

СИНТЕЗ ПЕНОСТЕКЛА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО КРЕМНЕЗЕМИСТОГО СЫРЬЯ – ОПОКИ

Гольцман Б. М., Яценко Е. А., Комунжиева Н. Ю., Герашенко В. С.

В данной статье рассмотрена возможность применения осадочной горной породы в качестве основного компонента при синтезе пеностекла. С этой целью были синтезированы опытные образцы на основе опоки Ботчинского месторождения, имеющей тонкозернистое строение и полиминеральный состав. Синтез пеностекла осуществлялся по порошковой одностадийной технологии, образцы подвергались обжигу в температурном интервале 800-900 °С с выдержкой 20 минут и последующим отжигом в течение 2-3 минут. В ходе эксперимента было разработано несколько серий образцов с различным шихтовым составом, в частности в некоторые были добавлены гидроксид натрия и фторид натрия для интенсификации процесса вспенивания и повышения спекаемости получаемого материала. В результате исследования синтеза пеностекла при разных температурных режимах было установлено, что: смесь добавок снизила температуру плавления образца до 850 °С; добавление NaF значительно увеличило плотность образцов, однако не повлияло на пористость; наличие в смеси NaOH позволило получить спекшийся образец с плотностью ниже 1000 кг/м³. Был сделан вывод о возможном потенциальном применении синтезированного пеностекла на основе опоки в производстве при условии дальнейшего исследования.

Ключевые слова: пеностекло, вспенивание, природное сырье, кремнеземистая порода, пористая структура, термическая обработка

Введение. Пеностекло представляет собой неорганический пористый материал, активно применяемый в качестве утеплителя в строительной отрасли. Уникальная палитра его свойств обуславливает высокую конкурентоспособность и востребованность пеностекляных изделий у потребителя, а также позволяет прекрасно сочетать пеностекло со всеми известными строительными материалами.

Важным аспектом развития рынка изоляционных материалов является оптимизация эксплуатационных свойств получаемого продукта с одновременным уменьшением его себестоимости. В настоящее время для эффективного решения данных задач успешно применяют замену традиционных сырьевых компонентов на более доступные природные вещества со схожим химическим составом.

В качестве сырья при синтезе пеностекла могут применяться следующие сырьевые материалы: отходы стекольного производства, бой оконного или тарного стекла, гранулят из специально сваренного стекла, легкоплавкие щелочесодержащие горные породы [1–4]. Наиболее часто в стандартной технологии синтеза пеностекла в роли основного компонента используют несортированный стекольный бой, но, как известно, неоднородность его состава приводит к существенным трудностям при получении любого вида пеностекла со стабильными свойствами. В то же время, варка специального стекла с точно установленным химическим составом представляется высокоэнергозатратным процессом, требующим наличия дефицитных материалов и большого резерва времени [3].

Перспективно использовать в качестве основного компонента опал-кristобалитовые породы, в частности в данной статье представлен результат синтеза пеностекла на основе опоки – пористой горной осадочной породы. В ее состав входит до 97 % аморфного мелкозернистого кремнезема с примесями глины, песка и т.д. Опока характеризуется достаточно высокими однородностью и адсорбционными свойствами, обладает значительными природной дисперсностью и структурной пористостью [5–6].

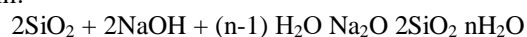
Главным преимуществом опал-кristобалитового сырья является содержание большого количества реакционной аморфной фазы – аморфного SiO₂ (до 70 %). Биогенная структура такого кремнезема обуславливает отличие его свойств от свойств искусственно получен-

ных аморфного диоксида кремния и мелкокристаллического кварца. Несмотря на высокое сродство кремния с кислородом, температура плавления кремнезема опал-кristобалитовых пород ниже (1500-1550 °С), чем температура плавления кварца (1713-1728 °С), что позволяет использовать данные породы в производстве стеклоизделий и изделий на основе стекла. В частности, данный набор свойств обеспечивает возможность синтеза пеностекляного продукта на основе природного сырья по одностадийной технологии методом низкотемпературного термического вспенивания [7].

Немаловажным фактором, определяющим качественные характеристики изоляционного материала, является наличие других стеклообразующих и модифицирующих оксидов, что также позволяет сократить использование дорогостоящих компонентов шихты [8–9].

Материалы и методы

Поскольку предлагаемая технология получения пористого стеклокristаллического материала базируется на одностадийной схеме получения теплоизоляционного продукта, для совмещения процессов силикато- и стеклообразования с процессом вспенивания материала в кремнеземистую породу вводился легкоплавкий компонент в виде каустической соды NaOH. Несмотря на присутствие в опоке собственных газообразующих примесей – структурнопористой воды и основного водного порообразующего минерала – введение газообразующего компонента в значительной степени способствует интенсификации процесса порообразования. Каустическая сода или гидроксид натрия – самая распространенная щёлочь, ее химическая формула NaOH. На стадии приготовления шихты за счет взаимодействия щелочного компонента с аморфизированной кремнеземистой составляющей опоки происходит образование гелеобразных гидросиликатов натрия по реакции:



В результате образуется значительное количество газовой фазы, что объясняет порообразующее действие данной добавки [3].

Все компоненты шихты взвешивались на технических весах и смешивались в фарфоровых ступках до однородного состояния. Процесс гомогенизации шихты играет немаловажную роль при синтезе пеностекла, поскольку высокая дисперсность смеси способствует снижению температуры обжига материала и интенсификации

фикации скорости протекающих реакций при синтезе пеностеклового продукта. Полученная сырьевая смесь увлажнялась до формовочной влажности и формовалась путем ее прессования в металлическом прессе [10]. Обжиг проводился в электрической муфельной печи при температурах 800, 850 и 900 °С. Кубики пеностекла помещались на специальные подставки, изготовленные из огнеупорного материала. Также на них наносился каолиновый порошок во избежание прилипания кубиков при размягчении шихты в процессе обжига [11].

В настоящем исследовании была использована опока Ботчинского месторождения, представляющая собой осадочные отложения, сохранившиеся в виде небольшого остоанца на базальтах и их туфах палеогенового возраста. Она имеет тонкозернистое строение и полиминеральный состав. Основная масса представлена гелевым глобулярно-чешуйчатым опалом с равномерно распределённым глинистым веществом. По химическому составу, представленному в таблице 1, используемая опока относится к кислому силикатному сырью, содержащему большое количество оксида железа и примесей [12].

Таблица 1 – Химический состав опоки Ботчинского месторождения

Массовое содержание оксида, %								
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	SO ₃	ппп
71,20	6,03	12,67	0,74	1,56	1,35	0,42	0,89	5,14

Шихтовые соотношения компонентов синтезированных составов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Шихтовый состав синтезированных образцов

№ состава	Компонент шихты, мас. % (в том числе сверх 100)		
	Опока	NaF	NaOH
1	100	-	-
2	100	10	-
3	80	-	20
4	80	10	20

Для интенсификации спекания и плавления получаемого пеностеклового продукта в составы 2 и 4 был добавлен плавень - фторид натрия (NaF), способствующий снижению температуры плавления материала, тем самым уменьшая энергоёмкость технологического процесса. Кроме того, в составы 3 и 4 была введена каустическая сода (NaOH) с целью увеличения пористости синтезируемого материала. Опока в шихте выступает как каркасоформирующий компонент, который в размягченном состоянии при резком охлаждении образует стекловидный “скелет” пеностекла.

Процесс вспенивания пеностекла проводится в муфельной печи согласно следующему температурно-временному режиму: 1 – нагрев до заданной температуры; 2 – вспенивание с выдержкой 20 минут; 3 – резкое охлаждение в течение 2-3 минут; 4 – отжиг не менее 4-5 часов до комнатной температуры. После образцы извлекались из печи и подвергались внешнему осмотру и замерам [13].

Результаты и их обсуждение

Плотность синтезированных образцов и их пористость представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Плотность и пористость синтезированных образцов

№ состава	Плотность, кг/м ³ при температуре, °С			Пористость, % при температуре, °С		
	800	850	900	800	850	900
1	1132	1261	1121	52	47	52
2	1148	1367	1500	51	42	36
3	772	905	895	67	62	62
4	1392	545	-	41	77	-

Общая пористость определялась по следующей формуле:

$$P = \left[1 - \left(\frac{\rho}{d}\right)\right] \cdot 100\%,$$

где ρ – кажущаяся плотность образца после обжига;
 d – истинная плотность пеностекла, $d = 2167 \text{ кг/м}^3$.

Плотность синтезированного пеностекла рассчитывалась по формуле:

$$\rho = \frac{m}{V},$$

где m – масса образца после обжига, г;

V – объем образца после обжига, см³.

На рисунке 1 представлены размер и внутренняя структура образцов при всех температурах синтеза.

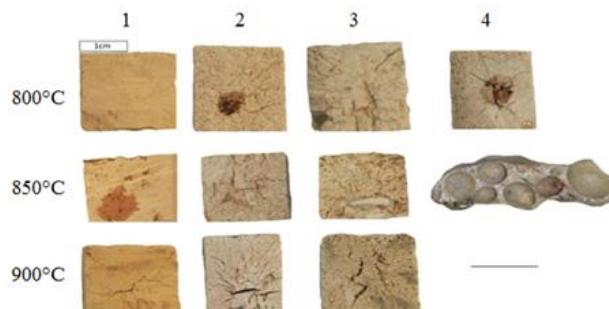


Рисунок 1 – Внутренняя структура синтезированных образцов

Следует отметить, что во время термической обработки силикатных материалов процессы спекания и плавления проходят последовательно [14]. В случае пеностекла спекание сопровождается увеличением плотности из-за сближения частиц шихты, а плавление сопровождается уменьшением плотности за счет вспенивания размягченной массы стекла газами из порообразователя. При этом газ, образовавшийся при разложении порообразующего компонента, расширяется в результате нагрева, увеличивая размер образовавшихся пор в материале.

Степень спекания можно определить также по изменению цвета образца: желто-оранжевый цвет, как в составе 1 на основе опоки без введения добавок, свидетельствует об отсутствии как плавления, так и спекания – что отчетливо видно на рисунке 1, а серо-бежевый (более всего выражен в составе 4) – о сильном оплавлении шихты. По мере повышения температуры вспенивания цвет образцов всех серий становится бледнее, говоря об интенсификации процессов плавления и спекания с ростом температуры. Это подтверждается и графиком зависимости плотности полученных образцов от температуры обжига на рисунке 2, на котором плотность образцов снижается с ростом температуры.

Исходя из графика, можно сделать вывод о том, что среди всех образцов максимальная степень спекаемости

наблюдается при 800 °С, за исключением состава 4, для которого она соответствует 850 °С и является наибольшей во всей серии синтезированных образцов.

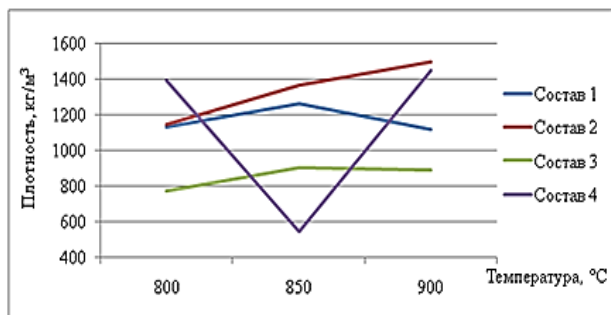


Рисунок 2 – Зависимость плотности образцов от температуры

Составу 1 характерен желто-оранжевый окрас поверхности. Фиксируется небольшой рост прочности с увеличением температуры обжига при максимальной плотности в 1261 кг/м³, а также можно отметить наличие в структуре трещин при 850 °С.

Наиболее спекшаяся структура у состава 2 с добавлением 10 мас. % NaF сформировалась при 900 °С со значением плотности 1500 кг/м³. Вместе с тем, образцы обладают неразвитой пористой составляющей, максимальная пористость соответствует 800 °С и равна 51 %. Состав отличается светло-желтым окрасом, ее белизна растет с температурой обжига. Поверхность образцов для всех температур вспенивания покрыта структурными трещинами.

Составу 3 характерен светло-желтый цвет материала образцов, с незначительным осветлением и снижением

рыхлости при росте температуры. Вследствие взаимной реакции диоксида кремния с гидроксидом натрия происходит интенсификация процесса порообразования в сравнении с предыдущими образцами, значение пористости повышается до максимальных 67,2 % при 800 °С. Наличие пор также фиксируется при внешнем осмотре образца (рисунок 1). Кроме того, увеличению объемного количества пор сопутствует рост степени спекаемости, которая максимальна при 850 °С, а плотность составляет 905 кг/м³. Следует отметить, что структура всех образцов характеризуется наличием трещин. Данная закономерность более всего выражена при максимальной температуре обжига.

Состав 4 при 800 °С образует плотный спек с показателем 1392 кг/м³ и достаточно низкой пористостью в 41 %. Структурные трещины сосредоточены в центральной части образца. Дальнейшее увеличение температуры приводит к значительному росту пористости до 77 %, что является максимальным значением среди всех представленных образцов. Плотность падает до отметки в 545 кг/м³ в связи с образованием крупных пор диаметром до 800 мкм. При максимальной температуре вспенивания состав полностью расплавился.

С целью более подробного исследования внутренней структуры образцов был проведен их микроскопический анализ, результат которого представлен на рисунке 3 (соответствует образцам, синтезированным при 850 °С). Применение метода электронной микроскопии позволило оценить состояние поверхности вспененного материала и его пористой структуры, определить размер образовавшихся пор и их форму.

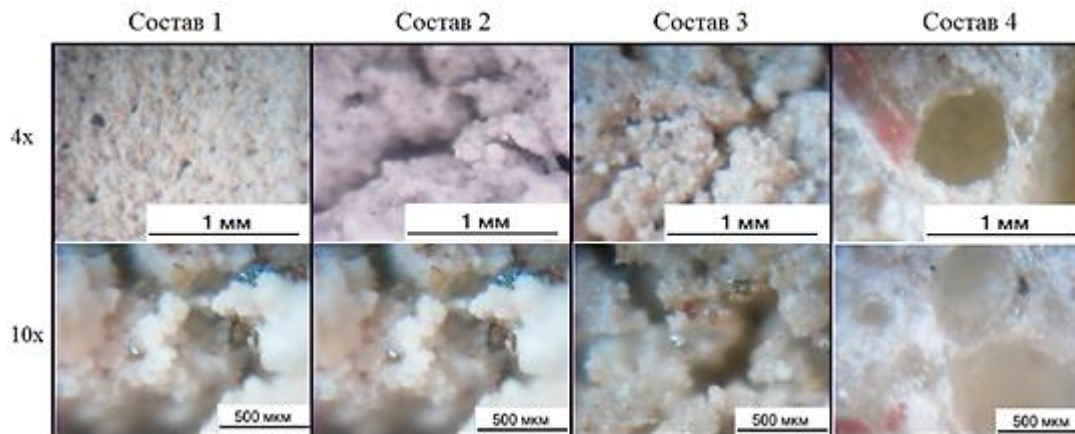


Рисунок 3 – Микроскопия синтезированных образцов при 850 °С

Как при введении фторида или гидроксида натрия в составах 2 и 3 соответственно, так и при их отсутствии в составе 1, микроанализ не выявил наличия развитой пористой структуры в материале. При этом рыхловатость структуры выражена значительно больше всего в составе 3, хуже в составе 2 и лишь при значительном увеличении заметна в составе 1, что указывает предпочтительность использования щелочного компонента с целью снижения плотности пеностеклянного продукта. Совместное добавление фторида натрия и каустической соды в составе 4 привело к полному расплавлению образца, что видно по отсутствию рыхловатости поверхности на микрофотографиях, в отличие от предыдущих составов. Материал отличается характерной спекшейся

структурой поверхности. Кроме того, наличие добавок в данном составе привело к образованию пор диаметром 500-800 мкм правильной сферической или эллипсоидной формы.

Выводы

На основании полученных данных было установлено, что термическая обработка всех составов привела к образованию спекшейся структуры при всех трех температурных режимах. Добавление NaF положительно повлияло на спекаемость, увеличив плотность образца, однако не повлияло на пористость. NaOH проявил себя положительно, дав спекшийся образец с плотностью ниже 1000 кг/м³ и пористостью 61-67 %. Смесь добавок

сильно снизила температуру плавления, вследствие чего образец расплавился при 850 °С.

Таким образом, данная серия образцов на основе опоки по результатам исследований проявила удовлетворительные показатели плотности и пористости в

заданных температурных режимах, что свидетельствует о возможном потенциальном применении в производстве при условии дальнейшего исследования.

Литература:

1. Анчилов Н.Н., Дамдинова Д.Р., Павлов В.Е. Пеностекло на основе местного глинистого сырья и стеклобоя: структура и свойства. – М.: Вестник, 2017. – С. 3-4.
2. Зубехин А.П., Голованова С.П., Яценко Е.А. Основы технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: Учеб. пособие, – М.: КАРТЭК, 2010. – 308 с.
3. Лотов В.А. Получение пеностекла на основе природных и техногенных алюмосиликатов // Стекло и керамика. – 2011. – № 9. – С. 34-37.
4. Бубенков О.А. Кетов А.А., Кетов П.А. Синтез мелкогранулированного пеностеклянного материала из природного аморфного оксида кремния с наноразмерной пористостью // Нанотехнологии в строительстве. – 2010. – № 4. – М.: НаноСтроительство, 2010. – С. 14-21.
5. Вакалова Т.В., Ревва И.Б., Сенник 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.
6. Комузжиева Н.Ю., Гольцман Б.М. Возможность применения диатомита при синтезе пеностекла // Студенческая научная весна-2018: материалы региональной научно-технической конференции (конкурса научных работ) студентов, аспирантов и молодых ученых вузов Ростовской области, г. Новочеркасск, 24-25 мая 2018 г. – Новочеркасск: ЮРГПУ(НПИ), 2018. – С. 204-205.
7. Кетов П.А. Получение строительных материалов из гидратированных полисиликатов // Строительные материалы. – 2012. – № 11. – М.: Вестник, 2012. – С. 22-24.
8. Karandashova N.S., Gol'tsman B.M., Yatsenko E.A. Analysis of Influence of Foaming Mixture Components on Structure and Properties of Foam Glass // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2017.
9. Гольцман Б.М. Яценко Е.А., Геращенко В.С., Комузжиева Н.Ю. Особенности синтеза пеностекла на основе диатомитового сырья // Экология промышленного производства. – 2018. – № 4. – М.: Компас, 2018. – С. 23-25.
10. Smolii, V.A., Yatsenko E.A., Gol'tsman B.M., Kosarev A.S. Influence of Granulometric Composition of Batch on Technological and Physical-Chemical Properties of Granular Porous Silicate Aggregate // Glass and Ceramics. – 2017. – № 7-8, 2017. – Pp. 270-272.
11. Гольцман Б.М. Комбинирование шлаков при производстве теплоизоляционных материалов // Научное обозрение, 2014. – С. 75-78.
12. Дистанов, У. Г. В. А. Копейкин, Т. А. Кузнецова Кремнистые породы СССР (диатомиты, опоки, трепелы, спонголиты, радиоляриты). – Казань: Татарское книгоиздательство, 1976. – 412 с.
13. Демин, А. М. Расчет свойств сырца пеностекла в интервале температур термообработки // Физика и химия стекла. – 2013. – Т. 39. – 4, 2013. – С. 660-666.
14. Вакалова Т.Е., Карионова Н.П., Ревва И.Б., Сенник Н.А. Эффективные теплоизоляционные керамические материалы на основе диатомитовых пород и другого силикатного сырья // Новые огнеупоры. – 2010. – № 4, 2010 – С. 44.

References:

1. Anchilov N.N., Damdinova D.R., Pavlov V.E. Penosteklo na osnove mestnogo glinistogo syr'ya i stekloboya: struktura i svoystva [Foamglass based on local clay raw materials and cullet: structure and properties] – М.: Vestnik, 2017. – Pp. 3-4 (in Russian).
2. Zubekhin A.P., Golovanova S.P., Yatsenko E.A. Osnovy tekhnologii tugoplavkikh nemetallicheskih i silikatnykh materialov: Ucheb. posobiye [Fundamentals of technology of refractory non-metallic and silicate materials: Textbook. allowance] – М.: KARTEK, 2010. – 308 p. (in Russian).
3. Lotov V.A. Polucheniye penostekla na osnove prirodnykh i tekhnogennykh alyumosilikatov [Obtaining foam glass based on natural and industrial aluminosilicates] *Glass and Ceramics*. – 2011. – No. 9, – Pp. 34-37 (in Russian).
4. Bubenkov O.A. Ketov A.A., Ketov P.A. Sintez melkogranulirovannogo penosteklyannogo materiala iz prirodnogo amorfno oksida kremniya s nanorazmernoy poristost'yu [The synthesis of finely granulated foamglass material from natural amorphous silicon oxide with nanoscale porosity] *Nanotechnology in construction*. – 2010. – No. 4, – М.: NanoStroitelstvo, 2010. – Pp. 14-21 (in Russian).
5. Vakalova T.V., Revva I.B., Sennik H.A., Stryukov B.C. Teploizolyatsionnyye keramicheskiye materialy s ispol'zovaniyem prirodnogo vspuchennogo syr'ya [Heat-insulating ceramic materials using natural expanded raw materials] *Reports of the 10th Anniversary All-Russian n-pr. conf. "Technique and production technology of heat-insulating materials from mineral raw materials*, – Bysk: BTI AltGTU, 2010. – Pp.140-143 (in Russian).
6. Komunzhieva N.Yu., Gol'tsman B.M. Vozmozhnost' primeniya diatomita pri sinteze penostekla [The possibility of using diatomite in the synthesis of foam glass] *Student's scientific spring-2018: materials of the regional scientific and technical conference (competition of scientific papers) of students, graduate students and young scientists of higher education institutions of the Rostov Region, Novochoerkassk, May 24-25, 2018*, – Novochoerkassk: SRMU (NPI), 2018. – Pp. 204-205 (in Russian).
7. Ketov P.A. Polucheniye stroitel'nykh materialov iz gidratirovannykh polisilikatov [Obtaining building materials from hydrated polysilicates] *Building materials*. – 2012. – No. 11, – М.: Bulletin, 2012. – Pp. 22-24 (in Russian).
8. Karandashova N.S., Gol'tsman B.M., Yatsenko E.A. Analysis of Influence of Foaming Mixture Components on Structure and Properties of Foam Glass // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2017.
9. Gol'tsman, B.M. Yatsenko E.A., Gerashchenko V.S., Komunzhieva N.Yu. Osobennosti sinteza penostekla na osnove diatomitovogo syr'ya [Features of the synthesis of foamglass based on diatomaceous raw materials] *Ecology of industrial production*. – 2018. – No. 4, – М.: Compass, 2018. – Pp. 23-25 (in Russian).
10. Smolii, V.A., Yatsenko E.A., Gol'tsman B.M., Kosarev A.S. Influence of Granulometric Composition of Batch on Technological and Physical-Chemical Properties of Granular Porous Silicate Aggregate // Glass and Ceramics. – 2017. – No. 7-8, 2017. – Pp. 270-272.
11. Gol'tsman B.M. Kombinirovaniye shlakov pri proizvodstve teploizolyatsionnykh materialov [The combination of slag in the production of heat-insulating materials] *Scientific Review*, 2014. – Pp. 75-78 (in Russian).
12. Distanov U.G. V.A. Kopeikin T.A. Kuznetsova

Kremnistyye porody SSSR (diatomity, opoki, trepely, spongolity, radiolyarity) [Siliceous rocks of the USSR (diatomites, flasks, tripoli, spongolites, radiolarites)], – Kazan: Tatar book publishing house, 1976. – 412 p (in Russian).

13. Demin, A. M. Raschet svoystv syr'tsa penostekla v intervale temperatur termoobrabotki [Calculation of the properties of raw foam glass in the temperature range of heat treatment] *Physics and chemistry of glass.* – 2013. – Vol. 39. – No. 4, 2013. – Pp. 660-666 (in Russian).

14. Vakalova T.E., Karionova N.P., Revva I.B., Senik H.A. Effektivnyye teploizolyatsionnyye keramicheski materialy na osnove diatomitovykh porod i drugogo silikatnogo syr'ya [Effective heat-insulating ceramic materials based on diatomite rocks and other silicate raw materials] *New refractori.* – 2010. – No. 4, 2010. – Pp. 44 (in Russian).

Научно-исследовательская работа выполняется при поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам (конкурс 2019-2021 года), Проект СП-578.2019.1.

Гольцман Борис Михайлович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Общая химия и технология силикатов» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова (ЮРГПУ(НПИ)), *E-mail:* boriuspost@gmail.com

Яценко Елена Альфредовна – доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой «Общая химия и технология силикатов» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова (ЮРГПУ(НПИ)), *E-mail:* e_yatsenko@mail.ru

Комунжиева Наталья Юрьевна – студентка, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова (ЮРГПУ(НПИ)), *E-mail:* in-space.8@yandex.ru

Герашенко Валерия Сергеевна – студентка, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова (ЮРГПУ(НПИ)), *E-mail:* val.geraschencko@yandex.ru