

# ТЕХНОЛОГІЯ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН ТА СИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 666.3-127.2

Р. І. Семеген, С. В. Підвисоцький, Ю. Л. Івановець  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології силікатів

## ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСОВІ ПАРАМЕТРИ ОТРИМАННЯ ПОРИСТОГО СКЛОКЕРАМІЧНОГО МАТЕРІАЛУ З ВИКОРИСТАННЯМ ВОДОРОЗЧИННОГО ПОЛІМЕРУ

© Семеген Р. І., Підвисоцький С. В., Івановець Ю. Л., 2017

Розроблено шихтові склади мас в системі зламки скла-цеоліт-глина-водорозчинний полімер. Досліджено вплив полівінілового спирту на процес поризування. Встановлено оптимальну температуру випалу та час витримки склокерамічного матеріалу за цієї температури за швидкісного режиму поризування. За допомогою рентгенофазових досліджень виявлено, що матеріал складається із склоподібної фази та незначної кількості кристалічних включень, що представлені кварцом і тримітом. Отримано пористий склокерамічний матеріал низькотемпературного спікання за швидкісним режимом.

Ключові слова: пористий склокерамічний матеріал, температура, водорозчинний полімер.

R. I. Semegen, S. V Pidvysotsky, Y. L Ivanovec

## TEMPERATURE-TIME PARAMETERS TO OBTAIN A POROUS CERAMIC MATERIAL USING A WATER-SOLUBLE POLYMER

©Semegen R. I, Pidvysotsky S. V., Ivanovec Y. L., 2017

Article is dedicated to developing of charge stocks mass system glass-zeolite-clay-soluble polymer. The effect of polyvinyl alcohol formation of pores is investigated. An optimal temperature and exposure time of firing ceramic material at this temperature at speeds of porization is found. X-ray diffraction studies revealed that the material consists of glassy phase and a small amount of crystalline inclusions presented by quartz and tridymite. A porous ceramic material low temperature sintering is obtained in-speed mode.

Key words: porous ceramic material, temperature, water-soluble polymer.

**Постановка проблеми.** Пористі неорганічні матеріали широко застосовуються у різних сферах техніки та промисловості, що зумовлено їх властивостями: стабільністю фізико-механічних властивостей, довговічністю, хімічною та біологічною стійкістю, негорючістю.

Найвідоміші матеріали цього класу – піноскло та керамзит, які є продуктами поризування в'язкопластичних мас з різною природою поризування, мають обмежене використання у зв'язку з незначними запасами якісної сировини, складністю технологічних процесів, значними енергозатратами та іншими аспектами, які обмежують об'єми їх виробництва.

На цьому етапі розвитку актуальним є пошук нових видів сировинних матеріалів різноманітної природи та розроблення оптимальних технологічних параметрів виробництва в умовах існуючих та новітніх технологій.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Технологія виробництва піноскла передбачає використання як сировини спеціально звареного скла та газоутворювача карбонатної природи, а процес його поризування відбувається за лінійним режимом тривалістю понад 3 год, що зумовлює значні витрати на виробництво [1].

У [2] пропонується застосування для виробництва силікатних пористих матеріалів промислових відходів і недефіцитної природної сировини, які в умовах низькотемпературного синтезу сприяють поризуванню матеріалу та утворенню у міжпорових перегородках кристалічних фаз певного складу, забезпечуючи тим самим підвищення його механічної міцності.

У [3–5] досліджено вплив водовмісних алюмосилікатів на процес поризування матеріалів різноманітної природи та широкого спектра шихтових систем. Однак потрібно врахувати, що процес поризування цих матеріалів здійснюють за температури понад 1000 °С. Процеси низькотемпературного поризування мають свої особливості, проте використання вищезазначених матеріалів за цих умов в літературі недостатньо висвітлено.

Детального вивчення потребує тема використання водорозчинних полімерів, які можуть бути ефективними на різних стадіях технологічного процесу.

Враховуючи вищезазначені особливості, актуальними є роботи зі створення пористого склокерамічного матеріалу низькотемпературного синтезу у системі зламки скла-глина-цеоліт-водорозчинний полімер, дослідження його температурно-часових параметрів поризування та експлуатаційних властивостей.

**Мета роботи** – розробити склади мас із вмістом водорозчинних полімерів, які б поризувалися за швидкісним режимом випалу за порівняно низьких температур. Розробити температурні режими поризування досліджуваних мас та визначити фазовий склад випаленого пористого склокерамічного матеріалу.

**Експериментальна частина.** Експлуатаційні властивості для більшості силікатних матеріалів залежать від природи і складу сировинних матеріалів. Для таких матеріалів, як керамзит, як сировину використовують глини відповідного хімічного і мінералогічного складу, що під час термічної обробки за температури понад 1000 °С дає змогу утворити склоподібну пористу структуру з різним характером пор [6]. Для виготовлення піноскла використовується легкотопке скло (спеціально зварене), склогранулят, компоненти для варіння скла як основний компонент та добавки карбонатного складу, які внаслідок термодеструкції зумовлюють поризування в'язкопластичних мас.

У цій роботі для виготовлення склокерамічного матеріалу використовується сировина, яка за порівняно низьких температур дає змогу отримати матеріал з пористою структурою: зламки скла, глину, цеоліт та водорозчинний полімер.

Для дослідження використовували зламки тарного скла. Це скло безбарвне, густиною 2650 кг/м<sup>3</sup>. За Моосом твердість скла становить 5. За вимогами ДСТУ 21 – 003 – 2001 “Тара скляна для харчових продуктів” хімічний склад скляної тари може змінюватися у відповідних межах (табл. 1).

Таблиця 1

**Хімічний склад зламків тарного скла**

| Компоненти,   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO+MgO    | Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SO <sub>3</sub> |
|---------------|------------------|--------------------------------|------------|------------------------------------|--------------------------------|-----------------|
| Вміст, мас. % | 72,0 ± 1,5       | 2,0 ± 0,5                      | 12,5 ± 1,5 | 13,5 ± 0,5                         | не > 0,1                       | не > 0,5        |

У роботі використовували цеоліти Сокирницького родовища, хімічний склад яких наведений у табл. 2. Порода являє собою однорідну дрібнопористу масу у вигляді туфу зеленуватого кольору. Істина густина породи – 2630 кг/м<sup>3</sup>, середня густина – 1980 кг/м<sup>3</sup> з водопоглинанням 18,5 %, загальна пористість – 27,3 %, твердість за шкалою Мооса 4,5.

## Хімічний склад цеоліту Сокирницького родовища

| Компоненти    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO | MnO  | K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O | В.п.п. |
|---------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-----|------|------------------------------------|--------|
| Вміст, мас. % | 71,5             | 14,1                           | 0,9                            | 0,2              | 2,1 | 1,07 | 5,03                               | 5,10   |

Згідно з рентгенофазовим аналізом, використовуваний цеоліт є клиноптилолітового типу з домішками кварцу та польових шпатів (рис. 1).

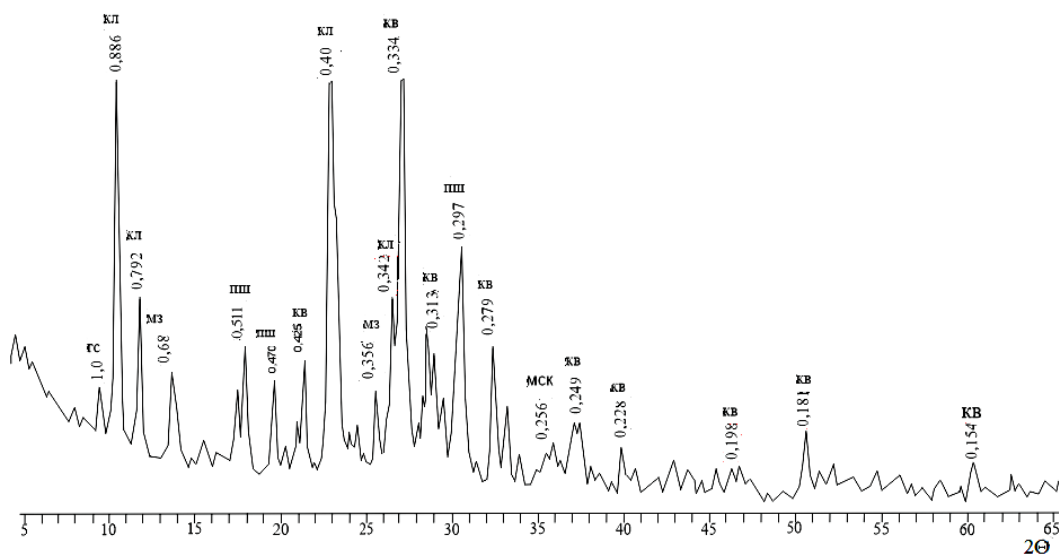


Рис. 1. Дифрактограма цеоліту Сокирницького родовища

Дослідження процесів термодеструкції цеоліту здійснювали за допомогою термогравіметрії. На термограмі цеоліту Сокирницького родовища, яка зображена на рис. 2, присутні характерні ендотермічні ефекти: 20–400 °С – виділення фізично-зв'язаної та гідратної води; 520–560 °С – виділення хімічно-зв'язаної води, з подальшим руйнування кристалічної решітки [7, 8].

Виділення хімічно-зв'язаної води зумовлює втрату маси, яка за температури 550 °С становить 11,0 мас. % від загальної втрати маси – 11,5 мас. %.

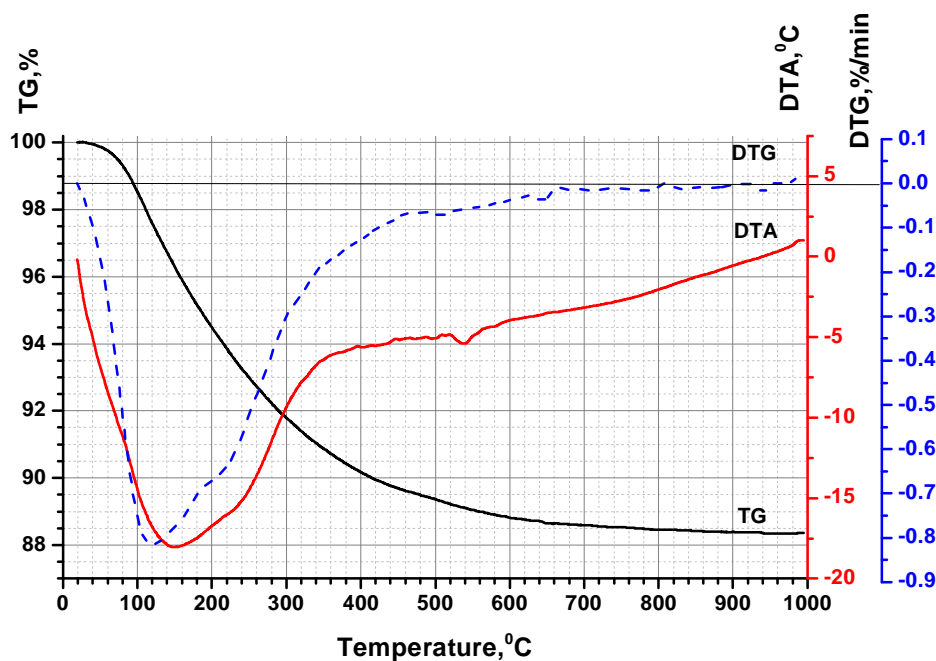


Рис. 2. Термограма Сокирницького цеоліту

У роботі використано глину Яворівського родовища. Глина сірого кольору з білими прожилками, однорідна, без видимих великих включень. Карбонатні включення у вигляді окремих шматків відсутні. Вміст великозернистих включень (>0,5 мм) становить близько 1,0 %.

Дифрактограму глини показано на рис. 3. Згідно з дифракційними максимумами глинисті мінерали представлені переважно, монтморилонітом, гідролюдою, кварцом та кальцитом.

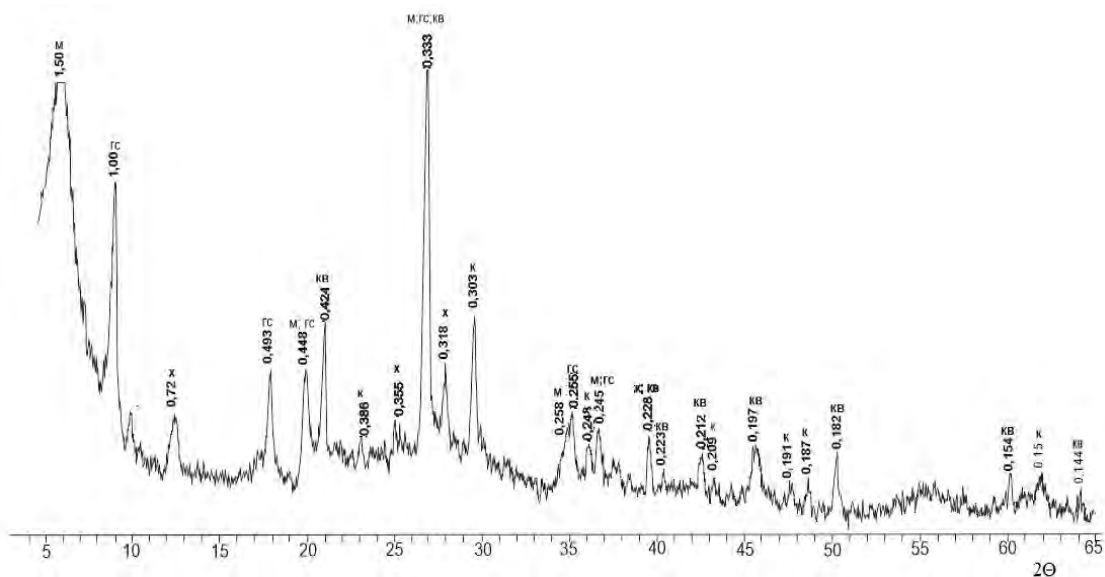


Рис. 3. Дифрактограма глини сірої Яворівського родовища

На термограмі (рис. 4) глини спостерігаються такі ендоефекти: 100–260 °С – виділення адсорбційної та гідратної води; 480–640 °С – видалення хімічно-зв’язаної води; 680–800 °С – втрата залишкової хімічно-зв’язаної води та руйнування кристалічної решітки [7, 8]. Втрата хімічно-зв’язаної води, зумовлена ендоефектом за температури 580 °С. До 580 °С втрати маси становлять 11,0 мас. % від загальних втрат 15,0 мас. %. Незначний ендоефект за температурного максимуму 850 °С зумовлений розкладом карбонатів [7,8].

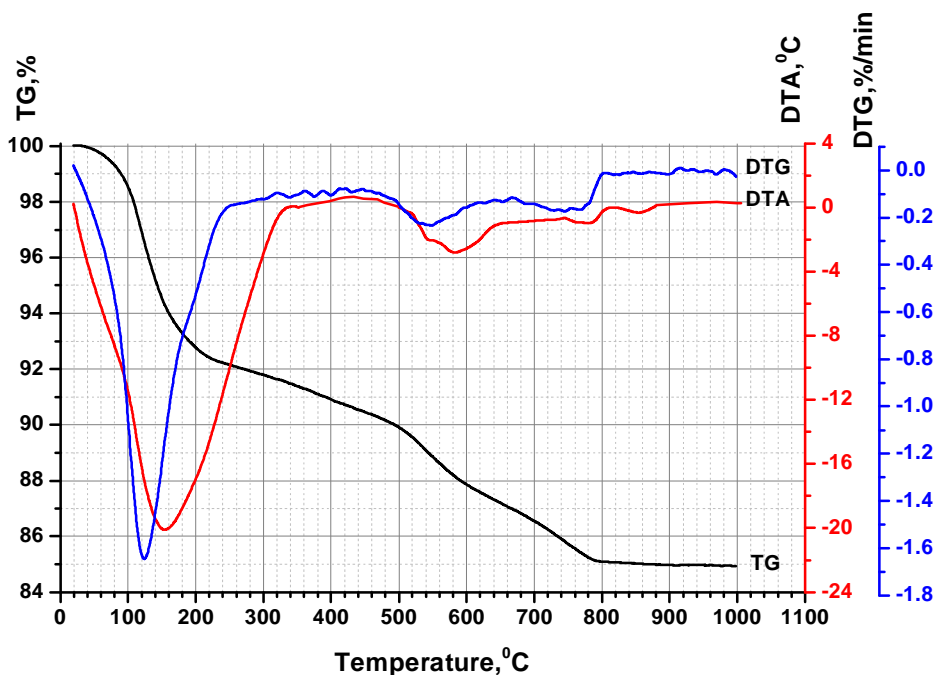


Рис. 4. Термограма яворівської глини

Враховуючи особливість швидкісного низькотемпературного режиму поризування, потрібно зазначити, що в цьому процесі беруть участь продукти термодеструкції, пов'язаної з виділенням гідратної води та хімічно-зв'язаної, наявні у досліджуваних матеріалах, оскільки усі процеси за цих умов зміщуються в область вищих температур.

У роботі використано водорозчинну високомолекулярну сполуку – полівініловий спирт. Полівініловий спирт (ПВС) – синтетичний водорозчинний термопластичний полімер аліфатичного ряду, що має гідроксильні групи і належить до полімерів і співполімерів вінілацетату. Має формулу  $[-CH_2-CH(OH)-]_n$ . Гранули безбарвні. Молекулярна маса становить 10000. Розчинний у воді під час нагрівання. Має високий ступінь адгезії та стійкий до окиснення. За температури 170 °C починається деструкція полімеру. Температура плавлення становить 200 °C, а кипіння – 228 °C [9].

Наведені температурні параметри ПВС дають змогу припустити, що продукти його термічного розкладу братимуть участь у процесі поризування в'язкопластичних мас за умов низькотемпературного випалу за швидкісним режимом.

На основі досліджуваної сировини розроблені склади мас, вміст компонентів яких подано у табл. 3.

Таблиця 3

Шихтові склади розроблених складів мас

| Шифр маси | Вміст компонентів в мас. % |       |        |     |
|-----------|----------------------------|-------|--------|-----|
|           | Зламки скла                | Глина | Цеоліт | ПВС |
| 1         | 74,5                       | 10    | 15     | 0,5 |
| 2         | 69,5                       | 15    | 15     | 0,5 |
| 3         | 74                         | 10    | 15     | 1   |
| 4         | 69                         | 15    | 15     | 1   |
| 5         | 73,5                       | 10    | 15     | 1,5 |
| 6         | 68,5                       | 15    | 15     | 1,5 |

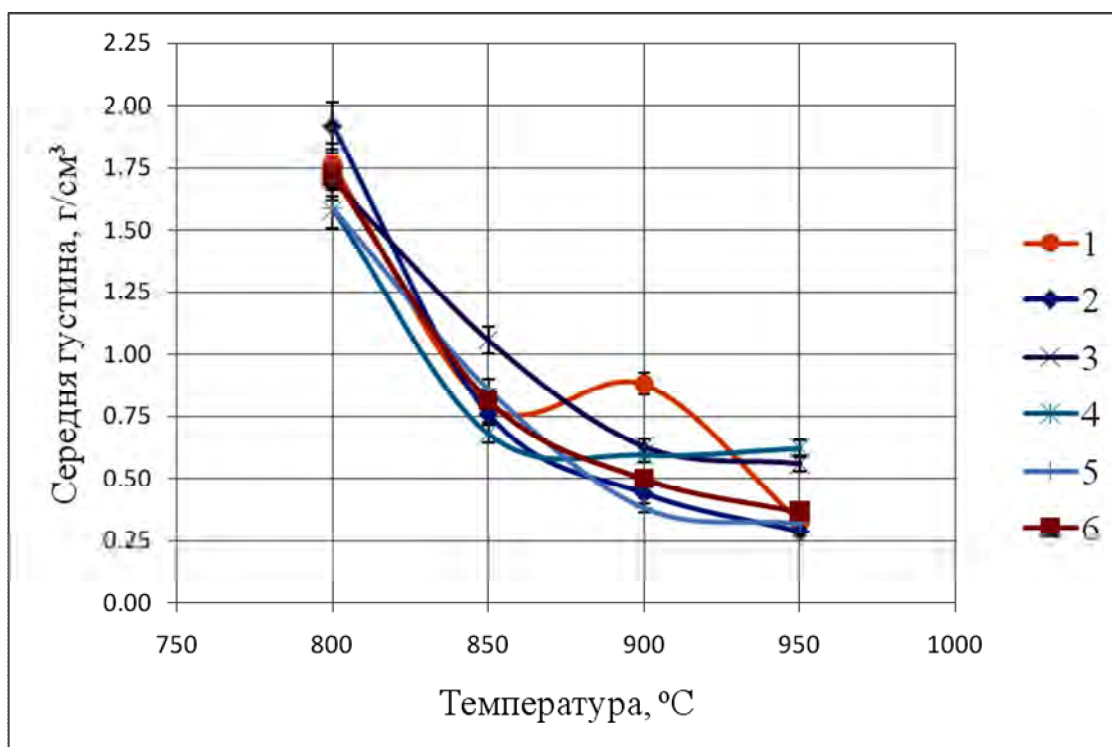


Рис. 5. Графік залежності середньої густини від температури поризування

Склади маси готувалися за шлікерною технологією. Перед завантаженням в кульовий млин компоненти подрібнювали до проходження через сито 3 мм. В лабораторний кульовий млин

завантажували матеріали за рецептом, додавали 40 % води від маси матеріалів. Розмелювання здійснювали до залишку на ситі № 008 10–15 мас. %. В подальшому масу висушували на повітрі до вологості 8–10 % без пересушування та подальшого зволоження. Методом напівсухого пресування формувалися зразки діаметром 16 мм та заввишки 16 мм.

Поризування зразків склокерамічного матеріалу проводилося за швидкісним режимом без термопідготовки за температур: 800, 850, 900, 950 °С. Оптимальний час витримки встановлено експериментально (рис. 6).

Аналіз результатів досліджень показує, що зміни середньої густини залежно від температури мають слабо виражений гіперболічний характер. Зразки випалені за температури 800 °С спікаються без ознак поризування, їх середня густина змінюється у межах 1, 54–1,87 г/см<sup>3</sup>. За температури 850 °С процеси поризування значно інтенсифікуються, зумовлюючи різке зниження середньої густини – 0,7–0,95 г/см<sup>3</sup>. Підвищення температури процесу до 900 °С сприяє поризуванню зразків, знижуючи їх середню густина до 0,45–0,65 г/см<sup>3</sup>. Збільшення середньої густини для зразків із складу маси 1 ймовірно пов'язано з недостатньою кількістю газової фази та відповідного значення структурної в'язкості маси за цієї температури. Випал зразків за температури 950 °С сприяє зменшенню в'язкості системи, що позитивно впливає на процес їх поризування, знижуючи середню густина до 0,3–0,4 г/см<sup>3</sup>. Варто зауважити, що зміна вмісту ПВС від 0,5 до 1,5 % істотно впливає на процеси поризування мас і корилується із вмістом глинистих компонентів і зламків скла, що загалом зумовлює різну інтенсивність поризування. Збільшення вмісту глини спричиняє зростання SiO<sub>2</sub> та вільного SiO<sub>2</sub>, що міститься у глинах у вигляді піску, спричиняє збільшення в'язкості системи, що ускладнює процес поризування. Так, для маси 5 г з невеликом вмістом глини та більшим вмістом ПВС (1,5 %) процес поризування відбувається інтенсивніше.

Дослідження впливу часу витримки на процес поризування показав, що із збільшенням часу витримки процес поризування інтенсифікується, що пов'язано із утворенням в'язкопластичного розплаву та інтенсивним газовиділенням. Зростання середньої густини для зразків, витриманих більше 25 хв, зумовлено деформацією склокерамічного матеріалу, внаслідок зменшення в'язкості піропластичних мас.

У результаті досліджень було встановлено, що оптимальний час витримки за температури 950 °С для досліджуваних складів мас становить 25 хв.



Рис. 6. Графік залежності середньої густини від часу витримки за температури 950 °С другого складу маси

Поверхня гранул сірого кольору із невеликою кількістю видимих відкритих пор. Внутрішня частина зразків характеризується однорідною пористою структурою. Водопоглинання зразків змінюється у межах 10–44 %.

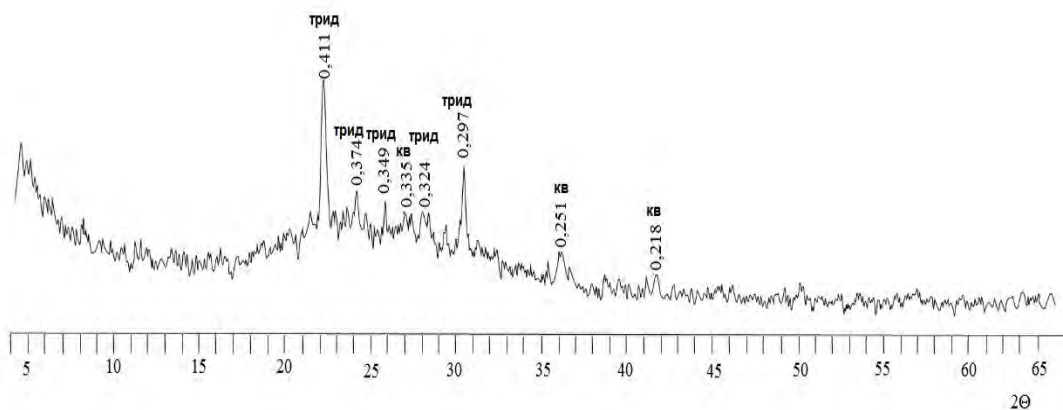


Рис. 7. Рентгенограми досліджуваного зразка із другого складу мас поризованого за температури 950 °С з часом витримки 25 хв

На основі проведених рентгенографічних досліджень встановлено, що поризовані зразки за температури 950 °С, складаються із склоподібної фази та кристалічних включень, представлених кварцом та тримімітом.

### Висновки

На основі проведених досліджень розроблено складу мас в системі зламки скла – цеоліт-глина–водорозчинний полімер та досліджено температурно-часові режими випалу за швидкісною технологією.

Встановлено, що вміст полівінілового спирту у складі мас інтенсифікує процес поризування за температури 900–950 °С.

За допомогою рентгенографічних досліджень встановлено, що склокерамічний матеріал містить склоподібну фазу і з незначною кількістю кристалічних включень, представлених кварцом та тримімітом.

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. техн. наук. – Дніпропетровськ, 2014.
3. Физико-химические основы получения пористых материалов из вулканических стекол / А. А. Крупа. – К.: Вища шк., 1978. – 136 с.
4. Семеген Р. И. Легкие заполнители для бетонов из цеолитсодержащих пород Карпат: автореф. ... дис. канд. техн. наук. – Львов, 1990.
5. Пащенко А. А., Воронков М. Г., Крупа А. А., Свидерский В. А. Гидрофобный вспученный перлит. – К.: Наук. думка, 1977.
6. Онацкий, С. П. Производство керамзита: производственно-практическое издание - М.: Стройиздат, 1987. – 333 с.
7. Горшков В. С., Тимашев В. В., Савельев В. Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высш. шк., 1981.
8. Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розина Е. Л. Термический анализ минералов и горных пород. – Л.: Недра, 1974.
9. Гупало О. П., Ватаманюк Н. М. Високомолекулярні сполуки. – К.: Вид-во НМКВО, 1993. – 243 с.