,084 Вт/м*К, что определяет перспективность их использования в качестве наполнителей легких бетонов и самостоятельного теплоизоляционного заполнителя.

По результатам проведенных испытаний была предложена схема организации производства гранулированного пеностеклокристаллического материала в условиях ООО ПИК «Диатомит-Инвест» и разработан опытно-технологический регламент производства.

Главный инженер
ЗАО «Стромизмеритель»



Д.Г. Кондратьев