



УДК 541.183

Поступила 22.07.2015

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВСПЕНЕННОГО ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЩЕЛОЧНО-СИЛИКАТНОЙ КОМПОЗИЦИИ И ШУНГИТА OBTAINMENT AND PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF THE FOAMED HEAT-INSULATING MATERIAL BASED ON ALKALI SILICATE COMPOSITION AND SHUNGITE

*В. А. ЛОМОНОСОВ, А. Р. ЦЫГАНОВ, А. С. ПАНАСЮГИН, М. В. НОВИЦКАЯ, Л. М. ГУЗОВА,
Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь*

*V. A. LOMONOSOV, A. R. TSYGANOV, A. S. PANASYUGIN, M. V. NOVITSKAYA, L. M. GUZOVA, Belarusian
National Technical University, Minsk, Belarus*

Получены и исследованы физико-механические свойства вспененного теплоизоляционного материала на основе щелочно-силикатной композиции и шунгита. В ходе исследований определены соотношения компонентов шихты, при которых возможно получить оптимальное соотношение механические свойства/теплопроводность. Установлено, что композиционные материалы, полученные с наполнителем из шунгита, обладают более пористой структурой (до 76% от объема материала) и отличаются более однородным распределением пор по размеру (от 0,11 до 0,2 мм).

Physical and mechanical properties of foamed heat-insulating material based on alkali silicate composition and shungite were investigated. The studies determined the ratio of the components of the charge with which it is possible to obtain the optimal ratio of mechanical properties/thermal conductivity. Found that composite materials obtained from shungite filler, have a more porous structure (up to 76% of the volume of the material) and are more uniform distribution of pore size (from 0.11 to 0.2 mm).

Ключевые слова. *Щелочно-силикатная композиция, шунгит, теплоизоляционный материал.*

Keywords. *Alkali-silicate composition, shungite, thermal insulation material.*

Интерес к технической продукции из пеносиликатных материалов значительно вырос в последнее время. Это обусловлено, прежде всего, наличием у них целого спектра полезных свойств, основными из которых являются относительно малый удельный вес изделия, негорючесть (пожаробезопасность), нетоксичность, экологическая чистота производства и, как следствие, широкий диапазон применения.

В области теплоизоляционных материалов весьма перспективными нам представляются вспененные материалы, полученные из щелочно-силикатных композиций на основе кремнистых пород и жидкого стекла, выступающего как вспенивающий реагент [1–3]. В настоящее время уже разработаны легко-весные теплоизоляционные материалы (на основе как природного, так и синтетического кремнезема), предназначенные, в первую очередь, для эффективного снижения теплообмена рабочих поверхностей объектов с окружающей средой [4].

Известно, что при образовании щелочно-силикатной вспененной композиции функции связующего выполняет ксерогель кремниевой кислоты, формирующийся при термическом либо химическом отверждении жидкого стекла. Его структура обычно представляет собой малопрочную и высокопористую коагуляционно-конденсированную систему, что часто обуславливает низкие эксплуатационные характеристики конечного продукта. Эффективным способом улучшения этих свойств и с целью расширения областей применения данного материала является оптимизация состава сырьевой смеси (как функциональных добавок, так и наполнителей), а также разработка технологических схем, позволяющих эффективно управлять процессами формирования микро- и макроструктуры изделия.

В данной работе нами рассмотрена возможность использования в качестве наполнителя шунгитовых пород при получении вспененных теплоизоляционных материалов.

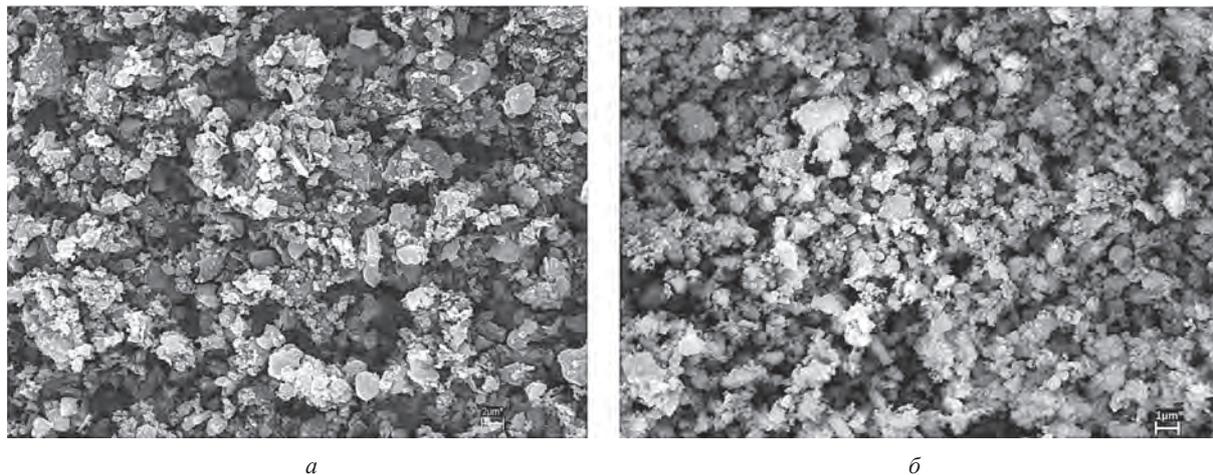


Рис. 1. Микроструктура частиц минерала шунгита (а) и аэросила (б) после активационного помола в шаровом дезинтеграторе

По своей структуре шунгит – это природный композит, имеющий объемную структуру, сформированную оксидом кремния, в дефектные полости которой встроены частицы углерода [5].

Углеродная составляющая образует специфическую надмолекулярную структуру, основой которой является графитоподобный углерод модификации 2Н, находящийся в виде хорошо окристаллизованной кристаллографической фазы [6].

Наличие уникальной матричной структуры у шунгитовых минералов определяет и комплекс его функциональных свойств, главными из которых являются высокая механическая прочность, электропроводность, каталитическая, сорбционная и бактерицидная активность, способность экранировать электромагнитные излучения.

Способность к взаимодействию со всеми связующими обеспечивает получение специализированных строительных материалов [7, 8]. Такое сочетание свойств может быть востребовано при изготовлении теплоизоляционных материалов для защиты промышленных и бытовых помещений, коммуникационных линий, электро- и газонагревательных приборов и т. д. от теплового и электромагнитного воздействия (например, от индукционных печей сталеплавильных цехов).

В связи с этим целью настоящей работы являлись синтез неорганического, теплоизоляционного, пористого материала на основе щелочно-силикатной композиции с использованием природного минерала шунгита и исследование его свойств.

Пеносиликатные материалы получали методом горячего вспенивания, который включал следующие этапы: приготовление сырьевой композиции, ее отверждение, грануляция отвержденной смеси, сушка гранулята, высокотемпературное вспенивание гранулята.

В качестве основного компонента для приготовления легковесных вспененных материалов использовали жидкосиликатную композицию, представляющую собой вязкую консистенцию, состоящую из силиката натрия (жидкое стекло с силикатным модулем $m = 3$, влагосодержанием 55% и плотностью не ниже $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$), наполнителя и добавок. Используя литературные и экспериментальные данные, в качестве наполнителя был выбран мелкодисперсный минерал шунгит и аэросил. С целью увеличения химической активности частиц наполнителя (в частности, шунгита) проводили предварительный его помол на шаровой мельнице (рис. 1).

При приготовлении жидкосиликатной композиции исходные компоненты смешивали в различных массовых пропорциях до однородного состояния, при этом частицы кремнезема, находящегося в смеси, взаимодействовали с силикатом натрия, образуя поликремниевую кислоту. Нагревая полученную смесь инициировали и ускоряли процесс полимеризации кислоты, который сопровождался изменением структуры от цепочной к слоистой, а затем и к образованию трехмерной каркасной сетке [9]. Таким образом, получали отвержденный композитный материал. Практически все составы с различным соотношением жидкого стекла и наполнителя окончательно отверждались в диапазоне температур 60–90 °С в течение 4–6 ч. После отверждения полученный продукт измельчали и выбирали фракцию с размерами гранул от 3 до 10 мм. Сушка гранулята осуществлялась при температуре 150 °С 30 мин с целью предотвращения слипания гранул. Вспенивание гранулята осуществляли при температуре 400–450 °С в закрытых разборных металлических формах при получении материалов в форме плит.

В процессе формирования крупных частиц поликремниевой кислоты (реакция полимеризации) происходит встраивание молекул воды в структуру вещества. Одна часть воды адсорбирована на поверхности частиц, а другая находится в химически связанном состоянии. При последующей термообработке такого продукта содержащаяся в ней вода (в основном силанольная и молекулярная, сильно связанная водородными связями с немостиковыми атомами кислорода) вскипает с образованием большого количества мелких пор. В результате получается материал с низкой плотностью.

Как отмечалось выше, в качестве кремнийсодержащего наполнителя был опробован природный шунгит, имеющий сложный минеральный состав. Результаты фазового анализа шунгита приведены в табл. 1.

Таблица 1. Фазовый состав шунгита

Фаза	Среднее содержание фаз, мас. %
Мусковит $K(Al_{1,91}Fe_{0,09})(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	14,63
Оксид кремния SiO_2	34,8
Ферросилиций $FeSi$	1,1
Карбонат кальция $CaCO_3$	0,6
Пирит FeS_2	2,3
Железа оксид Fe_2O_3	14,6
Углерод C	27,4
Железо Fe	3,8
H_2O (кристаллизационная)	0,77

В ходе исследований были получены пеносиликатные материалы, физико-механические свойства которых в зависимости от соотношения исходных компонентов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Свойства пеносиликатного материала на основе природного шунгита

Состав композиции	Плотность, $г/см^3$	Коэффициент вспенивания K , ед.	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Прочность при сжатии σ , МПа
Жидкое стекло (ЖС) + шунгит/ аэросил (70:25/5)	0,47	2–3	0,21	0,4–0,5
ЖС + шунгит/ аэросил (80:15/5)	0,34	3–5	0,17	0,7–0,8
ЖС + шунгит/ аэросил (87:12/5)	0,25	4–6	0,11	0,7–0,9
ЖС + шунгит (90:10)	0,2	7–8	0,09	0,3–0,4
ЖС + шунгит/ аэросил + борная кислота (84:15:1)	0,43	3–4	0,21	1,4–1,6
ЖС + шунгит/ аэросил + бура (80:16:4)	0,35	4–5	0,15	0,9–0,2
ЖС + шунгит/ аэросил + бура (86:11:3)	0,39	4	0,20	1,1–1,2

Из серии проведенных экспериментов установлено, что твердофазный наполнитель (измельченный шунгит) в количестве до 15 мас. % не оказывает отрицательного влияния на процессы вспенивания при получении пеносиликатного материала (рис. 2). Пенообразующая смесь, полученная на основе мелкоди-

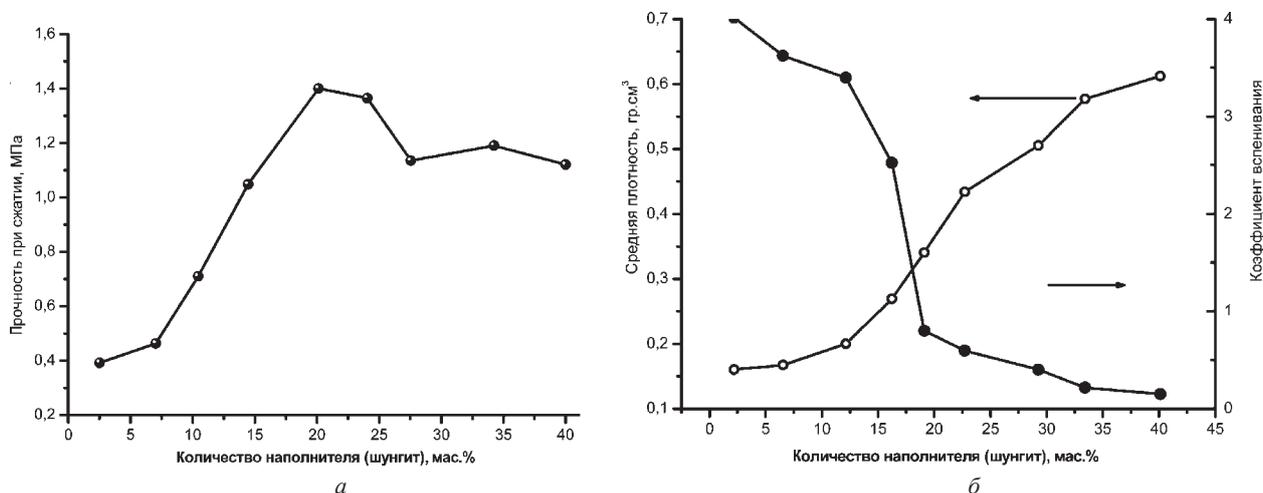


Рис. 2. Зависимость показателей прочности (а), плотности и коэффициента вспенивания материала (б) от количества наполнителя (минерал шунгит, ~10 мкм)

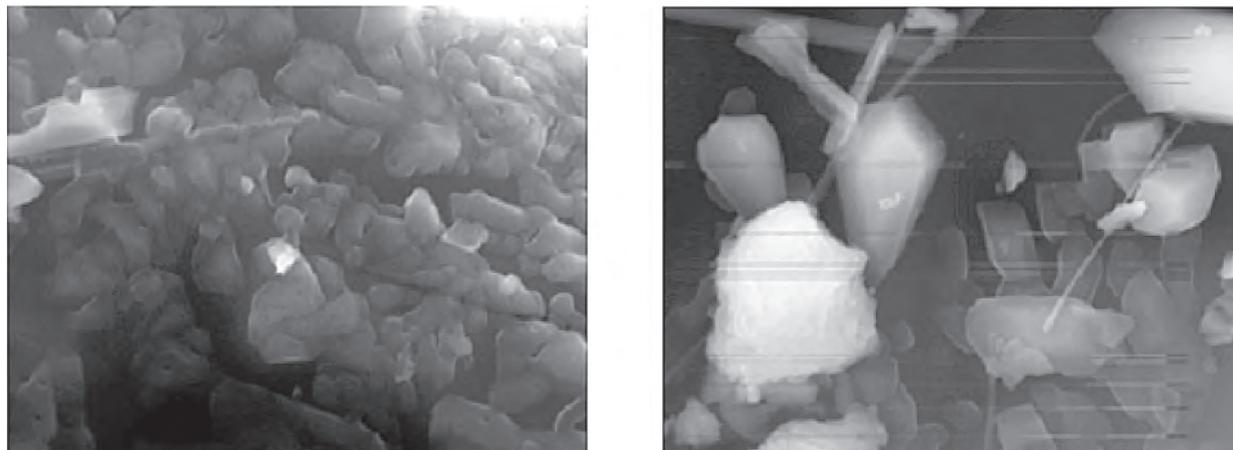


Рис. 3. Микроструктура образца, полученного из щелочно-силикатной композиции на основе шунгитового наполнителя

сперсного шунгита, относится к группе средневспенивающихся с коэффициентом вспенивания $K = 4$. При введении водопоглощающих (борсодержащих) соединений отмечается заметное повышение механической прочности образцов, однако одновременно существенно снижается вспучиваемость гидрогеля, что приводит к утяжелению пеноматериалов, увеличению плотности и величины их теплопроводности.

Следует отметить, что композиционные материалы, полученные с наполнителем из шунгита, обладают развитой пористой структурой (до 76% от объема материала) и отличаются более однородным распределением пор по размеру (от 0,11 до 0,2 мм), что связано с участием кристаллизационной воды, присутствующей в шунгите, в процессе вспенивания.

Таким образом, можно сделать вывод, что силикатная составляющая минерала, вероятно, частично взаимодействует с жидким стеклом. Это приводит к образованию достаточно однородной структуры межпоровых перегородок, в то же время углеродная составляющая, не взаимодействуя с жидким стеклом, сохраняет свою надмолекулярную структуру, следовательно, и в целом структуру исходного минерала, что достаточно отчетливо наблюдается при сопоставлении рис. 1, а и 3. Из рисунков видно, что, как в случае исходного шунгита, так и шунгита, использованного при синтезе вспененных материалов, форма его кристаллов практически мало изменяется, сохраняя чешуйчатую форму.

Полученные результаты позволили экспериментально подобрать состав щелочно-силикатной смеси и получить легковесные пеносиликатные материалы (в виде плиток) с приемлемыми физико-химическими характеристиками (рис. 4).

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что введение в сырьевую смесь из жидкого стекла в качестве наполнителей аэросила и шунгита, а также малых количеств (не более 5–6%) тетрабората натрия обеспечивает получение при температуре вспучивания 360–450 °С мелкопористого материала, для которого характерны более однородная микроструктура и высокие значения прочности на сжатие. Однако коэффициент вспучивания K несколько снижается. Поскольку пенообразование обусловлено участием в процессе поризации щелочно-силикатной смеси значительного количества газовой фазы (паров воды), а в чистом жидком стекле вода полностью входит в его полимерную структуру, то быстро оно и удаляется в момент вспенивания, обеспечивая высокие значения K . Введение же добавок и наполнителя в состав жидкостекольной композиции приводит к частичному разложению жидкого стекла с выделением кремнегеля и переходом воды из адсорбционного и хемосорбционного состояния в свободное. Уменьшение количества воды в структуре композиции в силу химических процессов, а также удаления свободной воды при отверждении пиропластической массы (для создания однородной пористости) и приводит к некоторому снижению коэффициента вспенивания материала.

Такая продукция может быть использована в качестве элементов в многослойных ограждающих конструкциях, противопожарной защите, для теплоизоляции различных



Рис. 4. Образец пеносиликатного материала на основе щелочно-силикатной композиции

видов технологических и бытовых печей либо другого термического оборудования промышленного назначения.

Литература

1. Верещагин В. И., Борило Л. П., Козик А. В. Пористые композиционные материалы на основе жидкого стекла и природных силикатов // Стекло и керамика. 2002. № 9. С. 26–28.
2. Борило Л. П., Козик А. В., Мишенина Л. Н. Целенаправленный синтез керамических материалов на основе щелочных силикатов // Перспективные материалы, технологии, конструкции. Красноярск, 1999. Вып. 5. С. 57–59.
3. Верещагин В. И., Борило Л. П., Козик А. В. Физико-химическое изучение пористых композиционных материалов на основе SiO₂ // Химия и химическая технология. 2003. Т. 46. Вып. 8. С. 138–140.
4. Орлов Д. Л. Пеностекло – теплоизоляционный материал XXI века // Стекло мира. 2003. № 2. С. 69.
5. Калинин Ю. К., Калинин А. И., Скоробогатов Г. А. Шунгиты Карелии – для новых строительных материалов, в химическом синтезе, газоочистке, водоподготовке и медицине. Санкт-Петербург, 2008. 229 с.
6. Панасюгин А. С., Цыганов А. Р., Ломоносов В. А. и др. Исследование структуры и физических свойств шунгитовых пород // Литье Украины. 2015. № 2. С. 11–14.
7. Баранов В. А., Савинков А. И., Савинков Р. И. Фильтр для очистки питьевой воды «Горный»: Пат. Российской Федерации № 2004106502/15, заявл. 05.03.2004, опуб. 20.03.2006.
8. Ануфриева С. И. Оценка возможности использования природного материала – шунгита для очистки нефтесодержащих стоков / С. И. Ануфриева, Б. И. Исаев, Ю. Н. Лосев и др. // Научно-технический центр «Машэкология», Санкт-Петербург, 1999. С. 6–10.
9. Кудрявцев П. Г., Вольхин В. В. Золь-гель-процессы и некоторые его технологические приложения // Тез. докл. семинара «Золь-гель-процессы получения неорганических материалов», Пермь, 1991. С. 3–5.

References

1. Vereshchagin V. I., Borilo L. P., Kozik A. V. Poristye kompozicionnye materialy na osnove zhidkogo stekla i prirodnyh silikatov [Porous composite materials based on liquid glass and natural silicates]. *Steklo i keramika – Glass and ceramics*, 2002, no. 9, pp. 26–28.
2. Borilo L. P., Kozik A. V., Mishenina L. N. Celenapravlennyj sintez keramicheskikh materialov na osnove shhelochnyh silikatov [Purposeful synthesis of ceramic materials based on alkaline silicates]. *Perspektivnye materialy, tehnologii, konstrukcii – Promising materials, technologies, desing*. Krasnoyarsk, 1999, outp. 5, pp. 57–59.
3. Vereshchagin V. I., Borilo L. P., Kozik A. V. Fiziko-himicheskoe izuchenie poristykh kompozicionnykh materialov na osnove SiO₂ [Physico-chemical study of porous composite materials based on SiO₂]. *Himija i himicheskaja tehnologija – Chemistry and chem. technology*, 2003, vol. 46, outp. 8, pp. 138–140.
4. Orlov D. L. Penosteklo – teploizoljacionnyj material XXI veka [Foam glass insulating material of the XXI century]. *Steklo mira – Glass world*. 2003, no. 2, pp. 69.
5. Kalinin Y. K., Kalinin A. I., Skorobogatov G. A. *Shungity Karelii – dlja novyh strojmaterialov, v himicheskom sinteze, gazoochistke, vodopodgotovke i medicine* [The shungites of Karelia – for new building materials, chemical synthesis, gas cleaning, water treatment and medicine]. Sankt-Peterburg, 2008, 229 p.
6. Panasyugin A. S., Tsyganov A. R., Lomonosov V. A. and etc. Issledovanie struktury i fizicheskikh svojstv shungitovykh porod [Research of structure and physical properties of shungite]. *Lit'e Ukrainy – Casting of Ukraine*, 2015, no. 2, pp. 11–14.
7. Baranov V. A., Savinkov A. I., Savinkov R. I. Fil'tr dlja ochistki pit'evoj vody «Gornyj» [Filter for drinking water purification «Mountain». *The patent of the Russian Federation № 2004106502/15*, app. 05.03.2004, publ. 20.03.2006.
8. Anufrieva S. I., Isaev B. I., Losev Yu. N. and etc. Ocenka vozmozhnosti ispol'zovanija prirodnogo materiala – shungita dlja ochistki neftesoderzhashhih stokov [Evaluating the possibility of using natural material – shungite for cleaning oily waste]. *Nauchno-tehnicheskij centr «Mashjekologija» – Scientific-technical center «Mashecologia»*. Sankt.-Peterburg, 1999, pp. 6–10.
9. Kudryavtsev P. G., Volkhin V. V. Zol'-gel' processy i nekotorye ego tehnologicheskie prilozhenija [Sol-gel processes and some of its technological applications]. *Proc. Dokl. seminar «Sol-gel processes for the preparation of inorganic materials»*, Perm, 1991, pp. 3–5.

Сведения об авторах

Панасюгин Александр Семенович, заведующий научно-исследовательской испытательной лабораторией очистки газовых выбросов «НИИЛОГАЗ» Белорусского национального технического университета, канд. хим. наук. E-mail: niilogaz@tut.by.

Цыганов Александр Римович, проректор по учебной работе и международному сотрудничеству Белорусского национального технического университета, академик НАН Беларуси.

Ломоносов Владимир Александрович, заведующий научно-исследовательской лабораторией физической химии конденсированных сред Белорусского государственного университета, канд. хим. наук. E-mail: lva_minsk@tut.by.

Information about the authors

Panasyugin Alexandr, head of the research test laboratory for purification of gas emissions «NIIOLOGAS» of the Belarusian National Technical University, candidate of chemical sciences. e-mail: niilogaz@tut.by

Tsyganov Alexandr, Vice-Rector on educational work and international cooperation of the Belarusian National Technical University, academician of NAS of Belarus.

Lomonosov Vladimir, head of the research laboratory of physical chemistry of condensed matter of the Belarusian State University, candidate of chemical sciences. E-mail: lva_minsk@tut.by.