Федеральное агентство по образованию РФ

Белгородский государственный технологический университет

им. В.Г. Шухова

Институт строительного материаловедения

Кафедра СМИиК

Секция «Наносистемы в строительном материаловедении»

**КУРСОВАЯ РАБОТА**

по дисциплине:

Нанотехнологии

на тему:

Диатомит – как природный наноматериал

2008

**СОДЕРЖАНИЕ**

Введение

1. Общие сведения о горных породах

1.1 Стадии образования горных пород

2. Диатомит

3. Диатомитовые водоросли

3.1 Размножение диатомовых водорослей

3.2 Классы диатомовых водорослей

# 4. Диатомитовые водоросли и нанотехнологии

5. Призводство диатомитовых изделий

5.1 Диатомитовые изделия, получаемые способом пенообразования

5.2 Диатомитовые изделия, получаемые способом выгорающих добавок

5.3 Получения жидкого стекла с применением диатомита

5.4 Крошка диатомитовая обожженная

5.5 Применения активированного диатомита в сухих строительных смесях

Заключение

Список литературы

**ВВЕДЕНИЕ**

21 век ознаменовался развитием новых направлений в науке и технике, одним из которых стали нанотехнологии в различных отраслях промышленности и, в частности, в производстве строительных материалов.

К настоящему времени промышленность строительных материалов столкнулась с необходимостью создания таких композитов и с такими структурными особенностями, которые позволили бы совершить прорыв в строительном материаловедении, получить материалы с более высокими и долговечными технологическими и эксплутационными характеристиками.

Ориентация современных технологий производства строительных материалов на наносистемный подход предусматривает переход на использование сырьевых материалов, основные свойства которых сформированы на наноразмерном уровне.

Наноматериалы **–** материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нанометров. Уменьшении размеров до нанометрового масштаба, материалы способны приобретать уникальные качества: высокую механическую прочность, жесткость, электро- и теплопроводность, особые спектральные, электрические, магнитные, химические, биологические характеристики и т.д.

Столь уникальные свойства наноматериалов объясняют: высоким отношением поверхности к объему; кооперативными явлениями среди ограниченного числа атомов и молекул; наличием квантовых эффектов в наноразмерной структуре.

Благодаря своим уникальным свойствам наноматериалы занимают ведущее положение в современном материаловедении.

В настоящее время основными областями применения наночастиц в технике, определяемыми их свойствами, отличными от свойств веществ в обычной (макродисперсной) форме, становятся создание высокопрочных, в том числе композитных, конструкционных материалов, микроэлектроника и оптика (микросхемы, компьютеры, оптические затворы), энергетика (аккумуляторы, топливные элементы, высокотемпературная сверхпроводимость), химическая технология (катализ), охрана окружающей среды (наночипы и наносенсоры). В медицине наноматериалы находят применение для целей транспорта лекарственных средств, в шовных и перевязочных материалах, для создания биосовместимых имплантантов и др. В парфюмерно-косметической промышле-нности наночастицы используются как составная часть солнцезащитных кремов; в сельском хозяйстве – для более эффективной доставки пестицидов и удобрений, для нанокапсулирования вакцин; предполагается использование наночастиц для доставки ДНК в растения для целей генной инженерии. В пищевой промышленности наноматериалы находят применение в фильтрах для очистки воды, при получении более легких, прочных, более термически устойчивых и обладающих антимикробным действием упаковочных материалов, при обогащении пищевых продуктов микронутриентами. Использование наночипов предполагается для идентификации условий и сроков хранения пищевой продукции и обнаружения патогенных микроорганизмов.

Наноматериалы обладают широкими возможностями для практических применений.

В недавнее время диатомовые водоросли привлекли к себе химиков, специализирующихся в области нанотехнологии. С точки зрения химии скелет диатомовой водоросли представляет собой весьма интересное образование. Он состоит из аморфного, коллоидного кремнезема, который образовался за счет нестабильностей при диффузионном осаждении. Вероятно также, что окончательное формирование происходит за счет поверхностной диффузии. Аморфный характер кремнезема в диатомите заметно отличает его от обычного кремнезема. Так, диатомит значительно легче и полнее растворяется в щелочах.

Весьма важными при этом, помимо микроскопических размеров, оказалось и уникальное свойство диатомовых водорослей размножаться необычайно высокими темпами, разнообразие их форм, и наличие крупных месторождений диатомита. Наибольшее значение придается искусственно получаемым, «стандартизованным» материалам с кремнеземными структурами строго определенной формы. Так же ученых заинтересовало создание структур, повторяющих скелет диатомитовых водорослей, но имеющих другой химический состав.

**1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГОРНЫХ ПОРОДАХ**

Горные породы представляют собой геологические тела, сложенные минеральными агрегатами определенного состава и образующиеся при различных геологических процессах внутри земной коры или на ее поверхности. Горные породы могут состоять из одного минерала (мономинеральные) или из нескольких минералов (полиминеральные Все горные породы по своему происхождению (генезису) делятся на три основные группы: магматические, осадочные и метаморфические.

Магматические породы образуются в процессе остывания и отвердения магматических расплавов в недрах Земли или на поверхности.

Метаморфические породы образуются из магматических и осадочных пород, подвергшихся в недрах земной коры действию высоких температур, давлений и химически активных веществ.

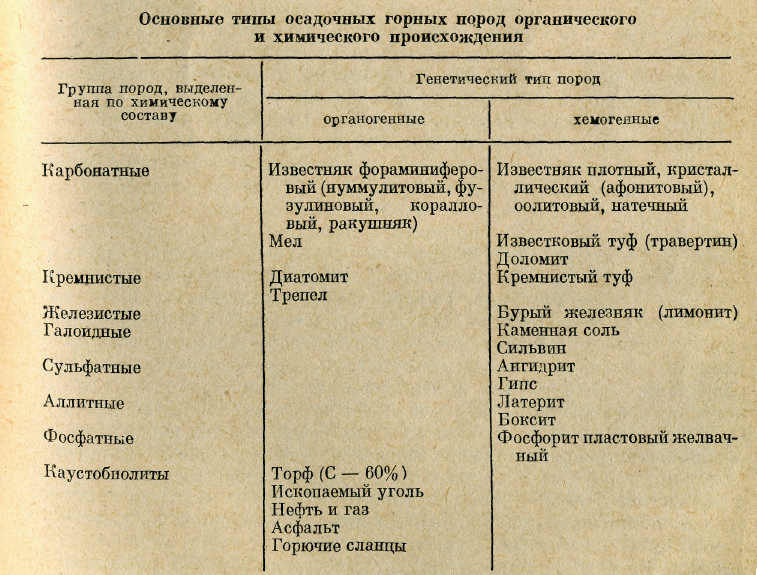
Осадочные породы образуются в результате разрушения на поверхности Земли ранее сформировавшихся горных пород и. последующего накопления и преобразования продуктов этого разрушения. В образовании осадочных пород участвуют атмосферные агенты, гидросфера, органический мир.

Классификация осадочных горных пород

Осадочные породы по способу образования делятся на четыре группы: 1) обломочные; 2) органического происхождения; 3) химического происхождения; 4) смешанного происхождения. Породы органического и химического происхождения, кроме того, подразделяются по химическому составу (табл. 1): на карбонатные, галоидные, кремнистые и др. Смешанные породы (мергель, опока и многие другие) образуются за счет накопления осадков различного происхождения.

Кремнистые породы. Кремнистые породы образованы главным образом опалом химического или биологического происхождения (путем осаждения опаловых скелетов диатомовых водорослей, радиолярий и др.). Наиболее часто встречаются следующие породы: опока, трепел, диатомит.

Таблица 1



**1.1 Стадии образования горных пород**

Образование осадочных пород представляет собой сложный и длительный процесс. В образовании осадочных пород можно выделить следующие стадии: 1) гипергенез – образование исходного осадочного материала; 2) седиментогенез – накопление осадка; 3) диагенез – преобразование осадка в осадочную породу; 4) катагенез – изменение осадочной породы до начала метаморфизма или начала выветривания.

Первая стадия – гипергенез. Процесс формирования осадочной породы, начиная от образования исходного материала и кончая превращением осадка в породу, называется гипергенез**,** что означает «рождение породы».

Исходным материалом для формирования осадочных пород являются продукты разрушения магматических, метаморфических и ранее образовавшихся осадочных пород. Разрушение горных пород осуществляется в ходе таких процессов, как выветривание, эрозия и т.д. Основная масса продуктов разрушения возникает в результате выветривания, физического и химического.

Вторая стадия – седиментогенез. Одновременно с разрушением совершается перенос и переотложение образовавшихся продуктов или накопление осадка. Основная масса продуктов разрушения переносится текучими водами, ветром, ледниками, организмами. В процессе переноса обломочного материала происходит его механическая дифференциация по размерам частиц, плотности и составу.

Подавляющая масса осадков накапливается в конечных водоемах стока – озерах и главным образом в морях. Такие осадки называют субаквальными. Однако накопление осадков может происходить и на участках суши вне водной среды, такие осадки называют субаэральными. Значительную роль в осаждении растворенных веществ играют организмы, которые при жизни извлекают минеральное вещество из воды для постройки своего скелета, а после смерти отлагают его на дне бассейна, образуя биогенные осадки. Породы биогенного происхождения встречаются только в толщах субаквальных отложений. На стадии седиментогенеза закладываются такие важнейшие черты осадка, как его химический и минеральный состав, размер и форма слагающих его частиц, наличие слоистости и т. п., которые затем наследуются породой.

Третья стадия – диагенез. Диагенез – совокупность процессов, преобразующих осадок в осадочную породу. Свежее сформированные осадки представляют собой рыхлые, сильно обводненные тела. Помимо минеральных веществ, в осадке присутствуют органическое вещество в виде остатков погибших организмов и живое бактериальное население. Важнейшим свойством такого осадка является отсутствие физико-химического равновесия между слагающими его твердыми, жидкими и газообразными компонентами. Это свойство является основным фактором диагенеза, т. е. главной причиной тех процессов, которые протекают в осадке и в ходе которых он превращается в породу.

Первый идет процесс уничтожение в осадке свободного кислорода в результате жизнедеятельности бактерий и разложения органического вещества. После начинается реакция гидроокислов Мg, С и сульфатов. Одновременно некоторые минералы, находящиеся в твердой фазе, постепенно растворяются, достигая стадии насыщенных растворов. В ходе этих процессов состав вод, насыщающих осадков, первоначально не отличающийся от состава вод бассейна седиментации, резко меняется. Они обогащаются С02, Н2О, СН4, теряют кислород и сульфаты, резко повышают свой щелочной резерв.

После идет образовании диагенетических минералов. Сочетания некоторых ионов, находящихся в водах осадка, достигают стадии насыщения раствора тем или иным веществом, которое и выделяется в твердую фазу, образуя минерал. Диагенетические минералы, вначале распределенные в осадке более или менее равномерно, начинают перераспределяться. В процессе диагенетического перераспределения происходит выравнивание геохимической обстановки во всем объеме осадка. Осадок становится породой.

Четвертая стадия – катагенез. Катагенез – совокупность процессов, изменяющих осадочную породу в период ее существования до начала метаморфизма или выветривания. На этой стадии осуществляется дальнейшее уплотнение осадочных пород, изменение их минералогического состава и структуры под влиянием увеличивающихся с глубиной температурой и давлением.

В условиях нисходящих тектонических движений земной коры в равной мере проявляются все три фактора катагенеза, под действием которых происходят уплотнение и обезвоживание пород, растворение одних минералов и образование других, перекристаллизация минералов.

Влияние давления проявляется в уплотнении и обезвоживании пород. Уплотнение совершается под действием гидростатического давления (давления вышележащих толщ), которое возрастает с увеличением глубины залегания пород. В результате сокращается первоначальный объем нового пространства породы, что в свою очередь приводит к сжатию содержащихся в ней вод, которые мигрируют в вертикальном или горизонтальном направлении.

Подземные воды, осуществляют принос и вынос вещества в пределах пласта. С погружением на глубину закономерно изменяются солевой состав и общая минерализация подземных вод.

Совместным влиянием давления, температуры и подземных вод обусловлены процессы перекристаллизации на стадии катагенеза. В результате перекристаллизации размер слагающих породу кристаллических зерен увеличивается, сокращается количество межзерновых контактов, что ведет к дальнейшему уплотнению породы.

Пятая стадия – метагенез. Это стадия глубоких преобразований осадочных пород в земной коре. Некоторые исследователи рассматривают эту стадию как начальную ступень метаморфических процессов.

**2. ДИАТОМИТ**

Диатомит (от позднелат. Diatomeae – диатомовые водоросли), инфузорная земля, кизельгур, горная мука – осадочная горная порода, состоящая преимущественно из скопления кремнеземных панцирей диатомовых водорослей, некогда обитавших в древних морях; обычно рыхлая или слабо сцементированная, светло-серого или желтоватого цвета. В различных количествах в диатомите встречаются шарики (глобулы) опала, не имеющие органогенной структуры, а также обломочные и глинистые минералы. Химически диатомит на 96% состоит из водного кремнезёма (опала). Диатомит обладает большой пористостью, способностью к адсорбции, плохой тепло- и звукопроводностью, тугоплавкостью и кислотостойкостью.

Диатомит как вид продукции вырабатывается путем усреднения горной породы, добытой из разных горизонтов и уступов, ее складирования и естественной просушки.

Средняя плотность диатомитов в сухом состоянии колеблется в пределах от 0,15 до 0,6 г/см3. Истинная плотность диатомитов – 1,8–2,0 г/см3.

Диатомит используется как адсорбент и фильтр в текстильной, нефтехимической, пищевой промышленности, в производстве антибиотиков, бумаги, различных пластических материалов, красок; как сырьё для жидкого стекла, глазури, теплоизоляционного кирпича и др.; в качестве строительных тепло- и звукоизоляционных материалов, добавок к некоторым типам цемента; полировального материала (в составе паст) для металлов, мраморов и т.д.; как инсектицид, вызывающий гибель вредителей и т. д.; в качестве носителя катализаторов, в качестве наполнителя в чистящих и абсорбирующих средствах, удобрениях; и пенодиатомитовая крошка; для производства товарного бетона, строительных растворов и сухих строительных смесей различного назначения.

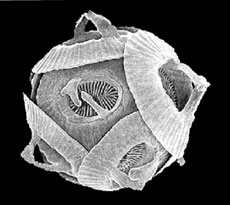
Небольшие размеры отдельных скелетов (до 1 мм диаметром) и за наличия у панцирей тонкой и правильной структуры с размером отдельных частей порядка 100 нм длительное время использовались в качестве тестов для настройки (проверки разрешающей способности) оптических микроскопов, пока не появились специальные пластинки с делениями.

Известны месторождения диатомита на Дальнем Востоке, восточном склоне Урала, в Среднем Поволжье, в Ульяновской области на базе Инзенского месторождения действует крупный диатомовый комбинат, производящий теплоизоляционный кирпич и пенодиатомитовую крошку. Месторождения диатомита есть в Пензенской, Ростовской, Свердловской, Костромской, Калужской и многих других областях России.

Диатомит образуется из диатомовых водорослей, накопившегося в морях и озёрах. В стратиграфическом разрезе встречается, начиная с меловой системы, широко распространён в кайнозойских отложениях. Образование диатомита происходит на стадиях диагенеза и катагенеза.

**3. ДИАТОМИТОВЫЕ ВОДОРОСЛИ**

Диатомеи (от греч. Diátomos – разделённый пополам), кремнистые водоросли (Bacillariophyta), отдел (тип) водорослей (около 25 тыс. видов).Диатомовые водоросли имеют микроскопические размеры (0,75–1500 мкм). Есть одноклеточные, одиночные или колониальные формы (рисунок 1); среди последних встречаются; виды, живущие в слизистых трубках, образующие бурые кусты высотой до 20 см.



##### Рисунок 1 – Фотографии скелетов водорослей и их колоний

Клетки диатомовых водорослей имеют твёрдый кремнёвый панцирь (и образуется за счет поглощения и химической переработки («переваривания») растворенных в воде кремниевых кислот), состоящий из двух половинок, так называемых створок, находящих одна на другую. Верхнюю створку называют эпитекой, нижнюю – гипотекой. Стенки панциря имеют поры, через которые осуществляется обмен веществ с внешней средой. Многие Д. в., у которых вдоль каждой половины панциря идёт щелевидное отверстие (так называемый шов), способны передвигаться по субстрату, видимо, за счёт выделения слизи. Клетки содержат одно ядро с одним или несколькими ядрышками и один или несколько хроматофоров жёлто-бурого цвета, из-за присутствия, наряду с хлорофиллом а, бурых пигментов (b-каротина и ксантофиллов); продукты ассимиляции – масло и волютин.

**3.1 Размножение диатомовых водорослей**

В обычных условиях диатомовые водоросли размножаются в геометрической прогрессии. Водоросль-клетка делится на две каждые 4–8 часов. Если принять, что условия обитания водорослей близки к комфортным и деление повторяется каждые 6 часов, то за сутки число клеток возрастет до 24, за двое суток – 24•2, за неделю – до 24•7, а за 10 дней – до 24•10.

Размножаются они делением; каждая дочерняя клетка получает половину материнского панциря, другая вырастает заново, при этом старая половина охватывает своими краями новую. Благодаря такому способу деления и тому, что пропитанные кремнезёмом твёрдые панцири мало или совсем неспособны к дальнейшему росту. Диатомовые водоросли по мере размножения постепенно мельчают. При образовании ауксоспор (спор роста) содержимое клетки выходит из оболочки и значительно вырастает, давая начало новому, более крупному поколению. Ауксоспоры могут образовываться и половым путём, в результате слияния (коньюгации) содержимого двух клеток. У некоторых наблюдаются размножение и половой процесс с участием жгутиковых гамет (изогамия, гетерогамия или оогамия). У некоторых родов известны покоящиеся споры. Диатомовые водоросли диплоидны. Гаплоидны у них только гаметы.

**3.2 Классы диатомовых водорослей**

По строению створок диатомовые водоросли делятся на три класса: Centrophyceae, Mediatophyceae, Pennatophyceae.

1. Центрические диатомовые (Centrophyceae), класс диатомовых водорослей. Клетки одиночные или образуют нитчатые и цепочковидные колонии. Хроматофоры обычно в виде мелких многочисленных зёрен, реже одна или несколько пластинок. Размножение путём вегетативного деления клетки на две половинки, известен половой процесс – оогамия. Панцирь цилиндрический, дисковидный, линзовидный, эллипсоидный, шаровидный, бочонковидный, реже призматический, со вставочными ободками. Створки панциря имеют радиальное строение и всегда лишены шва, к ним относятся главным образом планктонные виды. насчитывают 100 родов, около 4000 видов – ископаемых (известны с мелового периода) и современных, широко распространённых в пресноводных и морских водоёмах. Развиваясь в фитопланктоне. Центрические диатомовые служат пищей для многих беспозвоночных животных и мальков рыб. Отмершие панцири водорослей образуют мощные пласты диатомитов.

2. У Pennatophyceae створки обычно двусторонне-симметричны у некото-рых – асимметричны; многие виды их имеют шов и входят в состав бентоса.

3. Класс Mediatophyceae объединяет формы, переходные между Centro-phyceae и Pennatophyceae; большинство из них известно в ископаемом состоянии, единичные роды встречаются ныне в морях. Диатомовые водоросли – наиболее распространённая в природе группа водорослей. Начиная с юрского периода известны многочисленные ископаемые диатомовых водорослей, образующие мощные отложения, так называемые диатомиты.

# 4. ДИАТОМИТОВЫЕ ВОДОРОСЛИ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

В настоящее время всё возрастающее внимание во всем мире уделяется перспективам развития нанотехнологий, то есть технологий направленного получения и использования веществ и материалов в диапазоне размеров до 100 нанометров. Особенности поведения вещества в виде частиц таких размеров, свойства которых во многом определяются законами квантовой физики, открывают широкие перспективы в целенаправленном получении материалов с новыми свойствами, такими как уникальная механическая прочность, особые спектральные, электрические, магнитные, химические, биологические характеристики.

Примерно 15 лет назад диатомовые водоросли привлекли внимание химиков, специализирующихся в области нанотехнологии. Помимо микроскопических размеров (рисунок 2), уникальным свойством диатомовых водорослей оказалось размножаться необычайно высокими темпами, и их разнообразие форм, и наличие крупных месторождений диатомита. Правда, наибольшее значение придается искусственно получаемым, «стандартизованным» материалам с кремнеземными структурами строго определенной формы. Они могли бы использоваться как уникальные фильтры, катализаторы и сорбенты с заданным размером пор, микрокапсулы для лекарств, упрочняющие наполнители композитов, дифракционные решетки оптических датчиков и др. Еще более захватывающие возможности открывает создание структур, повторяющих трехмерный кремнеземный скелет, но имеющих иной химический состав. Задача их создания к простым не относится: ведь кремнезем нерастворим в обычных минеральных кислотах, кроме фтористоводородной, и устойчив ко многим химическим реагентам. Недаром стеклянная посуда (а основа стекла – кремнезем и силикаты) много веков верой и правдой служит исследователям в химических лабораториях.

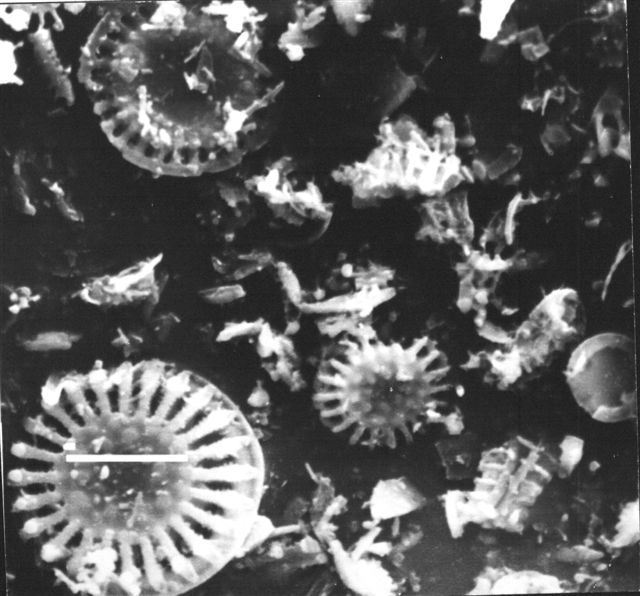


Рисунок 2 **–** панцири диатомовых водорослей. Увеличение Х2000

Для решения задачи потребовались новые, матричные методы и не самые «ходовые» реагенты, но химики-неорганики уже провели первые эксперименты в этом направлении.

Сначала SiO2удалось заменить на MgO, для этого диатомит выдерживали 4 часа в парах магния при 900°С. Реакцию можно выразить уравнением:

SiO2 (тв.) + 4Mg (г.) = 2MgO (тв.) + Mg2Si (ж.).

В оригинальной публикации указано, что силицид магния выделялся в жидком виде, что позволяло легко отделить его от основного продукта. Температура плавления Mg2Si превышает 1000 °С, так что температура синтеза, вероятно, была более 900 °С. Получать трехмерные структуры с воспроизводимой геометрией другим путем, например послойным напылением с помощью молекулярных пучков, в принципе возможно, однако уж очень сложно и дорого.

Более впечатляющим успехом явилось создание трехмерной структуры, повторяющей скелет водоросли, но состоящей из анатаза – одной из форм TiO2. Диоксид титана – уникальное вещество, обладающее свойствами фотокатализатора. Развитая поверхность диоксида титана, его микропористая структура значительно усиливают каталитическое действие. Для замены кремния на титан, была использована :

SiO2 (тв.) + TiF4 (г.) = SiF4 (г.) + TiO2 (тв.)

Успеху способствовало то, что оба тетрафторида летучи (TiF4 сублимирует при нагревании до 285 °С, а SiF4 – всего при 91 °С). Насколько полно при этом воспроизводится форма микрообразования можно увидеть на приведенной ниже фотографии (рисунок 3)

.

|  |
| --- |
|  |
| Рисунок 3 – Созданная из анатаза TiO2 структура (а),повторяющая скелет водоросли (б) |

**5. ПРИЗВОДСТВО ДИАТОМИТОВЫХ ИЗДЕЛИЙ**

Для применения диатомовых водорослей в нанотехнологиях необходимо провести еще много исследований и опытов.

А на сегодняшний день диатомит широко используется как сырьё для жидкого стекла, глазури, теплоизоляционного кирпича и др.; в качестве строительных тепло- и звукоизоляционных материалов, добавок к некоторым типам цемента; полировального материала (в составе паст) для металлов, мраморов и т.д.; как инсектицид, вызывающий гибель вредителей и т. д.; в качестве носителя катализаторов, в качестве наполнителя в чистящих и абсорбирующих средствах, удобрениях; и пенодиатомитовая крошка; для производства товарного бетона, строительных растворов и сухих строительных смесей различного назначения; являются природными активными минеральными добавками (АМД).

Рассмотрим получение пенодиатомитовыех изделий. Пример: кирпич пенодиатомитовый теплоизоляционный. Предназначен для тепловой изоляции сооружений, промышленного оборудования (электролизных ванн, плавильных печей, котлов, трубопроводов и т.п.) при температуре изолируемой поверхности до 900 0С. Кирпич относится к группе негорючих материалов и может быть использован для противопожарной защиты стальных, железобетонных и деревянных конструкций, а также в жилищном и гражданском строительстве. Кирпич пенодиатомитовый применяется в строительстве в качестве утеплителя на кровле, используется при возведении кирпичных перегородок и межквартирных ненесущих стен.

**5.1 Диатомитовые изделия, получаемые способом пенообразования**

К эффективным высокотемпературным теплоизоляционным материалам относятся пенодиатомитовые изделия. Их производство складывается из следующих технологических операций: сушка диатомита, помол, смешивание с водой, получение шликера, приготовление устойчивой пены, смешивание шликера с пеной и получение пеномассы, формование изделий, их сушка и обжиг. Схема технологического процесса производства пенодиатомовых изделий представлена ниже (рисунок 4).

Для приготовления диатомового шликера, пены и их смешивания применяют трехкорытную мешалку. Шликер из молотого диатомита приготовляют в одном из двух верхних корыт. В шликере содержится 55–60% воды. Продолжительность перемешивания составляет 10–15 мин. В корыто сначала вливают воду, а потом при работающей мешалке одновременно подают воду и диатомит. Во втором верхнем приготовляют пену. В это корыто заливают клееканифольную эмульсию или экстракт мыльного корня. Пену взбивают 7–8 мин. В третьем (нижнем) корыте смешивают пену со шликером, в результате чего получают пеномассу. Соотношение между количеством пены и шликера устанавливают в зависимости от объемного веса изготовляемых изделий. Шликер и пену смешивают в течение 4–5 мин. Для изделий с меньшим объемным весом следует брать большее количество пены.

Пена, как правило, должна быть стойкой, что необходимо для сохранения ячеистой структуры изделий до обжига, и иметь мелкие пузырьки, по возможности одинаковых размеров. При соблюдении этих условий пенодиатомитовые изделия приобретут мелкую равномерную пористость и могут быть использованы для теплоизоляции поверхностей, нагретых до высокой температуры.

Изделия формуют разливкой пеномассы в металлические формы, находящиеся на формовочной машине. Во избежание прилипания пеномассы к стенкам формы последние смазывают отработанным машинным маслом, раствором парафина в керосине или нефтью. В размерах форм необходимо учитывать значительную величину воздушной и огневой усадки.

Пенодиатомитовые изделия сушат в туннельных и камерных сушилках. Изделия подсушивают в формах, так что испарение влаги происходит только с той плоскости изделия, которая не закрыта формой. Для уменьшения усадки изделий и ускорения их сушки в пенодиатомовую массу вводят древесные опилки (отощающая добавка). После того как пенодиатомовые изделия приобретут необходимую прочность и твердость, их вынимают из формы. Влажность изделий составляет при этом 15–20%.

Диатомит

Раствор пенообразователя

Помол и сушка (мельница-сушилка)

Приготовление пенодиатомовой массы (трехбарабанная пенобетономешалка)

Формование изделий (разливочная машина)

Сушка (туннельная сушилка)

Обжиг (туннельная печь)

Оправка изделий (циркульная пила)

Упаковка изделий (упаковочные столы)

Склад готовой продукции

Рисунок 4 – Схема технологического процесса производства пенодиатомовых изделий

Обжигают пенодиатомитовые изделия в туннельных печках при такой же температуре, что и диатомовые изделия с выгорающими добавками, то есть при 850–900°С, но продолжительность обжига пенодиатомовых изделий больше – до 50 час. При обжиге пенодиатомовых изделий в отличии от обжига изделий с выгорающими добавками затрвчивается топливо. Расход условного топлива при этом достигает 70 кг на 1000 шт. пенодиатомового кирпича нормального размера. Вследствие малой прочности пенодиатомовых изделий высота их садки в печи должна быть меньше, чем изделий с выгорающими добавками. Пенодиатомовые изделия в результате значительной усадки их при сушке и обжиге приобретают неправильную форму и неточные размеры. Поэтому обычно эти изделия подвергаются опиловке.

Пенодиатомовые изделия обладают некоторыми преимуществами перед диатомовыми изделиями с выгорающими добавками: они имеют меньший объемный вес, более низкий коэффициент теплопроводности, меньшую газопроницаемость (их поры закрыты), большую механическую прочность. Но поскольку производство пенодиатомовых изделий значительно сложнее, чем изделий с выгорающими добавками, то производство пенодиатомовых изделий представляется целесообразным только в тех районах, где нет местных выгорающих добавок.

**5.2 Диатомитовые изделия, получаемые способом выгорающих добавок**

Производство диатомитовых изделий способом выгорающих добавок осуществляется следующим образом. Предварительно подсушенный диатомит измельчают и смешивают с органическими дисперсными добавками (чаще всего с древесными опилками), смесь увлажняют и из полученной массы экструзионным способом формуют изделия, которые затем обжигают. При обжиге органические добавки выгорают и образуют поры, а частицы диатомита спекаются и изделия приобретают заданную прочность.

Опилки и диатомит – высокопористые материалы. Поэтому массы, приготовленные из них, способны удерживать большое количество воды, обладая при этом высокой пластической прочностью, необходимой для сохранения формы сырцом после формирования экструзионным способом. Например, на ленточном процессе можно получить из кирпичных глин сырец с влажностью 22–25%, а из опилочно-диатомитовых масс 60–80% (по массе). Рассмотрим теперь главные технологические переделы производства диатомитовых изделий.

**Подготовка сырья**. Диатомит, поступающий с карьера, предварительно дробят и удаляют каменистые включения. Затем высушивают до влажности 5–10% (карьерная влажность диатомита может достигать 60% и более) и измельчают, проведение совмещенных сушки и помола в шахтной мельнице предпочтительней, чем сушка в сушильном барабане с последующим помолом в вальцах тонкого помола. В этом случае процессы сушки и помола заметно интенсифицируются, сокращаются затраты топлива и электроэнергии, а получаемый диатомит характеризуется более однородной влажностью. Опилки просеивают через сито не более 10 мм.

Приготовление опилочно-диатомитовой массы и формование изделий**.** Опилочно-диатомитовую массу готовят путем последовательного применения двух операций: сухого смешивания и смешивания с увлажнением.

Для получения диатомитовых изделий с плотностью 500–700 кг/м3 содержание опилок должно составлять соответственно 35–25% (по массе).

Величина формовочной влажности зависит от исходного сырья: вида кремнеземистого компонента, его естественной пористости, степени измельчения, а также от крупности опилок и древесной породы.

Опилочно-диатомитовые массы обычно имеют формовочную влажность в пределах 60–65%, а при использовании трепелов – 40–42%. Формуют изделия пластическим способом, чаще всего на ленточных прессах с мундштуками нужной конфигурации.

Сушка и обжиг изделий.Сушка сырца из опилочно-диатомитовых масс осуществляется по более жесткому режиму, чем глиняного кирпича. Содержание в формовочной массе значительного количества древесных опилок существенно меняет ее сушильные свойства. Во-первых, они увеличивают влагопроводность массы и уменьшают градиент влажности по сечению изделий. Все это способствует интенсификации сушки сырца. Наиболее широко для сушки диатомитовых изделий используют противоточные туннельные сушилки; общая продолжительность сушки сырца не превышает 12 ч.

Диатомит Древесные опилки

Дробление (камневыделительные вальцы) Просеивание (грохот)

Сушка (сушильный барабан)

Помол (вальцы тонкого помола)

Сухое смешивание (двухвальный противоточный смеситель)

Увлажнение и смешивание (смеситель-увлажнитель) Вода

Формование (ленточный пресс)

Сушка (туннельная сушилка)

Обжиг (туннельная печь)

Оправка изделий (циркульная пила)

Склад готовой продукции

Рисунок 5 – Схема технологического процесса производства диатомовых изделий с выгорающими добавками

Сравнительно короткий режим сушки сырца и возможность применения высоких температур в конце процесса позволяют осуществить сушку непосредственно в туннельных обжиговых печах. Такой прием исключает перегрузку с сушильных вагонеток на обжиговые и сокращает производственный цикл. Обжиг изделий проводят до спекания диатомитового сырья и образования керамического черепка. Особенность обжига изделий из опилочно-диатомитовых масс – выжигание выгорающей добавки. Поэтому обжиг на первой стадии должен осуществляться в окислительной среде. Высокое содержание выгорающих добавок в керамических массах затрудняет возможность проведения регулируемого обжига.

Химически чистый диатомит, состоящий только из аморфного гидрата кремнезема, представляет собой тугоплавкий материал с температурой плавления около 1700 ºС. однако диатомиты и трепелы всегда загрязнены более легкоплавкими глинистыми и другими примесями, и поэтому спекание происходит при температуре 800–900 ºС. равномерное распределение опилок в массе позволяет интенсифицировать процесс обжига, продолжительность которого не превышает 16–20 ч в зависимости от размеров обжигаемых изделий.

**5.3 Получения жидкого стекла с применением диатомита**

Жидкое стекло является эффективным и экологически безопасным ингредиентом в производстве СМ. Эффективным и перспективным методом получения жидкого стекла, является растворение кремнеземсодержащего материала в едких щелочах. Используются горные породы на основе аморфного диоксида кремния: диатомит.

Характерной особенностью диатомитов является микропористая структура частиц-панцирей диатомовых водорослей составляющих горную породу (рисунок 6), что значительно увеличивает внутреннюю поверхность материала и, соответственно, реакционную поверхность. Диатомит содержат до 70–98 % растворимого кремнезема, обладает большой пористостью, малым объемным весом, адсорбционными и теплоизоляционными свойствами.



а



б

Рисунок 6 – Скелетные остатки панцирей диатомовых водорослей: а – продольный вид, б - поперечный вид

Аморфное состояние диоксида кремния в таких горных породах предполагает более интенсивное, по сравнению с кристаллическим диоксидом кремния, взаимодействие с гидроксидом натрия.

Химический состав панцирей диатомовых водорослей, мас.%:

SiO2 – 82-98%; MgO – 0,5-2%;

Al2O3 – 1-5%; CaO – 0,1-0,5%;

FeO – 1-2%; P2O5 – 0-1%;

Минералогические фазы могут быть представлены: аморфный кремнезем – опал, кварц – низкотемпературная модификация кварца (β-кварц), пш – полевой шпат, нонтронит (глинистое анизотропное вещество), гидрослюда и др.

**Низкотемпературный синтез жидкого стекла**

Получение жидкого стекла осуществлено методом прямого низкотемпературного синтеза. Этот метод основан на способности различных форм кремнезема, в том числе низкотемпературного кварца и аморфного кремнезема, растворяться в щелочном растворе.

Синтез жидкого стекла на основе горных пород, содержащих аморфный диоксид кремния.

На основе горных пород, синтез жидкого стекла произведен при соотношении диоксида кремния и гидроксида натрия обеспечивающих модуль 2.8–3.0. Синтез осуществлялся в шаровой мельнице периодического действия. Для получения жидкого стекла на основе диатомита, осуществляется механохимическая обработка исходной смеси.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что с увеличением продолжительности механохимического взаимодействия уменьшается содержание исходных кристаллических фаз и возрастает содержание аморфной фазы. На основе получен упрощенный вариант синтеза жидкого стекла, так как этот диатомита более активен.

Жидкое стекло, синтезированное на основе обожженного диатомита, прозрачное, бесцветное. В результате гидротермальной обработки сырьевой смеси с использованием диатомита синтезировано жидкое стекло с модулем 2.7.

**Технология синтеза жидкого стекла**

Технологии получения жидкого стекла методом прямого низкотемпературного синтеза компонент (кварцевый песок) транспортируют, сушат и складируют в приемные устройства. Далее кремнеземистый компонент предварительно подвержены дроблению в щековой дробилке до получения зерен размером не более 4 мм, далее через весовой дозатор подают в шаровой мельницу для помола до удельной поверхности 700–800 м2/кг. Едкий натр растворяют при подаче воды или водяного пара. Подача воды (пара) происходит до получения необходимой плотности щелочного раствора – 1450±10 кг/м3. Подготовленные компоненты смешивают в количествах необходимых для получения заданного модуля и расчетной плотности, подают в шаровую мельницу периодического действия, а затем в автоклав. Преимуществом предлагаемой технологии синтеза жидкого стекла является возможность вторичного использования промышленных кремнеземсодержащих отходов, таких как отходы литейных форм.

Жидкое стекло, синтезированное таким образом, может быть использовано для производства литейных форм, т. о. осуществляется организация безотходных технологий. В этом случае необходимость тонкого предварительного измельчения отходов исключается. Важным отличием использования в качестве кремнеземсодержащего компонента его аморфных форм (диатомит), является исключение из технологической цепочки процесса автоклавирования. Это стало возможным за счет более высокой реакционной способности аморфного диоксида кремния, в сравнении с кристаллическим.

**5.4 Крошка диатомитовая обожженная (ТУ 5761-003-25310144-99)**

Крошка является продуктом измельчения на дробильных установках и сортировки отходов производства пенодиатомитового кирпича и других пенодиатомитовых изделии или из боя. Настоящие технические условия (ТУ) распространяются на крошку пенодиатомитовую обожженную (далее – крошку), предназначенную для использования в качестве заполнителя при изготовлении жаростойких и легких бетонов, в качестве засыпки для тепловой изоляции гражданских и промышленных сооружений, тепловых печей и технологического оборудования при температуре до 900°С, и для других целей. Крошка является нетоксичным и радиационно-безопасным материалом

Технические требования

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Наименование показателя | Марка А (порошок) | Марка Б | Марка В |
| Насыпная плотность в состоянии естественной влажности, кг/м 3 , не более | 400 | 375 | 350 |
| Теплопроводность, Вт/(м\*К) (ккал/мч° С), не более при температуре (25 ±3)° С (300 ±5)° С | 0,111 (0,095) 0,175 (0,151) | 0,105 (0,090) 0,167 (0,144) | 0,100 (0,086) 0,160 (0,137) |
| Влажность, % по массе, не более | 5 | 5 | 5 |
| Содержание зерен крупнее 20 мм, % по массе, не более | 0,2 | 2,0 | 20,0 |

**5.5 Применения активированного диатомита в сухих строительных смесях**

Диадомиты являются природными активными минеральными добавками (АМД) осадочного происхождения. Обладают высокой пористостью и являются хорошими инсектицидами. Эти свойства диатомитов широко используют при производстве товарного бетона, строительных растворов и сухих строительных смесей различного назначения.

Действие диадомитов, как активных минеральных добавок, основано на способности, содержащегося в них аморфного кремнезема, связывать известь в низкоосновные гидросиликаты кальция по схеме:

SiO2 + Ca(OH) + n(H2O) = (B) CaO SiO2 H2O

Известно, что способность связывать гидроксид кальция в присутствии воды при обычных температурах обусловлена содержанием в диатомитах веществ в химически активной форме, поэтому характер и интенсивность взаимодействия с известью различны в зависимости от количества аморфного SiO2, содержание которого в диатомитах может колебаться от 40% до 100% к общему количеству SiO2. В основном это определяется условиями и водной средой обитания диатомей, в которых происходило формирование их панциря.

Для оценки эффективности применения активированного диатомита были проведены сравнительные исследования строительно-технологических характеристик сухих строительных смесей с различными природными и техногенными АМД.

Использование АМД в составах сухих строительных смесей способствует формированию плотной структуры материала, благодаря чему наряду с повышением прочностных характеристик снижается проницаемость, повышается морозостойкость, стойкость к истиранию и эрозии, а также устойчивость материала к различным видам коррозии, что в конечном итоге определяет его высокую долговечность.

При определении активности различных минеральных добавок использовался метод, основанный на способности поглощения добавками извести из известкового раствора в течение 30 суток. Поглощение извести активированным диатомитом через 30 суток до 4 раз превышает аналогичный показатель природных АМД и на 60% выше активности микрокремнезема. Наряду с высоким показателем активности в возрасте 30 суток для активированного диатомита наблюдалось интенсивное поглощение извести в первые 3 суток.

Дальнейшие испытания проводились для составов cуxиx строительных смесей с различными АМД при замещении ими ПЦ в количестве 5,10,15%. Для снижения водопотребности в состав ССС вводиться суперпластификаторы различного типа.

Совместное использование СП и АДМ положительно влияет на прочность затвердевшего раствора в возрасте 28 суток. Однако в ранние сроки интенсивный набор прочности наблюдается только при использовании активного диатомита.

Наиболее эффективным является применение активированных диатомитов в количестве 3–10% от массы цемента, при дальнейшем увеличении дозировки эффективность применения активированных диатомитов начинает снижаться. Для сравнения, максимальная эффективность применения микрокремнезема и природного диатомита находится в пределах 10–15% от массы цемента, а для природных АМД вулканического происхождения, этот предел может увеличиваться до 20%.

При оптимальной дозировке активированных диатомитов, используемых в сочетании с суперпластификаторами, благодаря их полифункциональному действию возможно получение составов сухих строительных смесей с высокими прочностными характеристиками, низкими усадочными деформациями, высокой морозостойкостью и стойкостью к различным видам коррозии.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Нанотехнология в отличие от обычной технологии исповедует принцип «от меньшего – к большему», использует сборку изделий, приборов и устройств из малых деталей. Сейчас стоит задача – для нужд нанотехнологии классифицировать диатомовые водоросли по размерам и форме отдельных частей их скелетов: по геометрии пор, створок, ребер, рогов, шипов, шипиков, щетинок, сплошных и полых колючек, трубковидных выростов и пр. Биологам необходимо провести исследования специфических белков и генов, «задающих» ту или иную форму кремнеземного скелета, чтобы в результате получать нужные для техники формы (уже известен белок, называемый стаффином, который управляет синтезом микроскопических структур из растворенных в воде кремнекислот). Надо изолировать гены некоторых водорослей, чтобы решить ту же задачу: управлять биосинтезом.

Форму скелетов можно менять, вводя те или иные растворимые соли в искусственную среду обитания водорослей. В принципе возможно «научить» отдельные еще живые водоросли находить определенные места на какой-либо подложке и закрепляться на ней, т.е. подойти к процессу самосборки нужных функциональных структур. Предстоит проделать большой объем исследований, прежде чем диатомовые водоросли действительно станут «работать» на людей.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Гончаров Ю.И., Лесовик В.С. Минералогия и петрография сырья для производства строительных материалов и технической керамики. – Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2001. – 181с.
2. Добровольский В.В. Геология. – М.: Гуманит. издат. центр ВЛАДОС, 2003. – 320с.: ил.
3. Пустовгар А.П. Эффективность применения активированных диатомитов в сухих строительных смесях. Ж., Строительные материалы, октябрь 2006 г.
4. www.articlef.php.htm
5. Минько Н.И., Строкова В.В., Жерновский И.В., Нарцев В.М. Методы получения и свойства нанообьектов. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2007. – 148с.