

КУПРИЯШКИНА Л. И., УСАНОВА Е. Ю., РОДКИНА Д. А.
МОДИФИКАЦИЯ ДИАТОМИТА МЕТОДОМ КОМПЛЕКСНОЙ ОБРАБОТКИ

Аннотация. В данной статье рассмотрены методы модификации диатомита путем термической обработки. Проведен анализ теплопроводности природного и модифицированного диатомитов. Используя результаты дифференциального термогравиметрического анализа, рассмотрены процессы изменения поровой структуры исследуемого материала под действием температуры.

Ключевые слова: диатомит, модификация, термическая обработка, пористость, химический анализ, кристаллическая решетка, микрокремнезем.

KUPRYASHKINA L. I., USANOVA Y. E., RODKINA A. D.
MODIFICATION OF DIATOMITE BY COMPLEX PROCESSING

Annotation. This article describes the methods of modification of diatomite by heat treatment. The thermal conductivity of natural and modified diatomites is analyzed. Using the results of differential thermogravimetric analysis, the processes of changing the pore structure of the material under study under the influence of temperature are considered.

Key words: diatomite, modification, heat treatment, porosity, chemical analysis, crystal lattice, microsilica.

В современном индустриальном мире широко распространено применение природных материалов. К числу таких материалов относятся и аморфные опаловые породы – диатомиты, трепелы, опоки. Диатомит является сырьем для получения строительных тепло- и звукоизоляционных изделий, относится к природным активным минеральным добавкам для строительных смесей и бетонов. В керамической промышленности диатомит применяют при производстве красок, пластмасс, бумаги; в пищевой и нефтяной промышленности – для очистки сахарных сиропов, масел и других продуктов. Кроме того, диатомит применяют для изготовления взрывчатых веществ, удаления радиоактивных веществ из воды, а также очистки промышленных сточных и жёстких вод [1].

В большинстве случаев в природных образцах диатомита содержится значительное количество воды, достигающее до 10 %, а также различных примесей, в основном, глинистого и карбонатного типа, а также зёрна кварца, полевые шпаты, глауконит и другие минералы. Основную структуру диатомита составляют опаловые тельца размером от 0,03 до 0,15 мм, которые придают породе легкость и пористость, варьирующуюся от 72 до 92 %. Плотность природных диатомитов колеблется от 0,960 до 1,250 г/см³, и зависит, главным образом, от количества глинистых примесей.

С целью придания природному диатомиту определённых потребительских свойств, его подвергают тепловой обработке, удаляя излишки воды и примеси. Для исследования процессов, происходящих при нагревании природных диатомитов, авторским коллективом проведен термогравиметрический анализ, который позволяет регистрировать изменение массы образцов при их нагревании в зависимости от температуры (TGA), изменение температуры образца в зависимости от температуры (SDTA) и скорость изменения массы в зависимости от температуры или времени нагрева (DTG). Скорость нагрева в интервале температур от 25 до 900 °С составляла 10 °С/мин. Результаты TGA, SDTA и DTG анализа диатомита Атемарского месторождения представлены на рисунке 1.

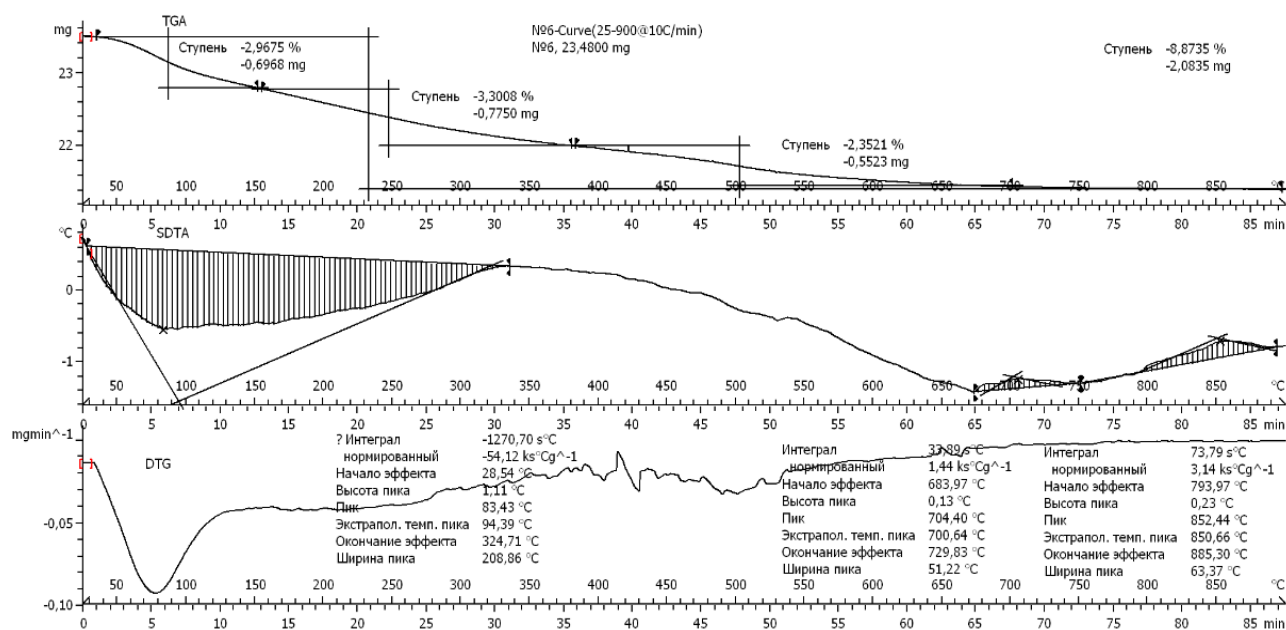


Рис. 1. TGA-, SDTA- и DTG -кривые образца диатомита Атемарского месторождения.

Кривая TGA показывает, что при нагревании навески диатомита Атемарского месторождения происходит потеря массы тремя ступенями: на первом этапе нагрева, в диапазоне температур 25–230 °С, теряется 2,97 % первоначальной массы образца; второй этап в диапазоне 230–500 °С сопровождается уменьшением массы образца еще на 3,30 %, а на третьем этапе, в интервале 500–900 °С, диатомит дополнительно теряет 2,35 % своей массы. Всего за цикл нагрева масса навески диатомита Атемарского месторождения снижается на 8,87 %. Уменьшение массы при нагреве сопровождается удалением поровой воды частиц дисперсного материала. Широкий максимум (кривая SDTA) в интервале температур 28,5–324,7 °С характеризует указанный эндотермический эффект. Пик эффекта приходится на 83,4 °С, а его ширина достигает 208 °С. Максимум кривой SDTA

соответствует наибольшей скорости потери массы образцом, которая наблюдается на первом этапе нагрева.

Кроме того, в интервалах температур 684–730 °С и 794–885 °С наблюдаются два небольших максимума. Они указывают на экзотермические реакции, которыми сопровождаются процессы выгорания остатков органических веществ и структурной перестройки фаз некоторых минералов, составляющих данную осадочную породу.

В низкотемпературной области в два этапа (30–160 и 160–365 °С) происходит удаление адсорбционной воды и части межслоевой воды глинистого минерала. При 365–505 °С наблюдается удаление поровой воды, которая содержится в диатомите в силу структурных особенностей его строения, аморфизации и частичной перестройки кристаллической решетки глинистого минерала. При температуре выше 440 °С происходит выгорание органических веществ, выделяющихся в виде CO₂, придающего растворам темно-бурую окраску. Эффект при температурах 560–580 °С связан с фазовым переходом в диатомите β-кварца в α-кварц, а при 600–750 °С – с потерями кристаллизационной воды монтмориллонитом. Потери массы при прокаливании навески диатомита при температуре 1000 °С в инертной (аргоновой) среде составили 11,29 % [2]. Подобные выводы были сделаны и в ряде других работ [3; 4].

Известно, что нанопорошки имеют низкую теплопроводность и могут быть использованы в качестве теплоизоляторов (в том числе в теплоизолирующих панелях зданий и сооружений). Применение природных материалов с собственной высокой пористостью является одним из наиболее эффективных методов получения теплоизоляционных изделий.

После модификации природного диатомита путем термической обработки до 800 °С была определена теплопроводность полученного нанопорошка. Ввиду того, что эксперимент по определению коэффициента теплопроводности осуществлялся на воздухе, было использовано допущение, что измерения проводились для смеси газов: воздуха и газа, состоящего из тяжелых частиц твердого вещества. Это допущение позволило применить для расчетов основной закон теплопроводности (закон Фурье), согласно которому вектор плотности теплового потока (q), передаваемого теплопроводностью, пропорционален вектору градиента температуры:

$$q = - \lambda \operatorname{grad} T,$$

где λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К).

Теплопроводность природного Атемарского диатомита и его модификации определяли на измерителе теплопроводности ИТС-1. Модификация диатомита проводилась методом термической обработки для увеличения прочностных показателей теплоизоляционного

материала без ухудшения его теплоизоляционных показателей. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Теплопроводность Атемарского природного диатомита

№ п/п	Плотность заполнения ячейки ρ , кг/м ³	λ , Вт/(м·К)	
		Диатомит Атемарский природный	Диатомит модифицированный ($T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$)
1	200	0,149	0,132
2	220	0,152	0,135
3	240	0,159	0,147
4	260	0,177	0,159
5	280	0,183	0,174
6	300	0,196	0,184
7	320	0,206	0,196
8	340	0,206	0,206
9	360	0,211	0,206

Таблица 2

**Теплопроводность модифицированного диатомита
при плотности заполнения ячейки $\rho = 250\text{ кг/м}^3$**

Обработка диатомита	λ , Вт/(м·К)
Прокаливание при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в муфельной печи в течение 1 часа	0,173
Прокаливание при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в муфельной печи в течение 1 часа, затем СВЧ-излучение в течение 5 мин	0,168
Прокаливание при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в муфельной печи в течение 1 часа	0,168
Прокаливание при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в муфельной печи в течение 1 часа, затем СВЧ-излучение в течение 5 мин	0,163

По данным таблицы 1 видно, что при повышении плотности заполнения ячейки, соответственно, возрастает и теплопроводность материала. При термообработке при высокой температуре ($T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) наблюдается уменьшение теплопроводности (табл. 1), но происходит спекание. Поэтому температуру обжига уменьшили, но дополнительно использовали СВЧ-излучение. Результаты представлены в таблице 2. Диатомит без предварительного прокаливания имеет коэффициент теплопроводности $0,177\text{ Вт/(м·К)}$ при кажущейся плотности $\rho = 260\text{ кг/м}^3$. После прокаливания при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в муфельной печи в течение 1 часа теплопроводность составила соответственно $0,173$ и $0,168\text{ Вт/(м·К)}$ при кажущейся плотности $\rho = 250\text{ кг/м}^3$. После обработки СВЧ-излучением в течение 5 минут прокаленного порошка при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ коэффициент теплопроводности составил $0,168$ и $0,163\text{ Вт/(м·К)}$. По результатам проведенных исследований установлено, что дополнительное

воздействие СВЧ-излучения (2,4 ГГц) в течение 5 минут после термической обработки как при 200 °С, так и 500 °С, способствует дополнительному удалению адсорбированной воды, увеличению пористости модифицированного диатомита, что ведет к уменьшению теплопроводности дисперсной системы. Полученные таким методом порошки из природного диатомита с более низким коэффициентом теплопроводности можно использовать для получения эффективных теплоизоляционных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куприяшкина Л. И., Усанова Е. Ю. Перспективы использования диатомита в строительной отрасли // Долговечность, прочность и механика разрушения строительных материалов и конструкций: Материалы XI академических чтений РААСН – международной научно-технической конференции, посвященной памяти первого председателя научного совета РААСН «Механика разрушения бетона, железобетона и других строительных материалов», почетного члена РААСН, доктора технических наук, профессора Зайцева Юрия Владимировича. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2020. – С. 96–101.
2. Филиппович Е. Н., Хацринов А. И., Скворцов А. В., Сулейманова А. З. Выбор оптимальных условий термической обработки диатомита инзенского месторождения ульяновской области для синтеза кристаллических силикатов натрия // Вестник технологического университета. – 2010. – № 5. – С. 83–86.
3. Куприяшкина Л. И., Осипов А. К., Савинова О. Н., Седова А. А., Селяев В. П. Влияние температуры прокаливания природного диатомита на качество синтезированного кремнезема [Электронный ресурс] // Огарев-online. – 2017. – № 16. – Режим доступа: <http://journal.mrsu.ru/arts/vliyanie-temperatury-prokalivaniya-prirodnogo-diatomita-na-kachestvo-sintezirovannogo-kremnezema> (дата обращения 18.02.2021).
4. Глызина А. Э. Разработка технологии производства теплоизоляционных материалов для металлургической промышленности на основе сырья Уральского региона: магистерская диссертация. – Екатеринбург: Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Институт новых материалов и технологий, 2018. – 72 с.