

УДК 666.189.3

И. М. Терещенко, О. Б. Дормешкин, А. П. Кравчук, Б. П. Жих
Белорусский государственный технологический университет

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕГЕЛЯ ПО ОДНОСТАДИЙНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Разработана одностадийная технология получения теплоизоляционных материалов на основе кремнегеля – отхода производства AlF_3 , включающая следующие основные стадии: гидротермальный синтез полисиликата, гранулирование, классификацию и вспенивание. По сравнению с известными аналогами она отличается существенно меньшей энергоемкостью, не требует сложного и дорогостоящего оборудования, позволяет варьировать гранулометрический состав вспененного продукта (от 0,5 до 30,0 мм). Определяющее влияние на стабильность качества получаемого продукта оказывают процессы деполимеризации и поликонденсации, протекающие на стадии синтеза гидросиликатов из кремнегеля в результате воздействия NaOH. Установлено, что только при условии разделения стадий деполимеризации и поликонденсации кремнегеля во времени возможно получение вспененного конечного продукта с насыпной плотностью менее 200 кг/м^3 .

Определены значения технологических параметров процесса (кремнеземистый модуль, температура суспензии, интенсивность ее перемешивания, температура вспенивания, количество и тип модифицирующих добавок) синтеза теплоизоляционных материалов. Необходимая концентрация активного растворенного кремнезема в суспензии обеспечивается при 15–30 мин интенсивного перемешивания реакционной смеси, подогретой до температуры не выше $35\text{--}40^\circ\text{C}$. Для регулирования скорости поликонденсации наиболее эффективным является введение углерода в количестве 0,2–0,3%. Быстрый переход суспензии в гель достигается при ее нагреве до $70\text{--}80^\circ\text{C}$ в течение 10–15 мин. Синтезированные по предложенной технологии гели после старения и вспенивания при температуре $450\text{--}500^\circ\text{C}$ обеспечивают получение теплоизоляционных материалов, которые по своим показателям не уступают зарубежным.

Ключевые слова: пеностекло, суспензия кремнегеля, гелеобразование, вспенивание, углерод, теплопроводность, плотность насыпная, водостойкость.

I. M. Tereschenko, O. B. Dormeshkin, A. P. Kravchuk, B. P. Zhih
Belarusian State Technological University

PRODUCING OF THERMAL INSULATING MATERIALS ON THE BASIS OF SILICA GEL BY ONE-STAGE PROCESSING TECHNOLOGY

The one-stage processing technique for producing of thermal insulation materials based on silica gel has been developed. Silica gel is AlF_3 , waste products including following main stages: hydrothermal synthesis polysilicate, granulation, classification and foaming. As compared with well-known analogs, it differs significantly in lower power consumption, does not require complex and expensive equipment, provides the possibility of varying boundary-granulometric composition of the foam product (0.5 to 30 mm). The main influence on the stability of the product quality is caused by the processes of depolymerization and condensation occurring on the stage of hydrosilicates synthesis from the silica gel because of NaOH addition. It was found out that a final foamed product with a bulk density less than 200 kg/m^3 can be produced only if depolymerization and polycondensation of the silica gel stages are separated at the time.

The values of process parameters (silica module, suspension temperature, the intensity of her mixing, foaming temperature, the quantity and type of modifiers) synthesis of heat-insulating materials have been defined. The required concentration of dissolved silica in the suspension is provided by its intensive mixing for 15–30 min. The temperature of the mixture should not exceed $35\text{--}40^\circ\text{C}$. The most effective technique for the speed polycondensation control is to additive a carbon. Its amount should not be more than 0.2–0.3%. Fast transition gel suspension is achieved when it is heated to $70\text{--}80^\circ\text{C}$ for 10–15 min. After aging and foaming of gels at a temperature of $450\text{--}500^\circ\text{C}$ the proposed processing technique allows one to produce the thermal insulation materials possessing the characteristics which are not inferior to those of the foreign ones.

Key words: foamed glass, suspension of silica gel, gelation, foaming, carbon, thermal conductivity, density bulk, water resistance.

Введение. Сочетание высокого уровня теплоизоляционных характеристик с долговечностью и экологической чистотой поставило пеностекло на длительный период вне конкуренции с другими подобными материа-

лами (органическими и неорганическими). Тем не менее пеностекло, производимое по порошковой технологии, не стало материалом широкого применения из-за следующих факторов:

- использования специально синтезируемого гранулята либо сортированного стеклобоя;
- тонкого помола шихты (энергозатраты до $110 \text{ кВт} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$);
- термообработки шихты и отжига, которые являются весьма затратными операциями (расход энергии до $600 \text{ кВт} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$).

Менее затратной показала себя технология гранулированного пеностекла, хотя и здесь имеются ограничения по применению, в первую очередь по паронепроницаемости и присутствию в структуре сероводорода. Получают его из тонкомолотой смеси стеклобоя и газообразователя путем гранулирования и последующего вспенивания. В этом случае технологический процесс существенно упрощается в сравнении с плитным: энергозатраты на термообработку продуктов составляют $240\text{--}270 \text{ кВт} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$, снижены требования к составу сырья и используемому оборудованию. И хотя по теплотехническим свойствам оно несколько уступает блочному, но обладая существенно меньшей ценой, пользуется определенным спросом при производстве легких бетонов, тепло- и звукоизолирующих засыпок. Крупным недостатком данного продукта все же является использование стекла, на получение которого затрачиваются большие средства.

В этой связи в разное время предпринимались попытки получения теплоизоляторов, аналогичных пеностеклу по свойствам, но на базе других видов сырья. Например, получены материалы с ячеистой структурой на основе различных природных силикатов: пластичных глин, перлита, цеолитовых туфов, трепела и диатомита [1–3]. Получаемые изделия имеют широкий диапазон кажущейся плотности и теплопроводности. Общим же для них является метод формирования ячеистой структуры за счет газовыделения в силикатной матрице, доведенной до пиропластического состояния. В подобных материалах помимо стекло- и газовой фаз может присутствовать и значительная доля кристаллической составляющей. Поскольку стекло в данном случае не является исходным сырьем, логичнее называть подобные материалы не пеностеклом, а материалом горячего вспенивания. Такой подход позволяет не только выделить существующие близкие по сути технологии в отдельную группу, но и создает предпосылки для синтеза функционально новых материалов.

В настоящее время можно утверждать, что синтез вспененного материала из предварительно полученного стекла иррационален, поскольку предполагает двойную термообработку. Известно, что в период варки стекла удаляется большой объем газовой фазы, затем расплав

охлаждают, диспергируют, в полученный порошок вводят газообразователи и вновь нагревают. В то же время известно, что силикато- и стеклообразование можно реализовать при температурах менее 800°C , что существенно ниже, чем температура варки стекла ($1450\text{--}1500^\circ\text{C}$). А это как раз температурная зона синтеза пеностекла. Таким образом, существует техническая возможность совмещения двух различных процессов: синтеза стекла и формирования его ячеистой структуры в одну стадию, т. е. перехода к технологии одностадийного синтеза пеностеклянных материалов. Зарубежный и собственный опыт показывает, что при одностадийной технологии получения пеностекла температура синтеза может быть существенно ниже ($200\text{--}600^\circ\text{C}$), что является резервом экономии.

Важно, что в этом случае расширяется сырьевая база, в производство вовлекается целый ряд местных силикатных пород с высокой дисперсностью как природного (глины, опоки, трепела, диатомиты и др.), так и техногенного происхождения (отходы горнообогательных предприятий, металлургические шлаки и др.). Фактически использование дешевого силикатного сырья в процессе одностадийного синтеза вспененного материала становится основополагающей тенденцией на ближайшее время.

Предлагаемый подход позволяет не только существенно снизить энергозатраты, но и упростить технологический процесс, уменьшая количество его стадий. Известно, что помол стекла является весьма затратной операцией: помимо высоких удельных энергозатрат ($95\text{--}110 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$), следует считаться с высоким абразивным износом и энергонапряженностью оборудования, поскольку качество получаемого пеноматериала в первую очередь зависит от дисперсности шихты. Отсюда следует один из важнейших технологических принципов новой технологии: минимальной плотностью будут обладать те пеноматериалы, исходные компоненты которых имеют размеры, близкие к молекулярным, т. е. порошки вообще не следует готовить, а синтез следует осуществлять из растворов или гелей. В этом случае возможным становится получение толщины стенок ячеек в материале менее 1 мкм и, соответственно, насыпной плотности около $70\text{--}80 \text{ кг}/\text{м}^3$. При использовании же порошковой технологии естественным решением является отказ от помола и использование природного дисперсного сырья.

Основная часть. Целью настоящей работы является изучение возможности получения вспененных теплоизоляционных материалов, обладающих свойствами пеностекла, путем низкотемпературного синтеза из гидрогелей

силикатов, получаемых предварительно из кремнегеля – отхода производства AlF_3 .

В основу метода получения указанных материалов положен процесс выщелачивания аморфного кремнезема из исходного сырья едким натром. Данный метод ранее использовался для получения жидкого стекла, однако широкого распространения не получил из-за образования нерастворимого осадка и сложности его отделения [3].

В данном же случае его использование видится чрезвычайно эффективным ввиду следующих положений:

- искомый материал получают путем вспенивания не механической смеси компонентов, а синтезируемого химического продукта (гидрогеля), содержащего в своем составе все необходимые ингредиенты как для стеклообразования, так и для газовой выделения;

- термический синтез стекла из гидросиликатов осуществляется одновременно с его вспениванием (одностадийный процесс);

- вспенивание материала происходит при переходе его в пиропластическое состояние парами воды, выделяющейся при термообработке.

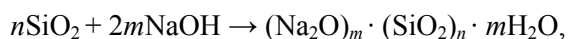
Следует заметить, что данная технология базируется на хорошо проработанных промышленностью операциях, не требует сложного дорогостоящего оборудования, больших затрат топлива и электроэнергии. К ее достоинствам следует отнести:

- низкую температуру вспенивания (в пределах $400\text{--}600^\circ\text{C}$);

- вариабельность грансостава конечного продукта (от 0,5 до 30,0 мм) при возможности его узкого фракционирования;

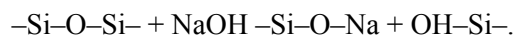
- возможность преодоления общего недостатка известных пеноматериалов: низкой химической стойкости к воде, особенно горячей.

Низкие показатели плотности достигаются вспениванием предварительно полученного в ходе гидротермального синтеза полисиликата натрия, поскольку в качестве реагента, активно взаимодействующего с аморфным SiO_2 с образованием стеклообразного продукта, выбран гидроксид натрия. Полисиликаты образуются по обобщенной схеме:

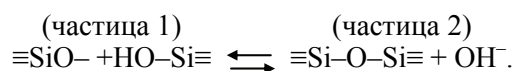


в виде гидрогеля, включающего связанную (силанольную и межмолекулярную) и свободную воду. В этом случае газообразователем при вспенивании являются пары воды. Отличительной особенностью процесса является протекание газообразования равномерно по всему объему геля с формированием мелкопористой структуры. Следует отметить, что практически одновременно с реакцией силика-

тообразования протекают процессы поликонденсации и коагуляции, результатом чего является повышение вязкости суспензий с потерей пластичности и переходом в хрупкое состояние. На последующих стадиях хрупкая масса подвергается гранулированию, классификации и вспениванию. Именно со стадией синтеза гидросиликатов была связана нестабильность качества вспененного продукта, наблюдающаяся на начальных стадиях исследований. Замечено, что раннее схватывание гидрогеля приводит к повышенной плотности, а иногда и к отсутствию вспенивания конечного продукта. Проведенными экспериментами установлено, что при введении $NaOH$ в суспензию кремнегеля наблюдается процесс растворения кремнезема, который следует рассматривать с позиции реакции гидролитического разрыва силикатных связей в поверхностных слоях частиц:



Данный процесс сопровождается разрыхлением и диспергированием частиц кремнезема, формированием двойного электрического слоя (со стороны твердой фазы), гидратацией поверхности. В процессе деполимеризации в зоне реакции происходит локальное снижение pH суспензии до значений, близких к 9,5, параллельно с увеличением содержания активных форм растворенного кремнезема. Снижение концентрации ионов OH^- наблюдается весьма кратковременно (1–2 мин после введения $NaOH$), а далее pH начинает возрастать одновременно с вязкостью суспензии. Суспензия быстро загустевает, а затем твердеет, что связано с быстро нарастающими процессами, приводящими к коагуляции. Получаемый продукт имеет неоднородное зернистое строение и не вспенивается при термообработке. Процесс коагуляции кремнеземистой суспензии может вызываться взаимодействием между частицами SiO_2 по схеме



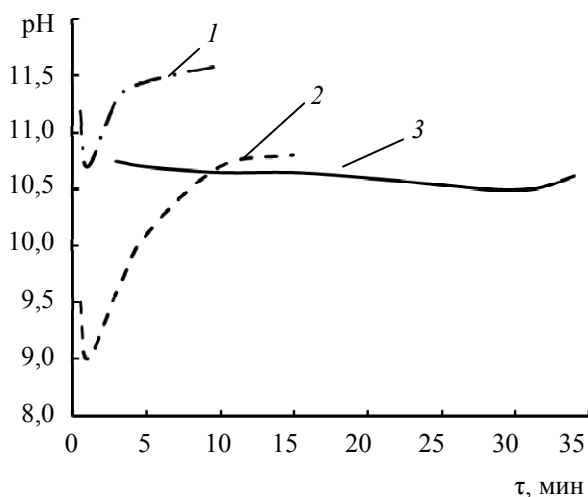
В ходе эксперимента показано, что вспененный конечный продукт с насыпной плотностью менее 200 кг/м^3 получается только при условии разделения стадий деполимеризации и поликонденсации во времени, т. е. в системе должно образоваться достаточно большое количество активного растворенного SiO_2 до начала быстрой коагуляции.

Поэтому основной задачей, решаемой при синтезе гидросиликатов, являлось определение условий, обеспечивающих достаточно полное протекание первой стадии.

В качестве влияющих факторов изучены: температура системы; интенсивность перемешивания; введение добавок, регулирующих процесс схватывания суспензии.

Установлено, что повышение температуры (до 90°C) всегда приводит к увеличению скорости поликонденсации при вариациях кремнеземистого модуля от 4,0 до 5,2 и содержания твердой фазы в суспензии от 42 до 53%. В итоге получаемый гель слабо вспенивается и имеет высокую плотность ($\rho > 400 \text{ кг/м}^3$). Таким образом, нагрев суспензии на начальных стадиях нецелесообразен.

Влияние перемешивания на динамику процессов, протекающих при синтезе полисиликатов, демонстрируется на рисунке.



Влияние режима перемешивания на pH суспензии:

- 1 – перемешивание в течение 3 мин после введения NaOH, далее без перемешивания; 2 – перемешивание 15 мин после начала синтеза, далее без перемешивания; 3 – непрерывное перемешивание в ходе синтеза

Как следует из представленных данных, интенсивное и непрерывное перемешивание в ходе синтеза позволяет получать суспензии, сохра-

няющие подвижность в течение 35–40 мин с начала синтеза, в то время как его отсутствие либо малая интенсивность приводят к быстрой коагуляции, сопровождаемой ростом концентрации ионов OH. Вспененный продукт, полученный по режиму 3, имел $\rho_{\text{нас}} = 148 \text{ кг/м}^3$, а другие смеси не вспенились.

На основе проведенных исследований разработан оптимальный режим синтеза полисиликатов, включающий 15–30 мин интенсивного перемешивания реакционной смеси, подогретой до температуры не выше 35–40°C. Таким образом, обеспечивается достаточная концентрация активного растворенного кремнезема в суспензии. Последующий нагрев до 70–80°C в течение 10–15 мин приводит к быстрому переходу суспензии в гель.

Что касается добавок, то наиболее эффективным оказалось введение в исходную суспензию графита с удельной поверхностью в количестве 0,2–0,3%. Снижение скорости поликонденсации в этом случае следует объяснить стерическими причинами. Твердеющий продукт синтеза, включающий углерод, отличался высокой эластичностью и прекрасно вспенивался.

Полученные по предложенной технологии гели после старения и вспенивания при температуре 450–500°C позволяют получать материалы с описанными в таблице характеристиками. Сравнение характеристик синтезированных материалов с известными промышленными аналогами «Poraver» (Германия) и «Пеностек» (Россия) показывает перспективность организации промышленного производства вспененных материалов на основе кремнегеля.

Заключение. Таким образом, на основе техногенного продукта, длительное время не находившего применения, получены гранулированные теплоизоляционные материалы по одностадийной технологии, обеспечивающей существенное снижение энергозатрат.

Синтезированные материалы могут найти широкое применение в строительстве.

Сравнительные характеристики синтезированных по одностадийной технологии материалов на основе кремнегеля и известных аналогов

Характеристики вспененных материалов	Кремнегель		«Poraver» (Германия)	«Пеностек» (РФ)
	фракция (4–8 мм)	фракция (1–2 мм)		
Плотность насыпная, кг/м^3	80–120	210–320	270	230
Коэффициент теплопроводности, $\text{Вт/(м} \cdot \text{К)}$	0,045–0,055	0,07–0,08	0,07	0,07
Водопоглощение, %	20–25	1,5	5–7	18
Прочность на раздавливание, МПа	0,5–1,4	3,2	1,1	1,6

Литература

1. Демидович Б. К. Пеностекло. М.: Гизлегпром, 1957. 235 с.
2. Малявский Н. И. Щелочносиликатные утеплители. Свойства и химические основы производства // Журнал Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 2003. Т. XLVII. № 4. С. 39–45.
3. Эйне И. А., Хвастухин Ю. И. Кремнезит – новый энерго- и ресурсосберегающий строительный материал // Экотехнологии и ресурсосбережение. 2000. № 5. С. 13–18.

References

1. Demidovich B. K. *Penosteklo* [Foamglass]. Moscow, Gizlegprom, 1957. 235 p.
2. Malyavskiy N. I. Alkali silicate insulation. Properties and chemical production bases. *Zhurnal Ros. khim. ob-va im. D. I. Mendeleeva* [Journal of Russian chemical society], 2003, vol. 47, no. 4, pp. 39–45 (in Russian).
3. Eyne I. A., Khvastukhin Yu. I. Kremnesit – new energy- and resource-saving building material. *Ekotekhnologii i resursosberezhenie* [Ecotechnology and resource-saving], 2000, no. 5, pp. 13–18 (in Russian).

Информация об авторах

Терещенко Игорь Михайлович – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tereschenko@belstu.by

Дормешкин Олег Борисович – доктор технических наук, проректор по научной работе. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Кравчук Александр Петрович – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kravchuk@belstu.by

Жих Божена Петровна – магистрант кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: bozhena@belstu.by

Information about the authors

Tereschenko Igor Mikhaylovich – Ph. D. Engineering, associate professor, Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tereschenko@belstu.by

Dormeshkin Oleg Borisovich – D. Sc. of Engineering, vise-rector. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Kravchuk Aliaxander Petrovich – Ph. D. Engineering, senior lecturer, Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kravchuk@belstu.by

Zhih Bozhena Petrovna – undergraduate student, Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bozhena@belstu.by

Поступила 20.02.2015