

Р. І. Семен, С. В. Підвисоцький
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОТРИМАННЯ ПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ УЛАМКІВ СКЛА ТА ПРИРОДНОЇ СИРОВИНИ

© Семен Р. І., Підвисоцький С. В., 2016

Розроблено шихтові склади силікатних мас системи скло – глина – цеоліт – органічна водорозчинна добавка. Проведено випал зразків за швидкісним режимом за температури 850–1000 °С з витримкою за максимальної температури 20, 25, 30 хв. Досліджено вплив вмісту органічної добавки на міцнісні показники сформованих гранул та її роль на процес поризування. Досліджено вплив часу витримки за температури 1000 °С на формування пористої структури досліджуваних зразків. Отримано пористий склокерамічний матеріал низькотемпературного спікання.

Ключові слова: пористий склокерамічний матеріал, міцність, температура.

R. I. Semehen, S. V. Pidvysotsky

TECHNOLOGICAL FEATURES OF OBTAINING POROUS MATERIALS BASED BOUT GLASS AND NATURAL MATERIALS

Semehen R. I., Pidvysotsky S. V., 2016

Compositions of silicate mass [glass – clay – Zeolite – organic water-soluble additive] systems were developed. A sample was annealed at high-speed mode at a temperature 850–1000 °С with shutter at maximum temperature for – 20, 25, 30 min. The effect of organic additive on strength indicators of generated granule and its role in the process of formation of pores were researched. The effect of exposure time at temperature 1000 °С at formation of porous structure of the samples was studied. Low sintering porous material was retrieved.

Key words: porous ceramic material, strength, temperature.

Постановка проблеми. Пористі матеріали поширені в будівництві і техніці, зокрема вони виконують теплоізоляційну функцію. Крім того, їх використовують як каталізатори хімічних процесів, а також у медицині для протезування. Їхнє використання зумовлене низкою властивостей, а саме: високою пористістю, коефіцієнтом конструктивної якості, водо- та біостійкістю.

У таких видах пористих матеріалів, як перліт, вермикуліт та піноскло ефективно поєднуються теплоізоляційні властивості з негорючістю, екологічною безпекою та практично необмеженим терміном експлуатації.

Однак використання їх обмежується малими запасами сировини, складністю технологічних процесів та значними енергозатратами. Особливістю виробництва гранульованих матеріалів на стадії їх формування із непластичних дрібнодисперсних матеріалів є те, що напівфабрикат характеризується низькими міцнісними показниками, що зумовлює їх руйнування у процесі випалу в обертових печах та погіршення якості продукції загалом.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Одним з найпоширеніших серед силікатних пористих матеріалів є піноскло. Піноскло – універсальний теплоізоляційний матеріал на основі скла із великої кількістю пор кулястої форми. Технологія його виробництва ґрунтується на використанні уламків легкотопкого та спеціально зварених складів скла [1]. Основним чинником, який стримує зростання об'ємів виробництва та застосування піноскла, є обмеженість сировинної бази, складність та енергоємність технології його отримання.

Забезпечити сировиною виробництво подібних до піноскла матеріалів можна, повністю або частково замінюючи уламки скла різноманітними добавками. В роботі [2] як добавки запропоновано використовувати недефіцитну сировину, а саме доменний, мартенівський шлаки та суглинки. Зазначимо, що процес поризування цих матеріалів здійснювали за лінійним режимом нагрівання загальною тривалістю 210 хв.

Аналіз літературних даних показує, що сьогодні не існує чіткої системи додатків за їх функціональною приналежністю та механізмом дії. Вирізняють декілька способів поризування матеріалів такого типу: за рахунок окисно-відновної реакції в середині гранул; за рахунок термодеструкції карбонатів та високотемпературних реакцій нейтралізації кислої складової розплаву; термодеструкції природних водовмісних алюмосилікатних матеріалів. Роль водовмісних алюмосилікатів частково дослідили автори [3], але тема широко не висвітлена. В роботах [4] показано можливість впливу цеолітомістких туфитів та туфоаргелітів на поризування керамзитових мас. Однак зазначимо, що поризування цих мас проходить за температури 1100–1175 °С, а гранули формуються за пластичними керамзитовими технологіями.

Тому розроблення складів мас на основі уламків скла, глин, водовмісних алюмосилікатів та органічної добавки, дослідження технологічних параметрів виробництва за швидкісними режимами випалу є актуальними як з наукового, так і з технологічного поглядів.

Мета роботи. Розробити склади мас, які б поризувалися за швидкісним режимом випалу за відносно низьких температур. Дослідити вплив різноманітних додатків, що покращують міцність зразків на стадії їх формування та їх роль у процесі поризування гранул. Розробити температурні режими поризування досліджуваних мас та визначити властивості одержаних зразків.

Експериментальні дослідження і обговорення результатів. У складі досліджуваних мас використано: уламки тарного скла, глину Яворівську, цеоліти Сокирницького родовища та водорозчинну органічну добавку.

До складу маси скло вводили у вигляді уламків тарного скла. Таке скло має хімічний склад: SiO_2 – 72,0 %, Al_2O_3 – 2,0 %, Fe_2O_3 – 0,1 %, $\text{CaO} + \text{MgO}$ – 12,5 %, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 13,0 %, Fe_2O_3 – не більше 0,1 %, SO_3 – не більше 0,5 %. За Моосом твердість скла становить 5.

Яворівська глина є легкотопкою та малозапісоченою з числом пластичності 20,6. Глиниста складова цього родовища представлена такою породою, як монтморилоніт.

Цеоліти – мінерали з групи каркасних водних алюмосилікатів лужних і лужноземельних елементів з тетраедричним структурним каркасом, що містить сорбційні центри, зайняті катіонами і молекулами води. За визначенням Smith J. V. [5] та Брек Д. [6], цеоліти – алюмосилікатні структури, які містять іонообмінні катіони і зворотно сорбують та десорбують воду.

Емпіричну формулу цеоліту можна записати як $\text{M}_2\text{n} \cdot \text{Al}_2\text{O}_2 \cdot \text{xSiO}_2 \cdot \text{yH}_2\text{O}$ [6] або $\text{Mx/n} \cdot (\text{AlO}_2) \cdot \text{x}(\text{SiO}_2) \cdot \text{zH}_2\text{O}$ [5], де М – катіони з валентністю n (зазвичай це Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} та ін.), z – кількість молекул води, а відношення u/x може змінюватися від 1 до 5 для різних видів цеолітів.

Сокирницьке родовище цеолітів є клиноптилолітового типу. За даними паспорту родовища, вміст клиноптилоліту становить понад 60 %; домішки – монтморилоніт, кварц, польовий шпат, опал, вулканічне скло. Цеоліт Сокирницького родовища – мікропористий каркасний алюмосилікат.

Досліджували процеси термодеструкції глини Яворівської та цеоліту Сокирницького за допомогою термогравиметрії. Відповідні термограми наведено на рис. 1 та 2.

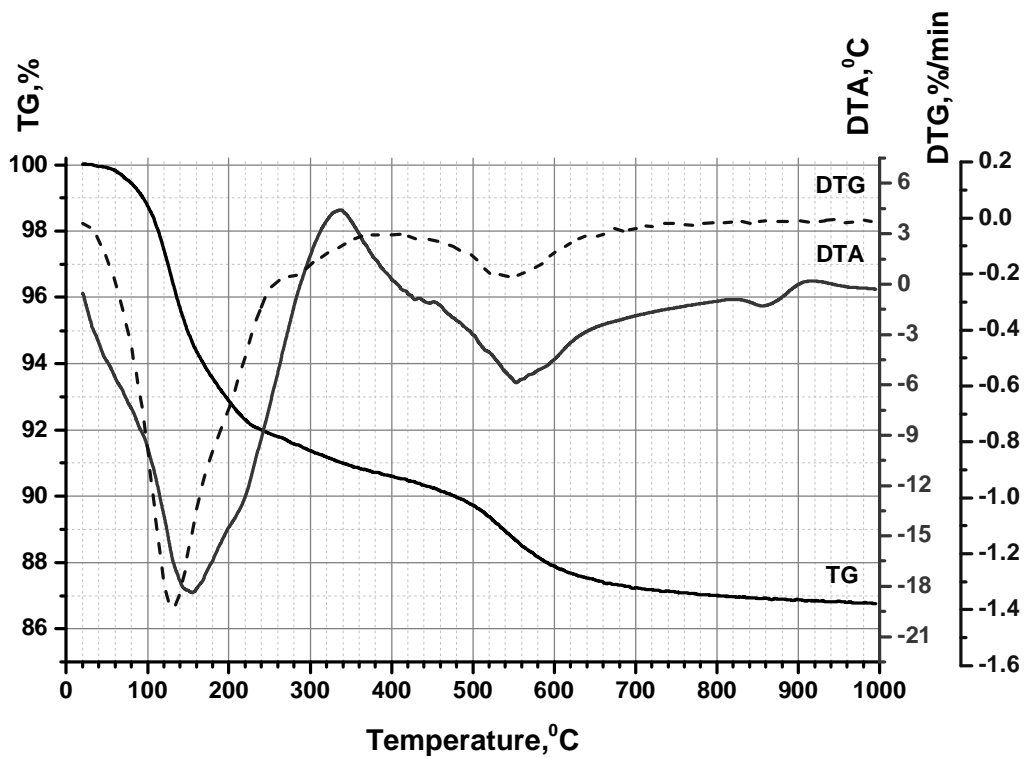


Рис. 1. Термограма глини Яворівського родовища

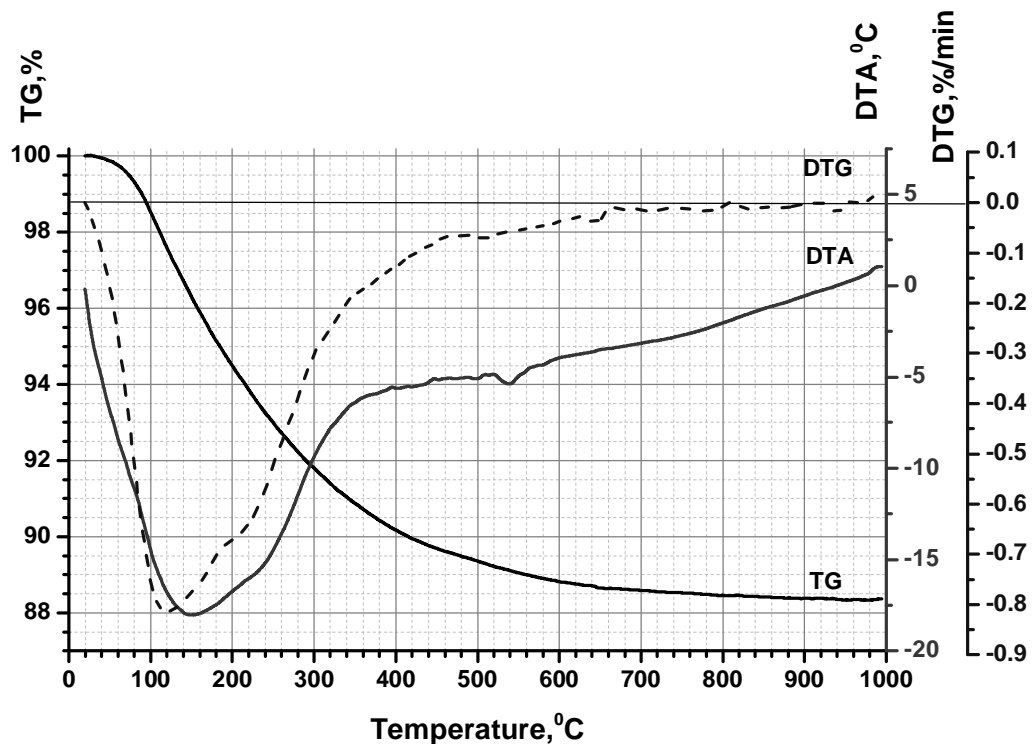


Рис. 2. Термограма цеоліту Сокирницького родовища

На термограмі Яворівської глини спостерігаються такі характерні ендоефекти: 100–280 °С – виділення адсорбційної води; невеликий пік у вигляді сходинки на кривій при 200–220 °С відповідає видаленню міжпакетної води; 460–800 °С – видалення конституційної води; 840–880 °С – втрата залишкової частини води та руйнування кристалічної решітки, що узгоджується [7, 8] і відповідає глинистим мінералам монтморилонітового складу.

Для цеоліту Сокирницького родовища характерні такі ендотермічні ефекти: 20–400 °С – виділення молекулярної та гідратної води; 520–560 °С – виділення хімічно-зв’язаної води, руйнується кристалічна решітка.

Втрата хімічно-зв’язаної вода як для цеолітів, так і для глини зумовлена ендоефектом при 550 °С. Однак її кількість та характер виділення суттєво відрізняються. До 550 °С втрати глини становлять 11,0 мас. % від загальної втрати маси – 13,0 мас.%, тоді як для цеолітів ці величини складають відповідно 11,0 мас.% та 11,5 мас.%. Процес видалення хімічно-зв’язаної води для глини Яворівської має ступеневий характер, що, ймовірно, активізує поризування.

На основі досліджуваної сировини розроблено склади мас, вміст компонентів яких подано в таблиці.

Склади розроблених мас

| № з/п | Назва сировини | Вміст компонентів, мас. % | | |
|-------|-------------------|---------------------------|------|-----|
| | | I | II | III |
| 1 | Зламки скла | 70 | 70 | 70 |
| 2 | Цеоліт | 15 | 15 | 15 |
| 3 | Глина | 15 | 15 | 15 |
| 4 | Органічна добавка | - | 0,75 | 1,5 |

Розраховані маси готували за шлікерною технологією. До кульового млина завантажували попередньо подрібнені та просіяні матеріали за рецептом. Після цього додавали воду 45 % від маси матеріалів. Розмелювали протягом 4 годин до залишку на ситі № 008 10–15 мас.%. Для дослідження готували циліндричні зразки з суміші 12–14 % вологості ($d = h = 16$ мм), які отримували пресуванням. Зразки висушували на повітрі до повітряно-сухого стану з подальшим поризуванням за швидкісним режимом без термообробки за температури 1000 °С. Тривалість витримки за максимальної температури: 20, 25 та 30 хв.

Одержаний пористий склокерамічний матеріал переважно складається з непластичних компонентів, що ускладнює процес їх формування; напівфабрикат характеризується незначною міцністю, що зумовлює їх руйнування під час випалу в обертовій печі. Тому постало питання підвищення міцності сформованих гранул.

Для цього в склад маси вводили водорозчинну органічну добавку. Результати досліджень показали, що міцність гранул всіх складів, наведених у табл. 1 змінюється із зміною вмісту добавки. Для маси I міцність гранул становила 7,48 МПа, а для маси II і III зросла до 13,42 та 12,44 МПа, що є достатнім для подальшого випалу гранул в обертовій печі.

Поризування багатьох різновидностей глинистої сировини і спеціально шихтованих мас є одним зі складних процесів, результат якого залежить від правильного співвідношення та одночасного поєднання в часі різних фізико-хімічних процесів, що проходять в гранулі під час його випалу.

Інтенсивність поризування зразків при різному часі витримки за температури 1000 °С, оцінювали за зміною середньої густини та водопоглинання. Результати досліджень подано на рис. 3 та 4.

Аналіз результатів показує, що із збільшенням часу витримки інтенсифікується процес поризування досліджуваних мас. При витримці 20 хв середня густина зразків II та III складів мас становить відповідно 0,41 та 0,31 г/см³. Подальше збільшення часу витримки інтенсифікує процес їх поризування. Середня густина зразків з витримкою 30 хв становить 0,3 г/см³. Зміна середньої густини зразків I складу маси має параболічний характер. Мінімальне значення середньої густини для зразків цього складу мас становить 0,4 г/см³ при витримці 25 хв. Подальше збільшення часу витримки призводить до збільшення середньої густини внаслідок зростання пор, деформації та обтоплення поверхні зразків.

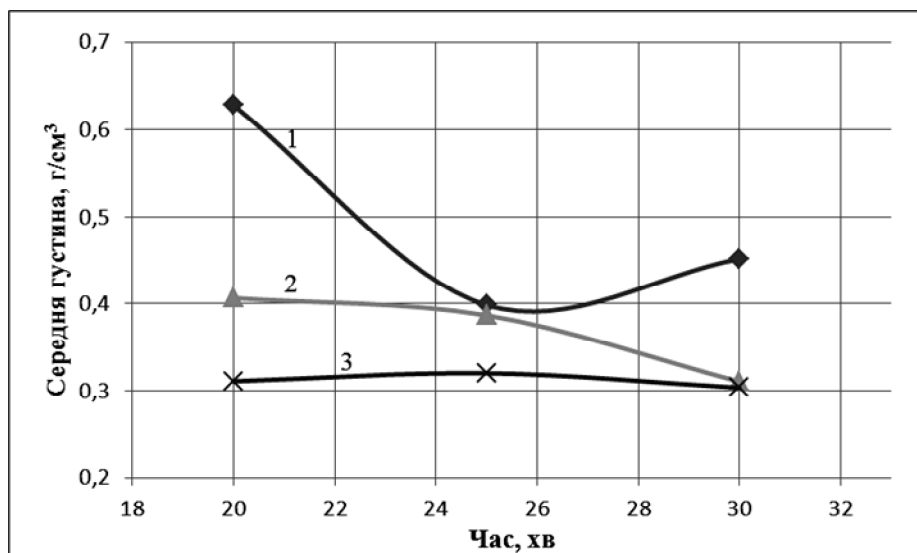


Рис. 3. Інтенсивність поризування зразків, виготовлених із мас:
1 – I маса; 2 – II маса; 3 – III маса

Характер зміни водопоглинання досліджуваних зразків з часом витримки дає змогу стверджувати, що механізми утворення та росту пор має складний характер (рис. 4). Зразки I складу з часом витримки 25 хв мають найбільше значення водопоглинання. Із збільшенням часу витримки до 30 хв водопоглинання зменшується до 20 %, що вказує на процес утворення більшої кількості закритих пор і зумовлено закінченням процесу термодеструкції газотворюючих компонентів.

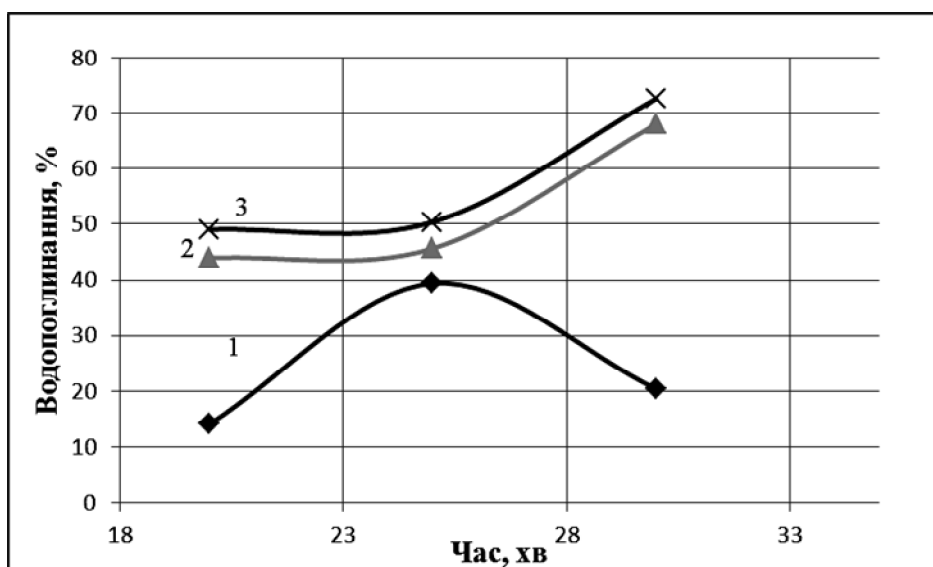


Рис. 4. Графік залежності водопоглинання зразків від часу витримки зразків за температури 1000°C, виготовлених з мас: 1 – I маса; 2 – II маса; 3 – III маса

Для мас складу II і III із збільшенням часу витримки водопоглинання зростає, що свідчить про інтенсивне утворення відкритих пор, пов'язане з активним процесом термодеструкції водорозчинної добавки. Водопоглинання зразків при максимальному часі витримки для мас II і III відповідно становить 67,1 та 73,2 %.

Аналіз пористої структури одержаних зразків, проведений за допомогою мікроскопа МБС-9 з використанням насадки 3.0Mega CMOS, показує, що зразки мають розвинуту пористу структуру, а її кількісні характеристики змінюються з часом витримки та із зміною складу мас.

Колір зовнішньої поверхні гранул сірий, обтопленого вигляду з незначною кількістю кратерів відкритих пор. Внутрішня поверхня гранул світло-сірого кольору, однорідної структури. Пори округлої форми, що свідчить про закінчений процес поризування зразків. Склофаза однорідна без видимих кристалічних включень. Пори замкнутого типу без наявності сполучних каналців. Результати визначення пористості зразків показано на гістограмі (рис. 5).

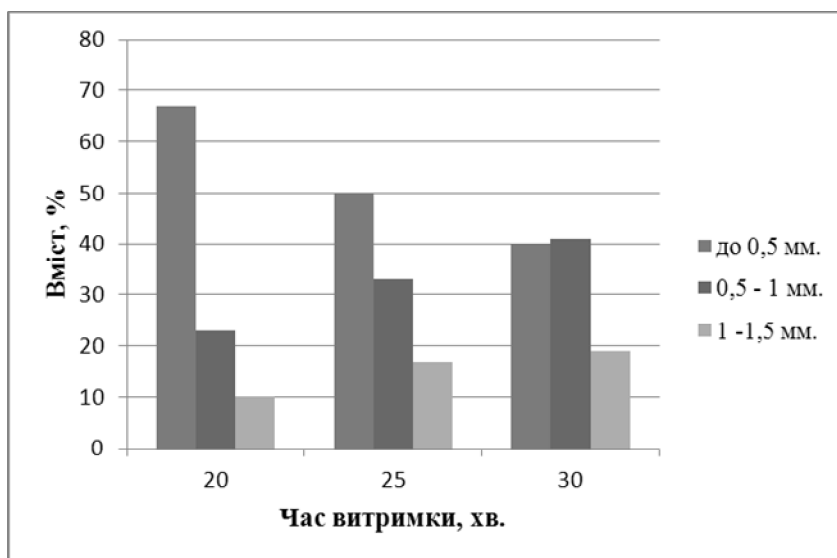


Рис. 5. Розподіл пор за розміром у зразках I складу ($T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Найбільшою є кількість пор розміром до 0,5 мм у зразках, які витримували 20 хв. Із збільшення часу витримки від 20 до 30 хв кількість пор розміром 0,5 мм зменшилася від 67 % до 40 %, тоді як кількість пор розміром 0,5–1,5 мм значно зросла, що пов'язано з процесом зливання дрібних пор.

Висновки. У результаті проведених досліджень розроблено шихтові склади мас системи скло – глина – цеоліт – органічна добавка, на основі яких за швидкісним режимом випалу ($T_{\text{max}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) отримано дрібнопористий склокерамічний матеріал середньою густиною 0,3 – 0,4 г/см³.

Встановлено, що введення водорозчинної органічної добавки 0,75 мас.% сприяє зміцненню гранул на стиск до 13,42 МПа. У процесі поризування поява додаткової кількості води, зумовлена її термодеструкцією, інтенсифікує процес поризування гранул за температури 1000 °C.

За допомогою електронної мікроскопії було визначено, що із збільшенням часу витримки за оптимальної температури поризування величина пор збільшується. Більшість пор мають округлу форму, що свідчить про закінчений процес поризування.

1. Демидович Б. К. Производство и применение пеностекла. – Минск, 1972. 2. Нікітін С. В. Пористі склокристалічні матеріали на основі природної та вторинної сировини: автореф. канд. тех. наук. – Дніпропетровськ, 2014. 3. Физико-химические основы получения пористых материалов из вулканических стекол / А. А. Крупа. – К.: Вища школа, 1978. – 136 с. 4. Семеген Р. И. Легкие заполнители для бетонов из цеолитсодержащих пород Карпат: автореф. ... дис. канд. техн. наук. – Львов, 1990. 5. Smith J. V. Definition of a zeolite // Zeolites. – 1984. – Vol. 4, Issue 4. – P. 309–310. 6. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 781 с. 7. Горшков В. С.,

Тимашев В. В., Савельев В. Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1981. 8. Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розина Е. Л. Термический анализ минералов и горных пород. – Л.: Недра, 1974.

УДК 666.94.946

Я. Б. Якимечко, Б. Б. Чеканський
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ОСОБЛИВОСТИ ГІДРАТАЦІЙНОГО ТВЕРДНЕННЯ НЕГАШЕНОГО ВАПНА ЗА НАЯВНОСТІ АНІОННИХ ГРУП $[\text{SO}_4]^{2-}$

© Якимечко Я. Б., Чеканський Б. Б., 2016

Встановлено фізико-хімічні та технологічні фактори, за яких відбувається гідратаційне тверднення негашеного вапна. При використанні сповільнювачів гідратації CaO на основі вуглеводнів спостерігається явище адсорбційної пептизації. Розроблено опти-мальні склади вапняно-гіпсових в'язучих, що характеризуються підвищеною водостій-кістю. Встановлено, що добавки фосфорної, кремнієвої, борної та сульфатної кислот та їх солей підвищують міцність на 50,0–150,0 % під час тверднення вапна в умовах відведення теплоти гідратації. Отримано дані впливу негашеного вапна на терміни ту-жавіння будівельного гіпсу та встановлено умови гідратаційного тверднення негаше-ного вапна.

Ключові слова: негашене вапно, гідратаційне тверднення, адсорбційна пептизація, будівельний гіпс, портландит.

Ya. Yakymechko, B. Chekanskyi

THE HYDRATION HARDENING FEATURES OF QUICKLIME IN THE PRESENCE ANIONIC GROUPS $[\text{SO}_4]^{2-}$

© Yakymechko Ya., Chekanskyi B., 2016

Physic-chemical and technological factors under which hydration hardening of quicklime happens, were established. Phenomenon of adsorption peptization takes place when CaO hydration retarders based on hydrocarbons are used. Optimum compositions of lime-gypsum binders, which are characterized by high water resistance, were designed. It is established that additives of phosphoric, silicic, boric and sulfuric acids and their salts enhance strength for 50.0...150.0 % during lime hardening in the conditions of removal of heat of hydration. Data of influence of quicklime on timing of hardening of building gypsum was received and conditions of hydration hardening of quicklime were established.

Key words: quicklime, hydration hardening, adsorption peptization, building gypsum, portlandite.

Постановка проблеми. Будівельне вапно поширене в народному господарстві, причому не лише в будівництві, але і в інших галузях. Це пов'язано з тим, що воно є місцевим в'язучим, а сировинні матеріали (вапняки хімічного та органічного походження, крейда, доломітизовані вапняки, доломіти) є найпоширенішими породами та зустрічаються у всіх регіонах України.