

УДК 666.766:549.611.13

DOI: 10.18454/2313-1586.2016.01.072

**Белогурова Ольга Александровна**

кандидат технических наук,  
старший научный сотрудник,  
Институт химии и технологии редких  
элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева,  
Кольский научный центр РАН,  
184209, Россия, г. Апатиты,  
Мурманская обл., ул. Ферсмана, 26А  
e-mail: [belog\\_oa@chemy.kolasc.net.ru](mailto:belog_oa@chemy.kolasc.net.ru)

**Belogurova Olga A.**

Ph.D., senior research associate,  
I. V. Tananaev Institute of Chemistry  
and Technology of Rare Elements  
and Mineral Raw Materials,  
Kola Science Centre  
of Russian Academy of Sciences,  
184209, Russia, Apatity Murmansk region,  
26A Fersman st.  
e-mail: [belog\\_oa@chemy.kolasc.net.ru](mailto:belog_oa@chemy.kolasc.net.ru)

**Саварина Марина Анатольевна**

инженер-технолог,  
Институт химии и технологии  
редких элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева,  
Кольский научный центр РАН

**Savarina Marina A.**

engineer,  
I. V. Tananaev Institute of Chemistry  
and Technology of Rare Elements  
and Mineral Raw Materials,  
Kola Science Centre  
of Russian Academy of Sciences

**Шарай Татьяна Валентиновна**

инженер-технолог,  
Институт химии и технологии  
редких элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева,  
Кольский научный центр РАН

**Sharay Tatyana V.**

engineer,  
I. V. Tananaev Institute of Chemistry  
and Technology of Rare Elements  
and Mineral Raw Materials,  
Kola Science Centre  
of Russian Academy of Sciences

**КЕЙВСКИЕ СТАВРОЛИТОВЫЕ  
СЛАНЦЫ – ОСНОВА ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ****KEYVY STAUROLITE SCHISTS –  
BASIS OF THERMAL INSULATION***Аннотация:*

Получен теплоизоляционный материал на основе карбидизированных гранул из ставролитовых сланцев. Создание высокопористой керамической структуры обеспечено строением гранул, использованием химических газообразователей, алюмосиликатных полых микросфер, а также связкой из жидкого стекла и лигносульфоната.

*Abstract:*

Heat insulation material on the basis of carbonized granules of staurolite schists was produced. Creating a highly porous ceramic structure was provided by the granules structure, using chemical gas agents, by hollow aluminosilicate microspheres and a binder of liquid glass and lignosulfonate.

*Ключевые слова:* ставролитовый сланец, карбидизированные гранулы, жидкое стекло, лигносульфонат, муллитокремнеземистый теплоизоляционный материал

*Keywords:* staurolite schist, carbonized granules, liquid glass, lignosulphonate, mullite siliceous heat insulation material

Особую актуальность сегодня приобретает возможность вовлечения кремнеалюмосодержащего сырья Мурманской области в производство огнеупорных материалов различного назначения.

В данной работе в качестве сырья рассмотрены ставролитовые сланцы. Ставролит в основном хаотически рассеян в сланце, кристаллы «плавают» в кварц-мусковитовом субстрате с примесью плагиоклаза, кианита, гётита. Усредненный минеральный состав ставролитового сланца (%): кварц – 41, мусковит – 9, плагиоклаз – 28, ставролит – 18, кианит – 3, рутил – 2, ильменит – 2. Его химический состав (мас. %): SiO<sub>2</sub> – 62,92; TiO<sub>2</sub> – 1,94; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 23,36; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,84; FeO – 1,84; MgO – 0,56; CaO – 0,78; Na<sub>2</sub>O – 2,13; K<sub>2</sub>O – 1,8; H<sub>2</sub>O – 2,21 [1].

Операции обработки сырья перед гранулированием с лигносульфонатом (ЛСТ) отработаны ранее на составах из кианитовой руды (табл. 1) [2, 3]. Восстановительный обжиг при 1350 °С, выдержка – 2 часа.

Таблица 1

**Последовательность операций при получении шихты для гранулирования**

| Гранулы | Сырье для гранул                        | Последовательность подготовки к гранулированию                                                                                                                           |
|---------|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| СУ      | Ставролит + углерод                     | Ставролит смешивали с половиной количества углерода и ЛСТ, вылеживали, добавляли остаток углерода и ЛСТ, вылеживали и гранулировали                                      |
| СУА     | Ставролит + углерод + алюминиевая пудра | Ставролит смешивали с половиной количества углерода и алюминиевой пудрой, затворяли половиной ЛСТ, вылеживали, вводили остаток углерода и ЛСТ, вылеживали, гранулировали |

Структурные исследования гранул выполняли на растровом электронном микроскопе LEO-420 фирмы “Zeiss” (Германия), оснащенном энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 400 фирмы “Oxford Instrument” (Великобритания).

Морфология карбидизированных гранул приведена на рис. 1.

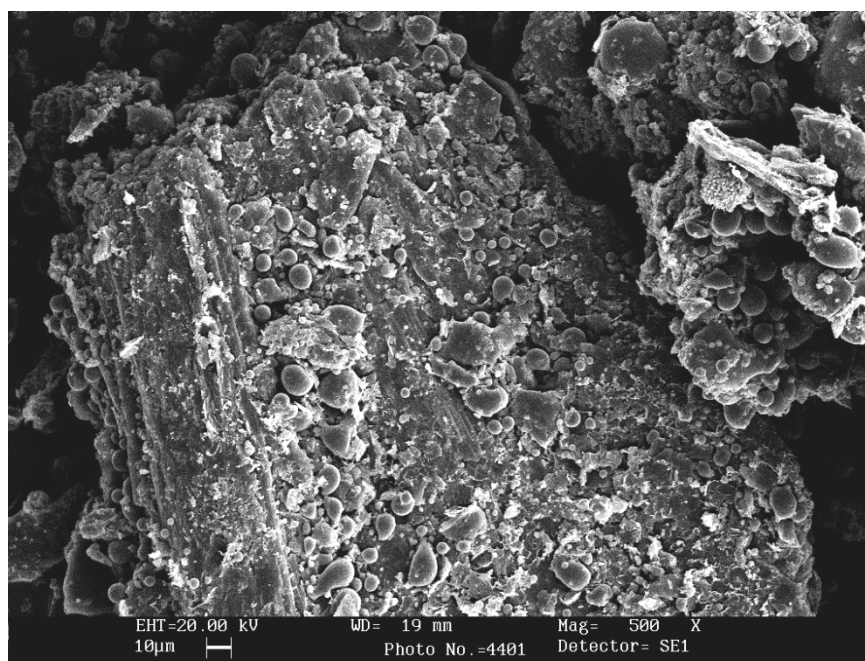


Рис. 1 – Морфология поверхностной структуры карбидизированных гранул на основе ставролитового сланца и углерода (аналитик – к.х.н. Семушин В.В.)

В исходном сырье содержится повышенное количество SiO<sub>2</sub>, поэтому изучены свойства муллитокремнеземистых теплоизоляционных материалов на основе карбидизированных гранул из ставролитовых сланцев.

В силикатных системах для создания композиционных материалов используют жидкое стекло, которое обладает способностью самопроизвольного отвердевания с образованием искусственного камня. Оно имеет низкую стоимость, не подвергается коррозии, не испаряет пожароопасных летучих компонентов и не ухудшает окружающую

среду в процессе эксплуатации. Структурную основу жидкого стекла составляют низкополимерные гидратированные кремнекислородные анионы. Главную роль в процессе твердения играют процессы их дегидратации и полимеризации. Выделяется коллоидный кремнезем, который обволакивает поверхность зерен минерального наполнителя и, адсорбируясь на ней, связывает частицы в конгломерат. Дополнительный вклад в твердение могут вносить процессы взаимодействия наполнителя и жидкого стекла или нейтрализация щелочного компонента системы углекислым газом воздуха. На сегодняшний день механизмы фазо- и структурообразования при отверждении остаются дискуссионными, не выявлены взаимосвязи между анионной структурой жидкого стекла, микроструктурой формирующегося из него связующего и конечными свойствами композита.

Механическая прочность жидкостекольного композита определяется прочностью заполнителя, адгезионных контактов между заполнителем и связующим и самого связующего. Эффективными способами повышения свойств с целью расширения области применения жидкостекольных композитов являются разработка способов изменения микроструктуры связующего, а также количественное соотношение компонентов шихты и ее гранулометрический состав.

Снижение концентрации ионов  $\text{OH}^-$  стимулирует образование силоксановых связей, поэтому основной набор прочности материалами на жидком стекле происходит в результате обезвоживания системы.

Перевести систему с жидким стеклом в твердое состояние можно разными способами: 1) при потере влаги испарением при обычных температурах; 2) при потере влаги при нагревании выше  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ; 3) при введении специальных реагентов-отвердителей.

По нашим наблюдениям, дегидратация начинается при комнатной температуре, заметное обезвоживание происходит при  $60 - 80\text{ }^\circ\text{C}$  и завершается около  $150\text{ }^\circ\text{C}$ .

Особое место среди отвердителей, повышающих модуль жидкого стекла, занимают гексафторсиликаты щелочных металлов. В соединениях кремний (аналогично углероду) 4-валентен. Однако, в отличие от углерода, кремний наряду с координационным числом 4 проявляет координационное число 6, что объясняется большим объемом его атома. Примером таких соединений являются кремнефториды, содержащие группу  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ . Кремнефтористый натрий взаимодействует с жидким стеклом в результате химической реакции  $2\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SiF}_6 = 6\text{NaF} + 3\text{Si}(\text{OH})_4$ . Образующийся по этой реакции гель кремнекислоты  $\text{Si}(\text{OH})_4$  коагулирует и полимеризуется, вследствие чего происходит отвердевание жидкого стекла [5]. Кремнефтористый натрий взаимодействует с водой, входящей в состав жидкого стекла, по реакции  $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaF} + 4\text{HF} + \text{Si}(\text{OH})_4$ , в результате чего уменьшается ее количество в композиции, способной превратиться в водяной пар при разогреве, что уменьшает количество крупных пор в объеме материала и способствует увеличению его прочности и снижению теплопроводности.

Введение порошка  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  в натриевое жидкое стекло сразу вызывает коагуляцию силиката и гелеобразование вокруг поверхности зерна. Поэтому порошок гексафторсиликата натрия обычно предварительно смешивают с наполнителем, а затем уже с жидким стеклом. Например, для нейтрализации всей щелочи, содержащейся в натриевом жидком стекле ( $n = 3$ ,  $\rho = 1,45\text{ г/см}^3$ ), требуется около 16 %  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  от массы стекла.

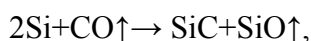
Для получения высокой прочности затвердевшей структуры целесообразно использовать жидкие стекла с высокой плотностью. Ионы щелочного металла при высыхании геля и позднее обладают довольно высокой подвижностью и мигрируют по поверхности кремнезема, образуя в отдельных пустотах сростки кристаллов соли, а оставшийся кремнезем с уходом ионов натрия приобретает водостойкость [6].

Существует ряд других технологических факторов и условий, которые могут оказывать интенсифицирующее воздействие на процесс твердения и структурообразование жидкостекольных композитов.

Эффективно увеличение удельной поверхности компонентов шихты, что приводит к дефектам в кристаллической структуре, аморфизации зерен и, соответственно, возрастанию реакционной способности сырья.

Известно, что порошок кремния, а также силициды железа и ряда других металлов иногда используют для отверждения жидкостекольных смесей, поскольку кремний медленно вытесняет водород из воды и переходит в форму гидратированного кремнезема, повышая модуль жидкого стекла:  $\text{Si} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{Si}(\text{OH})_4$ .

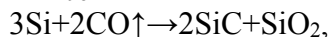
Составы шихты для получения муллитокремнеземистой теплоизоляции кроме гранул СУ и СУА (таблица 1) включали отход производства ферросилиция (ОПФ) или алюминиевую пудру. Основной составляющей ОПФ является кремний, он способствует образованию в поровом пространстве карбида кремния в результате реакционного спекания при взаимодействии с монооксидом углерода:



$$\Delta G_{298}^0 = -58876 + 298 \cdot 7.133 = -56750.366 \text{ Дж/моль},$$

$$\Delta H_{298}^0 = -66.1 - 103.3 + 110.524 = -58.876 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{298}^0 = 16.61 + 211.46 - 2 \cdot 18.83 - 197.543 = -7.133 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)},$$



$$\Delta G_{298}^0 = -807992 + 298 \cdot 370.496 = -697584.192 \text{ Дж/моль},$$

$$\Delta H_{298}^0 = -2 \cdot 66.1 - 896.84 + 2 \cdot 110.524 = -807.992 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{298}^0 = 2 \cdot 16.61 + 47.86 - 3 \cdot 18.83 - 2 \cdot 197.543 = -370.496 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}.$$

В качестве источника порообразующих газов использованы соли аммония. Связка – жидкое стекло без добавок и с введением гексафторсиликата натрия.

Для прохождения процесса дегидратации связующего и разложения газообразователей были выбраны следующие условия: первичная сушка при комнатной температуре в течение 2 дней, затем термообработка при 60 – 355 °С в течение 3 часов. Обжиг теплоизоляционного материала при 1200 °С – 2 часа.

Зависимость прочности муллитокремнеземистого теплоизоляционного материала из ставролитовых сланцев от состава шихты и газообразователя приведена на рис. 2.

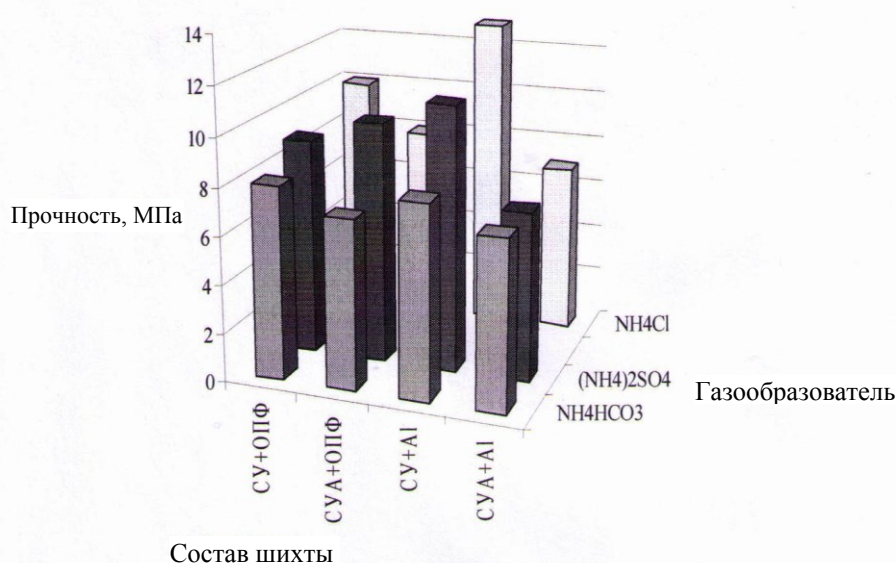


Рис. 2 – Зависимость прочности муллитокремнеземистого теплоизоляционного материала из карбидизированного ставролитового сланца от состава шихты и газообразователя

Введение в шихту для получения теплоизоляционных материалов достаточно большого количества жидкого стекла приводит к увеличению спекаемости образцов и, следовательно, нельзя получить более низкую плотность и высокую пористость.

Один из путей снижения содержания жидкого стекла в композициях –повышение текучести смеси с жидким стеклом при использовании смачивающих и диспергирующих поверхностно-активных веществ. Эти вещества снижают поверхностное натяжение жидкости, способствуют равномерному распределению связующего на частицах наполнителя, вследствие чего можно значительно снизить содержание в смеси силиката натрия.

Поверхностно-активные добавки (ПАВ) бывают гидрофильно-пластифицирующие, гидрофобно-пластифицирующие и микропенообразующие. Как правило, это вещества органического происхождения, растворимые в воде, на поверхности зерен наполнителя и продуктах гидратации образуют тонкие пленки, влияющие без ухудшения качества на свойства цемента и процессы его твердения.

Гидрофильно-пластифицирующей добавкой являются лигносульфонаты технические (ЛСТ), которые улучшают смачивание частиц наполнителя водой, при этом ослабляются силы взаимного сцепления между частицами, повышаются пластичность и подвижность смеси. Известно применение лигносульфоната технического в качестве пластифицирующей добавки в бетонные и растворные смеси для увеличения их подвижности или уменьшения жесткости, а также для уменьшения расхода цемента [7]. Кроме этого ЛСТ применяют как связующее в литейном производстве [8].

В качестве перспективной модифицирующей добавки для создания композиционных материалов на жидком стекле в работе рассмотрены технические лигносульфонаты. Они оказывают существенное воздействие на процессы твердения и структурирования жидкостекольных композиций, улучшают прочностные показатели материала. Введение в состав жидкого стекла лигносульфонатов с повышенными молекулярными массами приводит к получению тонкопористой структуры формирующегося геля, высокой водонепроницаемости, прочности материала и достижению высоких эксплуатационных показателей.

Лигносульфонат может способствовать регулированию размера пор и повышению однородности их распределения в объеме материала. Кроме этого он нейтрализует избыточную щелочность композиции, вследствие чего снижается тепловыделение и уменьшается температура разогрева композиции и выделение в ней водяного пара. В результате этого повышается однородность распределения пор в объеме образца и уменьшается их средний размер, что ведет к снижению теплопроводности материала и увеличению его прочности.

В нашей работе получены теплоизоляционные материалы на комбинированной связке из жидкого стекла с отвердителем и лигносульфоната. Соотношение жидкое стекло: лигносульфонат – 75:25, 70:30, 65:35, 60:40. Исследованы свойства образцов из составов, состоящих из карбидизированных гранул (см. табл. 1), алюминиевой пудры и/или алюмосиликатных полых микросфер (АСПМ).

Синтезирована серия материалов с переменным массовым содержанием основных компонентов шихты (гранулы СУА 80 – 95, алюминиевая пудра 5 – 7, АСПМ 5 – 15,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  4 – 6). При подготовке к формованию часть шихты увлажняли жидким стеклом и ЛСТ, затем вводили гексафторсиликат натрия, перемешивали и заливали оставшуюся часть связки.

Для прохождения процесса дегидратации связующего были выбраны следующие условия: первичная сушка при комнатной температуре в течение 3 дней, затем термообработка при 80 °С в течение 2 часов. Обжиг теплоизоляционного материала при 1200 – 1300 °С. В результате термообработки произошло увеличение объема образцов в диапазоне 1,09 – 1,21.



Зависимость плотности и увеличение объема образцов от состава комбинированной связки, температурного режима обжига, а также наличия в шихте алюмосиликатных полых микросфер приведены на рис. 3, 4.

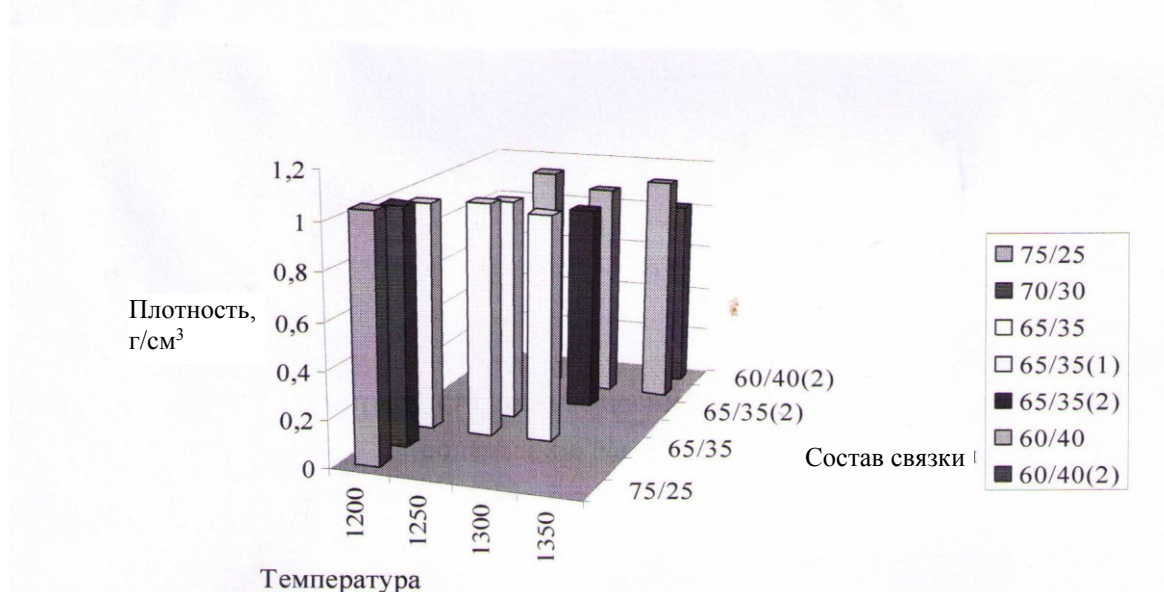


Рис. 3 – Зависимость плотности муллитокремнеземистого теплоизоляционного материала из карбидизированного ставролитового сланца (гранулы СУА) от состава связки и температуры обжига.

В легенде соотношение жидкого стекла и лигносульфоната в связке (1) и (2) – в шихте присутствуют алюмосиликатные полые микросферы

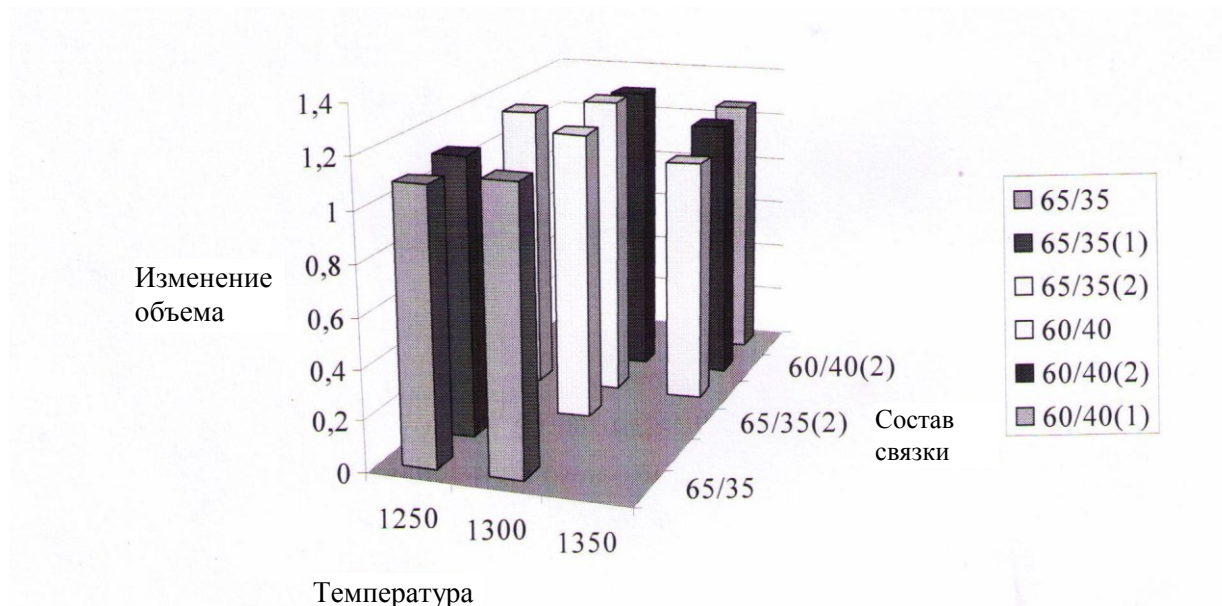


Рис. 4 – Увеличение объема образцов муллитокремнеземистых теплоизоляционных материалов из гранул СУА в зависимости от состава связки и температуры обжига.

В легенде соотношение жидкого стекла и лигносульфоната в связке (1), (2) – в шихте присутствуют алюмосиликатные полые микросферы

Применение в качестве связки модифицированного лигносульфонатом жидкого стекла привело к уменьшению плотности образцов без использования в составе шихты источников порообразующего газа. Наименьшей плотностью обладают материалы, где в

составе шихты кроме карбидизированных гранул и алюминиевой пудры присутствуют алюмосиликатные полые микросферы.

Ставролитовые сланцы, наряду с кианитовыми, широко развиты в центральной части Кольского полуострова. Кроме того, ставролит является отходом при электромагнитной сепарации кианитовых руд, поскольку относится к нежелательным примесям (высокое содержание железа). Использование этого сырья увеличивает значение Кейвских месторождений кианита как источника комплексных руд.

### Литература

1. Нерадовский Ю.Н. Зональность ставролита из кристаллических сланцев Больших Кейв, Кольский полуостров / Ю.Н. Нерадовский, Ю.Л. Войтеховский // Труды Карельского научного центра РАН. - 2012. - № 3. - С. 110 – 121.
2. Белогурова О.А. Карбидизированные теплоизоляционные материалы из кианитовой руды / О.А. Белогурова, Н.Н. Гришин // Новые огнеупоры. - 2012. - № 1. - С.31 - 36.
3. Белогурова О.А. Легковесные муллитокордиеритовые материалы из кианитовой руды Кейвского месторождения / О.А. Белогурова, М.А. Саварина, Т.В. Шарай // Огнеупоры и техническая керамика. - 2013. - № 7 - 8. - С. 72 - 77.
4. Тарасова А.П. Жаростойкие вяжущие на жидком стекле и бетоны на их основе / А.П. Тарасова. - М.: Стройиздат, 1982. - С. 16 - 17.
5. Казанцева Л.К. Формирование источника порообразующего газа при увлажнении природных алюмосиликатов раствором NaOH / А.П. Казанцева // Стекло и керамика. - 2012. - № 10. - С. 37 - 42.
6. Пособие по применению химических добавок при производстве сборных железобетонных конструкций и изделий (к СНиП 3.09.01-85). - М.: Стройиздат, 1989. - 11 с.
7. Борсук П.А. Жидкие самотвердеющие смеси / П.А. Борсук. - М.: Машиностроение, 1979. - С. 87 - 94.